

Användning av extraktionstester för undersökning av metaller i förorenad jord

JOHAN NORDBÄCK (SGI)
MARGARETA WAHLSTRÖM (VTT)
DORTHE LAERKE JENSEN (DHI)



STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT
SWEDISH GEOTECHNICAL INSTITUTE

Varia **545**

**Användning av extraktionstester för
undersökning av metaller i förorenad jord**

JOHAN NORDBÄCK (SGI)
MARGARETA WAHLSTRÖM (VTT)
DORTHE LAERKE JENSEN (DHI)

Varia	Statens geotekniska institut (SGI) 581 93 Linköping
Beställning	SGI Litteraturtjänsten 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--04/545--SE
Projektnummer SGI	10676
Dnr SGI	1-0009-0650
©	Statens geotekniska institut

FÖRORD

Denna rapport har framställts inom Nordtest projekt 1541-01 ”Användning av extraktionsmetoder för undersökning av förorenad jord” som genomförts av SGI i Sverige, VTT i Finland och DHI i Danmark. Författarna är Johan Nordbäck (SGI), Margareta Wahlström (VTT) och Dorthe Lærke Jensen (DHI). Syftet med projektet var att framställa en översikt över de extraktionstester som används för metaller i förorenad jord idag och ge en bild av hur de kan användas för riskbedömning och efterbehandling av förorenad jord. Rapporten riktar sig till myndighetspersoner, konsulter och entreprenörer verksamma inom det miljötekniska området.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Förord	3
1 Inledning	6
2 Metaller i yt- och grundvatten	9
2.1 Komplexbildning	9
2.2 Sorption	10
2.2.1 Relativ mobilitet	11
2.3 Utfällning	12
3 Metaller biontillgänglighet	14
3.1 Spridningsvägar	15
3.2 Upptag i växter	16
4 Extraktion av metaller från jord	17
4.1 Lakteter	17
4.1.1 Lakteter utvecklade för avfall	17
4.2 Extraktionstester	18
4.2.1 Enstegsextraktion	18
4.2.2 Flerstegsextraktion	21
4.3 Extraktionstesternas användbarhet vid riskbedömning av förorenad jord	23
4.3.1 Riskbedömning med avseende på exponeringsvägar	23
4.3.2 Riskbedömning med avseende på miljöförändringar	24
4.4 Standardisering av extraktionsmetoder	25
5 Geokemiska specieringsmodeller	27
5.1 Specieringsmodeller	27
6 Tolkningsmodeller	29
6.1 Acceptanskriterier för skydd av grundvattenresurser	29
6.2 Modell som beskriver sambanden mellan ämnesutlakning och påverkan på grundvattenkvalitet	30
7 Val av metoder och utvecklingsbehov	33
7.1 Metodval	33
7.1.1 Experimentella metoder	33
7.2 Utvecklingsbehov	34
8 Referenser	36
Appendix A. Sammandrag av egenskaper hos vissa typiska skadliga metaller.	41
Appendix B. Lakteter	43

1 INLEDNING

Identifiering och efterbehandling av förorenad jord är ett växande arbetsområde. Inventering av förorenade markområden pågår idag över hela Norden och redan idag är tiotusentals potentiella efterbehandlingsområden identifierade i Sverige, Finland, Norge och Danmark. Vid inventering av dessa markområden krävs det metoder för att kunna bedöma riskerna för hälsa och miljö i både kort och långt perspektiv. I Sverige har Naturvårdsverket publicerat modeller för hur inventeringen skall utföras och även generella riktvärden för totalhalten av olika föroreningar (Naturvårdsverket, 1999). Dessa riktvärden är baserade på kända fakta vad gäller human- och ekotoxiska effekter från olika organiska och oorganiska ämnen. Sådana totalhaltsjämförelser har till syfte att påvisa områden med förhöjda halter. En riskvärdering av föroreningen kräver dock mer fakta än så, framförallt med avseende på tillgängligheten eller den potentiella mobiliteten hos ämnet ifråga.

Oorganiska föroreningar omfattar bl.a. *tungmetaller*, *spårmetaller* eller *spårelement*. Spårmetaller är essentiella för människan men kan i förhöjda halter vara akut toxiska för alla levande organismer. Förekomsten av bly (Pb), kvicksilver (Hg), zink (Zn), nickel (Ni), kadmium (Cd), koppar (Cu), krom (Cr) och arsenik (As) är därför av centralt intresse vid bedömning av hälsorisker i samband med undersökningar av förorenad jord. Tillgängligheten av dessa ämnen är avgörande för riskvärderingen. Dessa grundämnen kan dock existera i olika kemiska former med varierande bindningstyper, vilket påverkar deras potentiella mobilitet och hälsorisk.

I en naturlig mineraljord som inte påverkats av föroreningar förekommer spårmetallerna främst i form av metallkomplex med stort kovalent inslag och de har därför en låg mobilitet. Ur ett ekotoxikologiskt perspektiv kan vi då se att de huvudsakliga exponeringsvägarna via vatten och växtlighet är begränsade av metallernas låga löslighet och mobilitet. Metallernas tillgänglighet kontrolleras av naturliga lakningsprocesser och mikrobiell aktivitet. Om vi till denna opåverkade jord tillför någon eller några av spårmetallerna i en anrikad fas, t.ex. genom tillförsel av lakvatten från gruvavfall, har vi då en mer komplex matris. Nya typer av metallkomplex tillförs och bildas i jorden, i regel med ett mindre inslag av kovalens. Gruvverksamhet är ett exempel, men tungmetaller och spårämnen förekommer också inom många andra industrier. Ytbehandling av metaller med elektrokemiska metoder såsom galvanisering samt färg- och lackindustrier använder stora mängder av anrikade spårämnen och tungmetaller liksom träimpregneringsanläggningar. En översikt över några vanliga exempel på industrier som förknippas med denna typ av föroreningar visas i Tabell 1.

Tabell 1. Exempel på verksamhet med risk för metallförorening i mark.

Verksamhet	Typisk förorening
Skrotningsanläggning	Cd, Cu, Pb, Sn, Se och Sb
Färg- och lackindustri	As, Cr, Cu, Cd, Pb och Zn
Asfaltfabriker	Pb, Ni, Hg m.fl.
Träimpregnering	Cr, Cu och As
Metallisk ytbearbetning	Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Ag, och Ni
Metallgjuterier	Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn och Mo
Gruvindustri	Cd, Pb, Zn m.fl.
Skjutbanor	Pb, Sb, Sn

Med en analys av totalhalten av respektive grundämne kan vi konstatera en nivåskillnad mellan förorenad och oförorenad jord men det är inte ett tillräckligt underlag för att bedöma den eventuella hälsorisk som den förorenade jorden utgör. För att bedöma denna risk krävs det som sagt ytterligare information, främst om hur stor andel av respektive metall som är tillgänglig för växter, vilken metallkoncentration som finns i porvattnet, med vilken hastighet migrationen till yt- och grundvatten sker och vilken långsiktig potential för urlakning av spårelement som finns.

Trots detta används fortfarande totalhalter som rikt- och gränsvärden av myndigheter i Sverige och Finland, medan man i Danmark använder en kombination av totalinnehåll och batchtester (lakteter). Det finns ingen entydigt vedertagen definition på extraktionstester och lakteter. Här har vi valt att definiera lakteter som extraktion med avjoniserat vatten. Om extraktionslösning är något annat än vatten kallar vi det extraktionstest. Vilken typ av kunskap önskar man då att extraktionstester jämfört med lakteter kan tillföra? Några av frågeställningarna som skulle kunna klargöras är följande:

- Vilka halter som kan förväntas i porvatten från jorden på sikt
- Vilken potential för utlakning jorden har
- Hur yttre och inre faktorer kommer att påverka kommande utlakning och i vilken grad det påverkar valet av efterbehandling eller deponeringsmetod
- Lakbarheten hos de olika spårämnena
- Information om metallernas biotillgänglighet

Om det går att besvara de ovan nämnda frågeställningarna med tolkningar och beräkningar baserade på resultat från extraktionstester så kan det vara till stor nytta för myndigheter som övervakar saneringsprojekt och för de konsulter som skall undersöka och ge utlåtanden om förorenad jord.

2 METALLER I YT- OCH GRUNDVATTEN

I denna rapport om användning av extraktionstester för undersökning av förorenad jord har vi valt att fokusera på spårmetallerna arsenik, (As), kadmium (Cd), koppar (Cu), krom (Cr), nickel (Ni), bly (Pb) och zink (Zn). Dessa metaller är valda därför att de är vanligt förekommande i förorenade jordar med anknytning till metallindustrier (se tabell 1). Flera av de valda metallerna är toxiska i låga koncentrationer vilket gör dem intressanta i samband med riskvärdering av förorenad jord och den potentiella föroreningen av yt- och grundvatten som kan orsakas därav. Koncentrationsnivåerna för spårmetaller i förorenad jord varierar stort. I Appendix A ges exempel på koncentrationsnivåer för de olika metallerna.

De styrande processerna med hänsyn till metallkoncentrationen i vattenmiljöer är primärt upplösning, komplexbildning, sorption och utfällning. Utöver de nämnda processerna styrs koncentrationen av krom och arsenik också av redoxprocesser. I detta kapitel kommer processerna komplexbildning, sorption och utfällning att beskrivas.

2.1 Komplexbildning

Komplexbildningsprocesser kan beskrivas generellt med följande reaktion:



- Me^{i+} är en generell förkortning för fria metalljoner
- L^{j-} är en generell förkortning för *ligander* eller *komplexbildare*

Vid jämvikt kan lagen om massverkan användas och en stabilitetskonstant kan beräknas för reaktionen med följande uttryck:

$$K_c = \frac{\{\text{MeL}^{i-j}\}}{\{\text{Me}^{i+}\} \cdot \{\text{L}^{j-}\}} \quad (2.2)$$

- K_c är stabilitetskonstanten för komplexet
- $\{ \}$ anger aktivitet av respektive jon/komplex

För bildandet av komplex med spårelement i vattenfas är såväl organiska som oorganiska ligander av stor betydelse.

De oorganiska liganderna med störst betydelse i vattenfasen är klorid, karbonat, sulfat, nitrat, ammoniak och hydroxid. De oorganiska liganderna är väldefinierade,

relativt lätta att kvantifiera och förekommer vanligen i betydligt högre koncentrationer jämfört med spårelementen. Ligandernas betydelse för fördelningen av metaller mellan enskilda species varierar mycket, men kan för de oorganiska liganderna bestämmas förhållandevis noggrant. Stabilitetskonstanter finns samlad i uppslagsverk (bla. Smith och Martell, 1981; Sillén och Martell, 1964) och databaser (bla. Petit och Powell, 1997) med nöjaktig precision.

Mängden av organiska ligander beror på den aktuella jordtypen och föroreningens art. Organiska ligander bildar komplex med metalljoner i stor utsträckning, vilket innebär att koncentrationen och sammansättningen av jordens organiska innehåll är en viktig faktor vid bedömning av komplexbildningens omfattning. Jordens organiska del består vanligen av humusmaterial med ett komplext och heterogent ämnesinnehåll. I motsats till oorganiska ligander är det därför svårt att kvantifiera det organiska innehållet och därmed försvåras bedömningen av det organiska materialets betydelse för fördelningen av metaller mellan olika species i vattenfasen. Det finns dock konditionella stabilitetskonstanter som gäller under vissa givna betingelser och dessa konstanter kan vara användbara vid överslagsberäkningar (bl.a. Christensen et al., 1998; Christensen et al., 1996).

2.2 Sorption

Positivt laddade metalljoner har en hög affinitet för sorption till negativt laddade ytor på partiklar som lermineraler, organiskt material, och mineraler som oxider och karbonater. Sorption är därför en viktig process för fördelningen av metaller mellan vattenfas och fast fas (Alloway, 1990; Christensen, 1989; McCarthy och Zachara, 1989). Sorption är ingen väldefinierad process utan används här som ett samlingsbegrepp för alla de olika processer som påverkar bindning av joner till fasta ytor, t.ex. jonbytesreaktioner, adsorption och absorption.

Sorption äger rum vid alla koncentrationsnivåer av metaller och kan bl.a. bestämmas utifrån en linjär isoterm, som kan beskrivas med fördelningskoefficienten K_d (Kjeldsen og Christensen, 1996). K_d definieras som förhållandet mellan koncentrationen av metall sorberad till en fast fas och aktiviteten av metall i vattenfasen:

$$K_d = \frac{[Me]_{\text{fast fas}}}{\{Me\}_{\text{vattenfas}}} \quad (2.3)$$

Vid användandet av K_d antas ett linjärt samband mellan metall i löst och fast fas. Detta gäller vanligen i det låga koncentrationsområde som är typiskt för spårelement. Vid bestämning av K_d är det viktigt att den aktuella metallen inte samtidigt deltar i någon utfällningsreaktion. Utfälld metall blir nämligen betraktad som sorberad i detta fall vilket medför att resultatet feltolkas. Fördelningskoefficienter för spårelement i

jord ligger vid svagt sura till svagt basiska pH-värden vanligen i intervallet 30 till 1000 l/kg.

Generellt kan man säga att det endast är partiklar med hög specifik yta som har någon nämnvärd adsorptionsförmåga. I våra jordar finns framförallt tre olika slags partikelytor med hög specifik yta, nämligen lermineral (aluminosilikater), oxidtyor och humusämnen. Sorption av metaller påverkas av faktorer som pH, metallkoncentration och specieringen av metallerna i vattenfasen. pH är den styrande parametern för fördelningen av metaller mellan jord och jordlösning och sorptionen stiger drastiskt med stigande pH. Undersökningar har visat att upptill 94% av variationerna i $\log K_d$ mellan olika jordar kan förklaras med skillnader i pH (Anderson och Christensen, 1988; Christensen et al., 2000; Christensen et al., 1996).

En annan faktor som har en betydande effekt på sorptionen av metaller är vattenfasens innehåll av andra katjoner. Ett högt innehåll av katjoner innebär en större konkurrens om jordens sorptionsplatser, d.v.s. de aktiva "sites" som katjoner kan binda till. Konkurrensen kan både vara "intern" mellan olika metallkatjoner eller mellan metallkatjoner och andra makrojoner (joner i koncentrationnivå mg/l) som kalcium och magnesium (Christensen, 1989). I förorenad jord kan höga koncentrationer av makrojoner förekomma i kombination med höga koncentrationer av metaller. Reducerad sorption till följd av konkurrens om sorptionsplatser är i de fallen en potentiell möjlighet.

Sorptionen av metaller påverkas också av komplexbildningsreaktioner, genom att sorptionsjämvikten förskjuts från den fasta fasen mot löst fas, vilket medför att den lösta metallkoncentrationen ökar.

2.2.1 Relativ mobilitet

För att kunna förutsäga hur snabbt ett ämne transporteras genom marken behöver man kunna uppskatta hur effektiv sorptionen är eftersom sorption ofta är den viktigaste processen som styr ämnets uppehållstid. Uppehållstiden av metaller i jorden kan beräknas med fördelningskoefficienten K_d , och metallens mobilitet. Metallens mobilitet, uttryckt som den relativa vandringshastigheten i omättad jord, kan beräknas som en funktion av K_d , se ekvation 2.4 (Kjeldsen och Christensen, 1996):

$$\frac{v_s}{v_{p,u}} = \left(1 + \left(\frac{\rho_b}{\epsilon_w} \right) \cdot K_d \right)^{-1} \quad (2.4)$$

där v_s vattnets vandringshastighet (m/år), $v_{p,u}$ är porhastigheten under omättade förhållanden (m/år), ρ_b är volymvikten för den torra jorden (kg/l), ϵ_w är den

vattenfyllda porositeten under omättade förhållanden (1 vatten per 1 vattenmättas jord) och K_d är den linjära fördelningskoefficienten (l/kg).

Porhastigheten $v_{p,u}$ kan beräknas utifrån formel 2.5, som kan härledas från en enkel massbalans:

$$v_{p,u} = \frac{N}{\epsilon_w} \quad (2.5)$$

Där N är infiltrationen i t.ex. mm/år. Då det vidare som huvudregel gäller att $K_d \cdot \rho_b/\epsilon_w \gg 1$ fås följande förenklade uttryck för den genomsnittliga fronthastigheten v_s , i den omättade zonen:

$$v_s = N \cdot (\rho_b \cdot K_d)^{-1} \quad (2.6)$$

2.3 Utfällning

Spårelement kan fällas ut vid närvaro av passande anjoner. Utfällningsprocesser för metaller kan beskrivas med jämviktsformler för löslighetsreaktioner:



- X^{j-} är en anjon som ingår i utfällningen av ämnet Me_aX_b .

Om massverkans lag appliceras på denna reaktion fås, vid jämvikt, följande uttryck:

$$K_{so} = \{\text{Me}^{i+}\}^a \cdot \{\text{X}^{j-}\}^b \quad (2.8)$$

- K_{so} är löslighetsprodukten för ämnet Me_aX_b .

För bestämning av jämviktsläget mellan löst och fast fas kan löslighetsindex, SI, användas (SI: solubility index). Löslighetsindex beskriver förhållandet mellan jonaktivitetsprodukten och löslighetsprodukten av ett givet ämne, där jonaktivitetsprodukten är produkten av de enskilda jonernas aktivitet vid en viss tidpunkt, medan löslighetsprodukten är produkten av de enskilda jonernas aktivitet vid jämvikt med den fasta fasen. Löslighetsindex SI ges då följande uttryck:

$$\text{SI} = \log\left(\frac{\{\text{Me}^{i+}\}^a \cdot \{\text{X}^{j-}\}^b}{K_{so}}\right) \quad (2.9)$$

Vid jämvikt är således $\text{SI} = 0$. En lösning som är undermättad i förhållande till den fasta fasen har ett negativt SI medan ett positivt SI innebär en övermättad lösning.

Utfällning av spårelement kan ske vid förändring av redox- förhållanden och vid förändring av den kemiska sammansättningen av vattefasen. Utfällning kan således

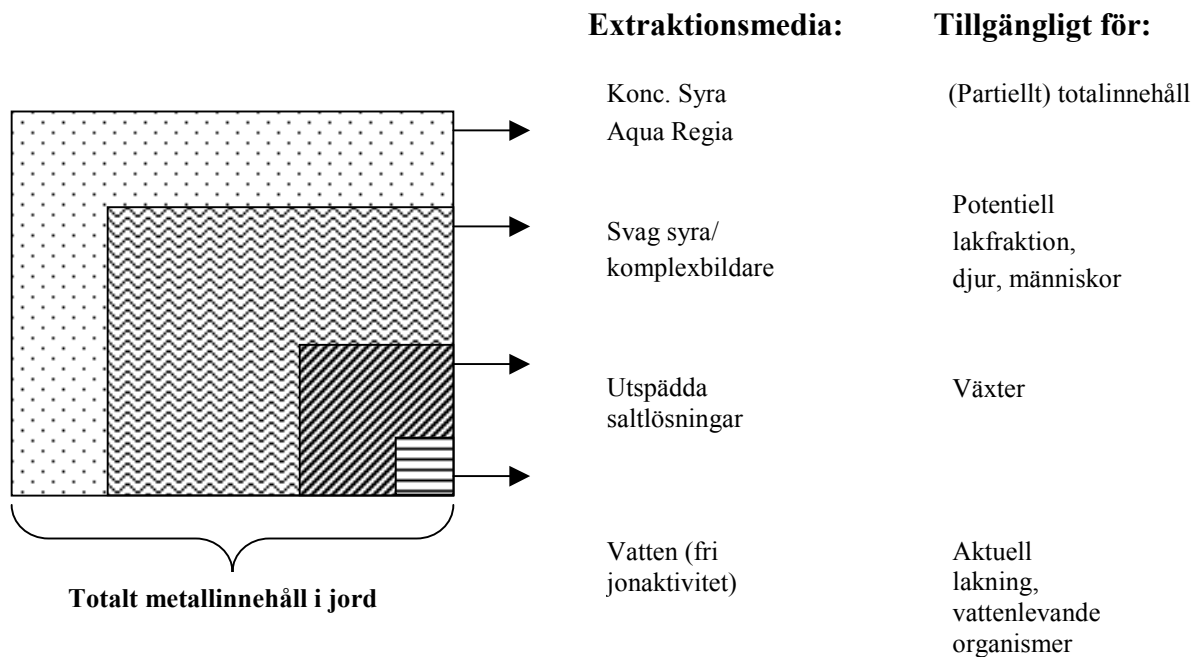
ske i samband med migration av spårelementen. Metallerna faller vanligen ut som karbonater, fosfater, hydroxider eller sulfider. Under reducerande förhållanden kan metallerna Cd, Cu, Ni, Pb och Zn fällas ut som sulfider redan vid låga sulfidkoncentrationer och lösligheten för dessa metaller är vid jämvikt med metallsulfiden mycket låg, vanligen under detektionsgränsen för tillgängliga analysmetoder. Andra potentiella utfällningar är karbonater (för Cd), klorpyromorfit ($(\text{PO}_4)_3\text{Cl}^{10-}$ för Pb) och hydroxider (för Cr(III)).

Löslighetsprodukter finns liksom stabilitetskonstanter i tabeller för de ämnen, både i uppslagsverk (Smith og Martell, 1981, och Sillén och Martell, 1964) och i databaser (Petit og Powell, 1997). Utfällningsreaktioner kan dock vara mycket långsamma processer, vilket gör att det kan finnas en stor osäkerhet i de angivna löslighetsprodukterna (Kjeldsen og Christensen, 1996).

3 METALLERS BIOTILLGÄNGLIGHET

Vid bedömning av de potentiella spridningsvägarna för metallföreningar i jord kommer ett flertal olika begrepp till användning. I föregående kapitel beskrevs processerna komplexbildning, mobilitet, sorption och utfällning. Sammantaget kan man konstatera att föroreningen är en del av jord- och vattenkemin där förutom jordens kemiska sammansättning även rörelser i yt- och grundvatten är av stor betydelse. *Biotillgängligheten* är ett annat begrepp. Definitionen är inte entydig men ekologer definierar biotillgänglighet som den mängd eller koncentration av ett ämne mot vilken en organism är exponerad och kan upptaga.

En enkel modell för hur det totala metallinnehållet i en jord med hjälp av extraktionstester kan kopplas till biotillgänglighet visas i Figur 3.1.

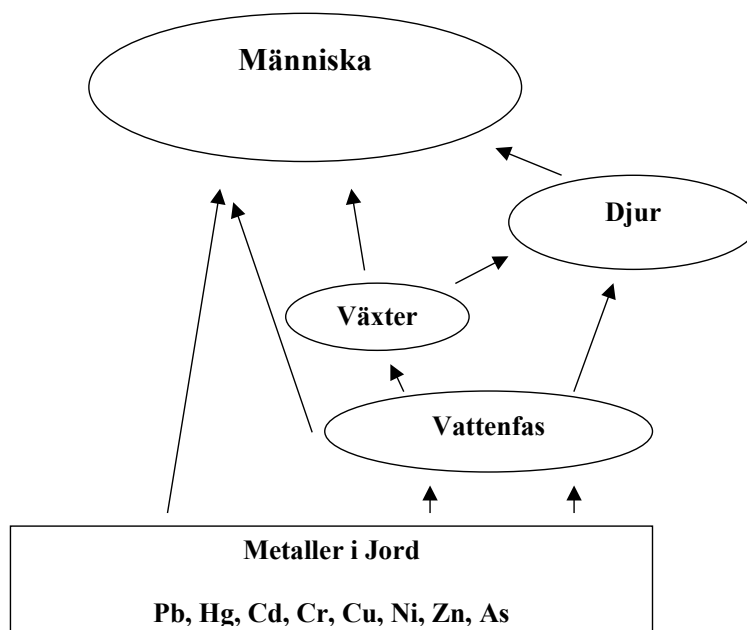


Figur 3.1. Schematisk modell över mätning av (bio)tillgänglighet med extraktionstester (källa: Harmsen et al. (2001), fritt omarbetat och översatt från icke publicerat material).

3.1 Spridningsvägar

Ackumulering av tungmetaller i näringskedjor sker genom olika spridningsvägar. Human- och ekotoxicitet omfattar giftverkan på växter, djur och människor i olika näringskedjor där spridningsvägarna kan variera (se Figur 3.2). För varje enskild spridningsväg kan vi se olika begränsande steg eller faktorer (McLaughlin et al., 2000). För direkt spridning från jord till människa via intag är det lösligheten i magsäck och tarmar som begränsar tillgängligheten. Vid hudkontakt och inandning av jorddamm eller gaser (t.ex. elementärt kvicksilver, Hg^0) styrs tillgängligheten av hudens och andningsorganens barriäregenskaper. För övriga spridningsvägar är det kombinationer av olika faktorer som tillsammans reglerar tillgängligheten. En gemensam faktor är dock lösligheten i vattenfas (se kapitel 2) och en annan viktig faktor är upptagningsförmågan hos växter. Ett sammandrag av fakta för olika metaller finns i Appendix A.

Utifrån detta kan man konstatera att ett enda universellt extraktionstest i praktiken inte kan efterlikna alla vattenkemiska processer eller täcka samtliga spridningsvägar för tungmetaller från förorenad jord till människa och miljö. Till den komplexa bilden av olika spridningsvägar skall dessutom de enskilda elementens olika förekomstformer (species) och deras egenskaper tilläggas. Vattenfasen har i regel också en rörlighet både som ytvatten och grundvatten vilket gör att större geografiska områden täcks av spridningsvägar via vatten. Förutom den direkta spridningen till människa via intag av förorenat vatten är den indirekta exponeringen via växter och djur av intresse. I stegen mellan *vatten-växter-människa*, *vatten-växter-djur-människa* och *vatten-djur-människa* sker en ackumulation i varje steg med i vissa fall mångdubbel förhöjning av halterna som följd.



Figur 3.2. Schematisk beskrivning av olika spridningsvägar för metaller från jord till växter, djur och människor.

3.2 Upptag i växter

Växter upptar spårämnen/spårmetaller från jorden via aktiv och passiv transport över rotcellernas ytmembran. Den passiva transporten sker via jonkanaler som möjliggör passage av joner mellan cellens in- och utsida. En förutsättning för transporten är därför att vatten finns tillgängligt som transportmedium. Detsamma gäller även för den aktiva transporten med den skillnaden att kanalen genom membranet regleras aktivt av cellen. Den fria jonaktiviteten av metaller i jordlösningen som står i kontakt med rotytan är därför att betrakta som proportionell mot växttillgängligheten. På senare tid har det dock framkommit ytterligare fakta som pekar på att oorganiska och organiska komplexbildare kan öka tillgängligheten för växter ytterligare (McLaughlin et al., 2000). Andra faktorer som påverkar detta upptag är den kemiska sammansättningen i jordlösningen m.a.p. närsalter, övriga salter, pH- och redoxförhållanden. För att kunna bedöma omfattningen av upptaget i växter krävs det därför en god bild av det kemiska tillståndet i jordlösningen.

4 EXTRAKTION AV METALLER FRÅN JORD

4.1 Lakteter

Metoder för utlakning av vattenlösliga ämnen ur fasta material av olika slag har utvecklats inom olika verksamhetsområden med för dem specifika frågeställningar och förutsättningar. Inom jordbruket finns t.ex. metoder för att bedöma olika jordars näringsvärde i termer av lösliga närsalter och spårämnen och för karaktärisering av avfall finns olika typer av lakteter för bestämning av t.ex. tungmetaller i lakvattnet. Många av de metoder som beskrivs i detta kapitel har sitt ursprung i just jordtestning för andra ändamål. Förorenad jord är enligt nya avfallsdirektivet för EU att betrakta som avfall då den grävs upp och därför är lakteter som utvecklats för andra typer av avfall nu aktuella även för jord. Därmed kan de också vara användbara för testning av förorenad jord i andra fall då dess tillstånd skall riskbedömas ur ett human- och ekotoxikologiskt perspektiv.

Lakteterna är vanligen utformade så att lakmediet liknar naturliga förhållanden vid nederbörd. I vissa fall används också pH-justerat vatten för att efterlikna sur nederbörd. Detta gäller oavsett om lakningen görs med skaktest eller i kolonn. Då vi modifierar lakmediet ytterligare för att starta en process eller påskynda en simulering av naturlig variation har vi övergått till vad som brukligt kallas extraktionstest. Skillnaden mellan laktest och extraktionstest är dock inte helt klar och väldefinierad.

I lakteterna är det viktigt att det uppstår ett jämviktsläge. Den behövliga kontakttiden sammanhänger med partikelstorleken. Om möjligt skall lakteter utföras på okrossat testmaterial, eftersom nedkrossning förändrar partikelytans egenskaper och proportioner. Om nedkrossning är nödvändig, skall endast den grova fraktionen krossas ner för att undvika en onödig nedmalning av den finare fraktionen.

4.1.1 Lakteter utvecklade för avfall

I tidigare Nordtest-projekt (Wahlström 1992, 1995, Wahlström *et al.*, 1994) har olika laktestmetoder för avfall diskuterats. I appendix B (Tabell 2) finns en förteckning över de metoder som har rekommenderats för avfallstestning. För ytterligare information kring metoder för avfall rekommenderas Hjelmar och Traberg (1995), samt Hjelmar & Holm (1999).

Det har under senare år också utvecklats ett flertal europeiska standardmetoder inom CEN (technical committee 292).

Avsikten med lakteter för avfall är att bedöma utlakbarheten i vatten av skadliga ämnen ur ett fast material samt också utlakningsbeteendet. Resultaten används oftast för att göra en bedömning av den risk som deponeringen av ett avfall utgör på miljön,

då ett vatten (vanligtvis regnvatten) infiltrerar avfallet och det uppkomna lakvattnet sprids kring deponin.

I avfallstesten undersöks vanligen lakbeteendet i en testmiljö där själva materialets egenskaper styr lakmiljön (t.ex. pH). I laktestningen har man tagit beslut om förenklingar i de standardiserade testprocedurerna, dels då lakbeteendet styrs av flera komplexa processer och dels av praktiska orsaker (t.ex. testtider). Inverkan av miljöförhållanden undersöks vanligen separat, t.ex. genom testning av nyckelparametrar eller genom användning av geokemiska modeller. Skilda metoder behövs också för oorganiska och organiska ämnen (t.ex. VOC).

Ett begrepp som används inom laktestning är L/S- kvot (Liquid/ Solid). Detta begrepp används för att definiera mängden lakmedia i förhållande till mängden material som lakas och en utförlig beskrivning av detta begrepp finns i appendix B, under ”Lakning som funktion av L/S”.

4.2 Extraktionstester

Extraktionstester syftar till att påverka provet kemiskt på ett visst sätt vilket gör en skillnad i förhållande till laktester. En annan skillnad mellan laktester och extraktionstester är tidsfaktorn. Vid lakning eftersträvar man att ett jämviktsläge skall infinna sig mellan fast fas och lösta metallspecies vilket gör att man använder längre tidsförlopp (timmar, dygn) för att invänta detta. Provet styr då också t.ex. pH och redox- förhållandet i prov/vattenlösningen (pH-statiska tester undantagna). Här nedan beskrivs olika extraktionstester som beskrivits i litteraturen.

4.2.1 Enstegsextraktion

De olika varianter av enstegsextraktion som förekommer i litteraturen kan grupperas utifrån karaktären på extraktionslösningarna. Syralösningar, organiska komplexbildare, buffrade och obuffrade saltlösningar är de huvudsakliga typerna. Tabell 4.1 visar några exempel på dessa.

Tabell 4.1. Vanliga extraktionslösningar i enstegsmetoder (källa: Rauret, 1998. Omarbetad version).

Grupp	Extraktionslösning	Referens
<i>Syror</i>	HCl	Novozamski et al. (1993)
	HF	Hjelmar och Holm (1999)
	HNO ₃	Novozamski et al. (1993)
	Kungsvatten (Aqua Regia)	Novozamski et al. (1993)
	Citronsyra	Bassi et al. (2000)
<i>Organiska komplexbildare</i>	EDTA	Quevauviller et al. (1996) Lo och Yang (1999) Garrabrants och Kosson (2000)
	DTPA	Quevauviller et al. (1996)
	Citronsyra	Bassi et al. (2000)
	Koldioxid/Ditiokarbamat	Yu et al. (2001)
<i>Saltlösningar, buffrade</i>	Ammoniumacetat/Ättiksyra	Ure et al. (1993)
<i>Saltlösningar, obuffrade</i>	CaCl ₂	Houba et al. (1990) Novozamski et al. (1993)
	NH ₄ NO ₃	Novozamski et al. (1993)
	NaNO ₃	Novozamski et al. (1993)

Karaktären på dessa lösningar varierar stort, från neutrala saltlösningar till starka syror. De obuffrade saltlösningarna kan ses som en jonbytarmodell där eventuella joniska spårmetaller som hålls fast på partikelytor av svaga elektrostatiske bindningar kan drivas ut i lösning av ett överskott av katjoner från saltlösningen. En suspension av jord i saltlösning är dock en komplex matris där metallkatjoner lätt återbinder till andra ytor. Den totala fraktionen av ”utbytbara” metalljoner kan därför inte extraheras i ett steg, men flera upprepade extraktioner kan ge ett högre utbyte. Saltlösningens anjoner spelar också en roll i utbytet här då deras komplexbildande förmåga kan variera. Naturligtvis är det också skillnad mellan olika metaller. Obuffrade saltlösningar såsom NaNO₃ och CaCl₂ har visat sig användbara för extraktion av fraktioner jämförbara med växters upptag ur jord för ett flertal tungmetaller (Novozamski et al., 1993). Skillnaden mellan mono- och divalenta katjoner i extraktionslösningen kan vara stor. Tabell 4.2 visar skillnader i utbyte av Cd, Cu och Zn mellan olika jordtyper vid användande av NaNO₃ respektive CaCl₂.

Tabell 4.2. Skillnader i extraktionskapacitet mellan 0,1 M NaNO₃ (1/2,5; W/V) och 0,01 M CaCl₂ (1/10; W/V) för några tungmetaller i olika jordtyper.

Jordtyp	Cd (µg/kg)		Cu (µg/kg)		Zn (µg/kg)	
	NaNO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	CaCl ₂
Trädgårdsjord (Holland)	3	10	310	394	390	1420
Sandig lerjord (Schweiz)	6	60	242	340	4888	23000
Lössjord (Schweiz)	36	133	220	500	8430	21715
Marin lera (Holland)	1	1	27	112	36	180
Sandjord (Holland)	nd	nd	50	367	585	2347
Andosol (Indonesien)	nd	nd	31	160	883	1371
Flodlera (Holland)	nd	nd	368	460	76	306
Sandjord (Holland)	nd	nd	34	175	2200	3005

(källa Novozamski et al., 1993)

nd: not detected

I samtliga jordar visar CaCl₂ ett större utbyte och detta beror i första hand på Ca²⁺-jonernas förmåga att konkurrera med de divalenta tungmetalljonerna om adsorptionsytorna på jordpartiklarna. Extraktion med obuffrade saltlösningar ger således en fraktion innehållande ”utbytbara” joner som lösgjorts från partikelytor i jorden. NaNO₃ har med sina monovalenta natriumjoner en begränsad förmåga att konkurrera med Cd, Cu, och Zn på dessa ytor och därför är CaCl₂ att föredra i detta fall. Kloridjonerna kan också bidra till ett ökat utbyte i de fall där de kan bilda komplex med metalljonerna.

Utspädda syror och organiska komplexbildare kan också användas för att extrahera samma fraktion av utbytbara metalljoner. Citronsyra är ett exempel på detta där dess funktion som både syra och komplexbildare spelar en roll. Fria protoner har då rollen som jonbytare genom att surgöra partikelytorna och därmed driva ut metallkatjoner i lösning. I lösning kan citronsyra bilda komplex med relativt hög affinitet för metaller och lägre affinitet för alkaliska jordartsmetaller (Ca, K och Mg).

Detta underlättar transporten av metaller ut ur jorden vilket medför ett ökat utbyte. Det finns dock ingen klar gräns mellan utbytbara joner och andra fraktioner såsom karbonat/metallkomplex, järn- och manganoxider samt organiska metallkomplex. Citronsyan kan därför lösa delar av metallfraktioner ur alla dessa faser i olika proportioner för olika metaller. Andra syntetiskt framställda organiska komplexbildare är EDTA och DTPA. Dessa används oftast i form av ammonium- och natriumsalter och de kan forma stabila och vattenlösliga komplex med ett stort antal olika katjoner, även bi- och trivalenta. Även dessa komplexbildare kan lösa fasta faser såsom karbonater samt järn- och aluminiumoxider.

Oorganiska syror såsom HCl, HF, HNO₃ och kungsvatten (*Aqua Regia*, HCl:HNO₃; 1:3, v:v) används också i enstegsextraktioner och resultatet från dessa blir i regel nära en totalbestämning av innehållet beroende på syrnas styrka. Mer om dessa totalanalyser kan läsas i Hjelmar & Holm (1999).

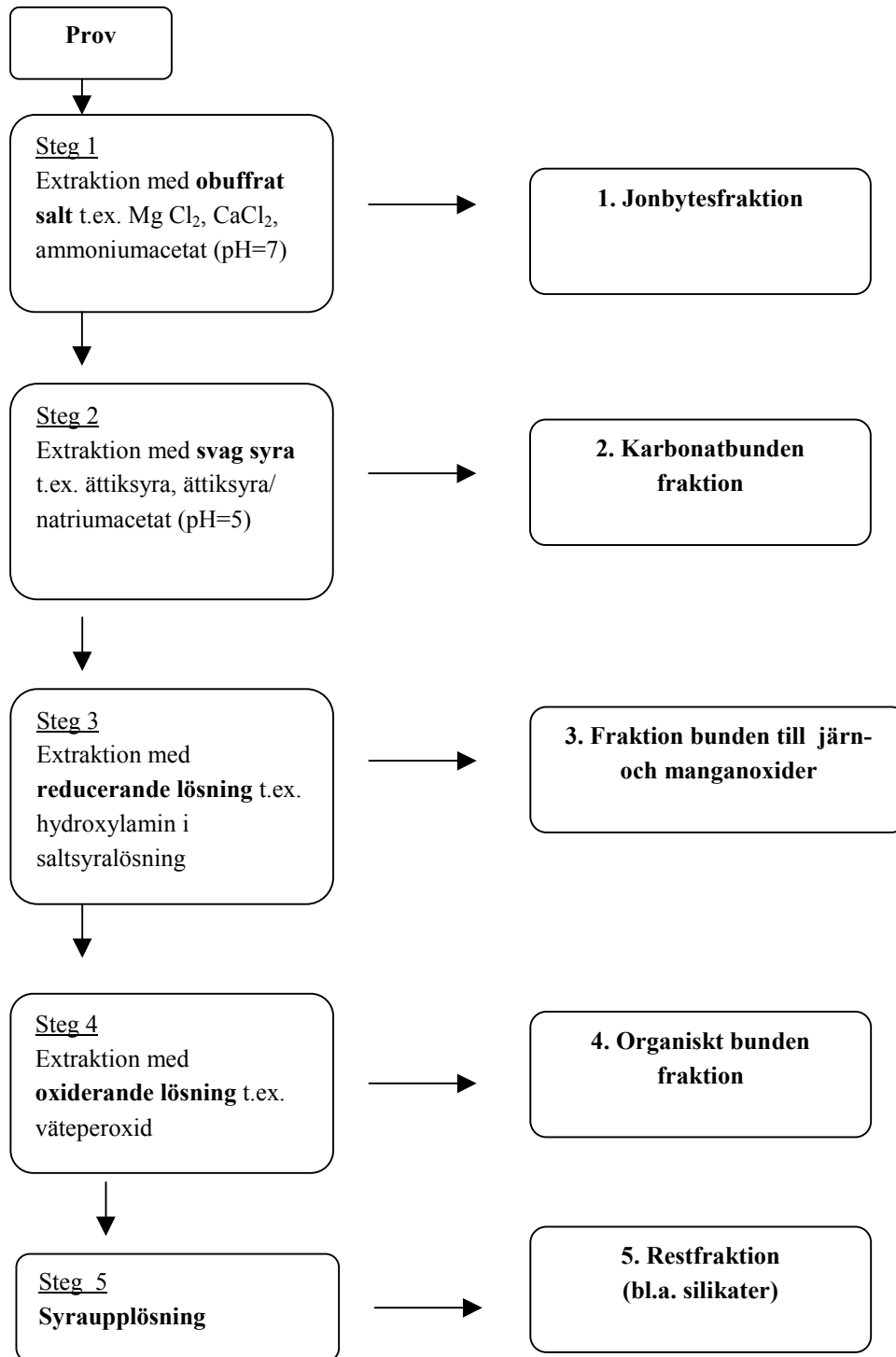
4.2.2 Flerstegsextraktion

Begreppet flerstegsextraktion eller sekventiell extraktion och alla de olika varianter som utvecklats på detta tema härstammar ursprungligen från en metod som publicerats av Tessier et al. (1979). Syftet med denna metod var att fraktionera de partikulärt bundna metallerna Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe och Mn i fem separata fraktioner: ”utbytbara” (jonbytarfraktion), karbonatbundet, bundet till Fe/Mn-oxider, organiskt bundet och en sista fraktion med kvarvarande metaller (bl.a. silikater och sulfider). Den sekventiella extraktionen av dessa ämnen skulle på så vis ge information om de olika metallernas bindningsformer i matrisen ifråga.

Metoden testades av Tessier et al. (1979) på sediment och de konstaterade att fraktionerna snarare är definierade av metoden än de geokemiska formerna. En mer utvecklad metod med ökad selektivitet krävs för att tydligare skilja de geokemiska formerna åt. Efter detta har ett flertal försök gjorts i detta avseende, i synnerhet på sedimentprover, med fem eller tre definierade fraktioner (Thomas et al. 1994, Quevauviller et al, 1997, Mester et al., 1998). Förutom den kemiska sammansättningen på extraktionslösningarna är det ett flertal faktorer som påverkar utbytet i den här typen av fraktioneringar (se 4.4) och precisionen i dessa metoder är därför en central fråga (Kheboian och Bauer, 1987, Tessier, och Campbell, 1988, Nirel och Morel, 1990).

Det är vanligen tydliga skillnader i geokemisk sammansättning mellan sediment och jord vilket gör att kraven på en sekventiell extraktionsmetod för fraktionering av metaller i jord skiljer sig något från de som beskrivits för sediment. Redox- och pH-förhållanden i jord och sediment varierar och därmed också den geokemiska sammansättningen. En betydande faktor är innehållet av järn – och manganoxider i sediment och jord. Dessa oxider och blandoxider existerar i faser (amorfa och kristallina) som ofta ackumulerar andra metaller/tungmetaller.

Ett generellt exempel på sekventiellt extraktionstest ges i Figur 4.1.



Figur 4.1. Schematisk beskrivning av sekventiell extraktion för fraktionering av metaller i partikulärt material som sediment och jord.

I steg 1 och 2 (se figur 4.1) används saltlösningar och buffrade saltlösningar för att driva ut jonbytesfraktionen och karbonatbundna metaller. Det finns även exempel på metoder där dessa två steg slås ihop (Hall et al., 1996). Detta kan anses motiverat då delar av karbonatfraktionen kan lösas redan i steg 1. I steg 2 finns också brister i selektiviteten, exempelvis dolomitiska karbonater som inte löses i detta steg (Rauret, 1998). En del organiska metallkomplex kan också dissociera redan i detta steg. Steg 3 utgörs av en kemisk reduktion genom tillsats av en reducerande lösning. Detta är ingen selektiv extraktion utan den påverkar olika metallkomplex med olika utbyte. Merparten av järn- och manganoxider samt hydroxider löses dock i detta steg. Utbytet kan variera beroende på matrisens sammansättning i kombination med valet av reduktionsmedel.

I steg 4 (se figur 4.1) tillförs ett oxidationsmedel som medför en kemisk nedbrytning av organiskt material. Dessutom oxideras vissa oorganiska komplex såsom sulfider (till sulfater). De metallkomplex som återstår efter dessa 4 steg upplöses i ett avslutande femte steg där koncentrerad syra används. De resterande metaller som löses ut i detta steg härrör huvudsakligen från silikater.

4.3 Extraktionstesternas användbarhet vid riskbedömning av förorenad jord

Riskbedömning är ett begrepp som innehåller olika delar för förorenad jord. Vanligen förknippas det med bedömning av risker direkt via olika exponeringsvägar. En annan del av riskbedömningen omfattar de miljöförhållanden som råder och hur en förändring av dessa kan påverka föroreningens mobilitet och tillgänglighet.

4.3.1 Riskbedömning med avseende på exponeringsvägar

Extraktionstester kan vara ett bra hjälpmedel vid riskbedömning av förorenad jord. Man bör dock komma ihåg att resultatet av ett extraktionstest alltid är kopplat till ett specifikt förfarande. Vi kan alltså inte konstruera ett extraktionstest som exakt motsvarar en naturlig process i jord. Genom att utsätta olika jordar med olika innehåll för samma typ av extraktionstest kan vi däremot få kunskap om skillnader mellan dessa jordar. På så sätt kan man öka kunskapen inför en riskbedömning.

För att få ytterligare kunskap för riskbedömningen kan testet utformas så att det liknar de betingelser som förknippas med specifika exponeringsvägar. T.ex. kan man försöka efterlikna betingelserna i mage och tarmkanaler hos människan för att på så sätt uppskatta tillgängligheten av en förorening vid intag av jord, där lösligheten i mage och tarmar är den begränsande faktorn. Sådana kemiska *in vitro* metoder där man försöker simulera matspjälkningssystemet har publicerats av bl.a Ruby *et al* (1996) och Rodriguez *et al* (1999). Basta och Gradwohl (2000) jämförde ett sekventiellt extraktionstest med en sådan metod för tolv olika jordar som förorenats

av Pb, Cd och Zn. De odlade också sallad i jordarna för att få en jämförelse mot växtupptag. Det extraktionstest som användes benämndes PBASE (potentially bioavailable sequential extraction) och bestod av fyra steg. Fraktion ett extraherades med 0.5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ och motsvarade en lättlöslig jonbytesfraktion. I det andra steget användes en 1 M NaOAc- lösning (pH 5) för att lösa ut metaller bundna i svaga ytkomplex på jordpartiklarna. Fraktion tre löstes ut med 0.1 M Na_2 EDTA (pH 7) och den starka komplexbildaren avsågs bryta starkare ytkomplex och jonbindningar i saltutfällningar. Extraktionen avslutades med 4 M HNO_3 (80° C) för att bryta de mycket svårlösliga komplexen.

Resultaten från jämförelsen visade på en stark korrelation mellan PBASE första fraktion och växtupptag av Cd och Zn. Även den andra fraktionen visade en svag korrelation för upptag av Cd i sallad. För Pb kunde dock ingen korrelation påvisas till växtupptag. I studien utfördes också totalanalyser på jordarna och även dessa visade en svag korrelation till växtupptag av Cd.

Vid jämförelser med matspjälkningsmetoden (Ruby *et al*, 1996) visade fraktion två en korrelation för Pb. Även summan av fraktion 1-2, totalhalt och summan av alla fyra PBASE-fraktioner korrelerade till matspjälkningen med avseende på Pb. För Cd och Zn kunde inga signifikanta korrelationer mellan enskilda PBASE- fraktioner och matspjälkningsmetoden påvisas. En svag korrelation påvisades för total Cd. Från denna studie kan man konstatera att den sekventiella extraktionsmetoden (PBASE) gav varierande resultat för de tre olika metallerna. Fraktion ett och två var de som korrelerade i någon grad med den biotillgänglighet som användes för jämförelse. Vid en riskbedömning skulle dessa data kunna tillföra en viss kunskap vad gäller växtupptag av Cd och Zn samt upptag av Pb via matspjälkning (intag av jord).

Man kan inte utveckla ett extraktionstest som simulerar den faktiska biotillgängligheten i naturen. Den naturliga matrisen är alltför komplex i sin kemi och biologi. Det torde dock vara möjligt att vidareutveckla extraktionstester så att de på ett signifikant sätt korrelerar mot naturliga processer. Resultaten är alltid matrisberoende och därför är resultatet från studier av en specifik jord helt unikt och kan bara i vissa delar användas som underlag för bedömning av andra jordar.

4.3.2 Riskbedömning med avseende på miljöförändringar

När det gäller bedömning av långsiktiga risker med förorenad jord kan det vara av intresse att på något sätt simulera eventuella förändringar av miljön runt det förorenade området. Vad händer vid eventuell markförsurning? Kan området i framtiden översvämmas av vatten, och isåfall, hur påverkar det föroreningen? Även vid val av eventuell efterbehandlingsmetod kan det vara av intressant att försöka simulera effekterna av t.ex. en övertäckning .

Oavsett vilken förändring det rör sig om eller om den är avsiktlig kan vi se det hela som en modell där vi har utgångsförutsättningarna i de faktiska förhållanden som råder för tillfället. Därefter kan vi betrakta dessa som en box med in- och utflöden av olika ämnen. Om jorden är utsatt för nederbörd kommer detta att medföra tillförsel och uttransport av ämnen vilket leder till ändrade kemiska förutsättningar på sikt. Detta kommer att påverka specieringen av metaller, vilket beskrivs mer utförligt i kapitel fem.

Redoxförhållanden och pH styr de kemiska processerna och i en jord ovan grundvattenytan där oxiderande förhållanden råder är oxider och hydroxider av Fe, Al och Mn vanligt förekommande. Spårmetaller binder ofta som starkare och svagare komplex till dessa mineral. Vid extraktion med reducerande lösningar där redoxpotentialen m.a.o. sänks frigörs således den fraktionen av spårmetaller. Den typen av reducerande extraktionstester med t.ex. sur hydroxylaminlösning (NH₂OH/HCl) kan därför tillföra kunskap till riskbedömningen. Ett sådant test kan t.ex. korrelera till effekterna av en tänkt övertäckning av förorenad jord eller på annat sätt syrereducerande förändring. Extraktionstester med oxiderande lösning där den motsatta effekten (ökad oxidation) simuleras kan påvisa eventuella effekter av utgrävning och exponering av tidigare täckta jordar och bottensediment.

4.4 Standardisering av extraktionsmetoder

Förutom de rent kemiska skillnaderna mellan olika extraktionslösningar är det en lång rad olika experimentella faktorer som påverkar utbytet vid extraktion av jord. Matrisens sammansättning med avseende på partiklarnas storlek, yta, porositet och kolinnehåll är faktorer som i kombination med rörelse, tid och temperatur under extraktionen är helt avgörande för resultatet. Dessa faktorer styr således effektiviteten (utbytet) och reproducerbarheten för extraktionen. För att få en god reproducerbarhet och möjliggöra jämförelser av resultat mellan olika laboratorier krävs det därför detaljerade metoder. Standardiseringen och metodvalideringen inom detta område är därför en central fråga i samband med utvärderingen av metodernas användbarhet inom miljötekniken.

Organet "EC Standards, Measurement and Testing Programme" (tidigare BCR, Bureau community of Reference) har sedan 1987 finansierat ett flertal projekt med fokus på detta område (Rauret, 1998). Metoder för både enstegs- och flerstegs-extraktion har testats på både jord och sediment. Resultaten från dessa försök med bl.a. interkalibreringar mellan olika laboratorier har visat på ett flertal centrala frågor:

- Behovet av certifierat referensmaterial
- Harmonisering av provförbehandling
- Harmonisering av experimentella betingelser

I detta arbete som fortgår i projekt även idag har man tagit fram tre olika certifierade referensmaterial (CRM 483, CRM 484 och CRM 600) baserade på olika jordtyper. Dessa jordar har certifierats med avseende på deras extraherbara spårmetallinnehåll.

Behovet av harmoniserade metoder för provförbehandling och experimentella betingelser är detsamma oavsett om man väljer en enstegsextraktion eller en sekventiell. I Tabell 4.3 visas ett antal metoder som standardiserats av olika organ.

Tabell 4.3. Förteckning över extraktionstester för jord som standardiserats av olika organ.

Referens	Extraktionsmedia	Bestämning av
ISO 14870:2001	DTPA-lösning	Organisk komplexbildning
DIN 19730	0,1 M NH ₄ NO ₃ -lösning	Mobila spårämnen
ISO: 11466:1995	Aqua regia	Total halt
Afnor, 1994	0,01 M Na ₂ -EDTA + 1 M CH ₃ COONH ₄ vid pH 7 0,005 M DTPA + 0,1 M TEA + 0,01 M CaCl ₂	Tillgänglig Cu, Zn och Mn
USEPA method 1311 (1986a)		Toxicity characteristics leaching procedure (TCLP)
Houba, 1990	0,1 M CaCl ₂	Tillgänglighet och mobilitet av tungmetaller i förorenad jord

5 GEOKEMISKA SPECIERINGSMODELLER

5.1 Specieringsmodeller

Typen av metallspecies (fria metalljoner och olika organiska och oorganiska komplex) är ofta helt avgörande för såväl upptag av metaller i växter som metallernas mobilitet, och därmed också för den potentiella miljörisk som föreligger vid infiltration av vatten från förorenad jord till underliggande jordlager och grundvatten. Kunskap om specieringen, eller fördelningen av metaller mellan dess olika former, i jordlösning är därför mycket viktig i samband med riskvärdering av förorenad jord. Vid laktetning och extraktion från jord bestäms oftast totalkoncentrationer av metall och inte dess enskilda species. Utifrån totalkoncentrationer kan man dock beräkna teoretiska koncentrationer för olika species med hjälp av jämviktsmodeller. Dessa modeller bygger på uppställning och lösning av olika jämviktsberäkningar för komplexering och löslighet/utfällning av alla de potentiella jonpar i den aktuella lösningen samt massbalansberäkningar för alla joner i lösning. In-data till dessa beräkningar är totalhaltsbestämningar för alla joner samt en databas innehållande stabilitetskonstanter och löslighetsprodukter.

Det finns ett flertal geokemiska jämviktsmodeller som har utvecklats för att beräkna specieringen av metaller i lösning. Några av dessa är GEOCHEM (Mattigod och Sposito, 1979), MINTEQA2 (Allison et al., 1991) och PHREEQC (Parkhurst, 1995). Vid användandet av dessa modeller är det viktigt att uppmärksamma att kvaliteten på de uppnådda resultaten är helt avhängig de konstanter som är inlagda i databasen. De flesta av modellerna kan utvidgas med uppdaterade relevanta konstanter och det är av stor vikt att de ingående konstanterna bedöms med avseende på kvalitet innan beräkningar utförs.

Generellt är modellernas databaser för oorganiska komponenter bra och omfattande medan modellerna ofta är mindre lämpade för beräkning av komplexering med mindre väldefinierat organiskt material såsom humusämnen. I flera av modellerna är det inlagt stabilitetskonstanter för komplexering mellan metaller och humusämnen, men det är konditionella konstanter, som inte nödvändigtvis är gällande för det aktuella system som önskas modellerat (Christensen och Christensen, 1999). För metallkomplexering med organiska ligander är modellerna WHAM (Tipping, 1994) och ECOSAT (Keizer och van Riemsdijk, 1994), bäst lämpade. Användning av dessa modeller kräver dock oftast specifik kunskap om det aktuella organiska materialet med avseende på typ och mängd av "bindningssites".

Databaserna i modellerna uppdateras kontinuerligt och det bidrar till att de förbättras i takt med att de används och tillförs nya data. Det är därför viktigt att förvissa sig om att man använder den senaste versionen och att vara uppmärksan på nya uppgraderingar.

Specieringsmodeller har använts vid ett flertal tillfällen för att beräkna fördelningen av metaller mellan olika species i jordlösning från metallförorenade jordar (bl.a. Holm et al., 1995; Steinmann och Shotyk, 1997; Percival et al., 1999).

Holm et al. (1995) jämförde specieringsresultat från jämviktsmodellen GEOCHEM med två experimentella specieringsmetoder (dialys och jonbyte) för ett antal olika syntetiska och naturliga prover, bl.a. jordlösning från metallförorenad jord. För de flesta proverna överensstämde resultaten väl mellan de termodynamiska beräkningarna och experimenten.

Vid jämförelse av organiska metallkomplex som beräknats med modellen MINTEQA2 och experimentellt bestämda med jonbytesmetod fann Christensen och Christensen (1999) en rimlig överensstämmelse mellan de båda metoderna. Det fanns dock en tendens till underskattning av fraktionen organiska metallkomplex vid användning av MINTEQA2. Vidare fann Jensen (1998) i grundvatten förorenat från deponilakvatten likaledes att MINTEQA2 underskattade fraktionen av metaller komplexbundna med organiskt material i jämförelse med data från jonbytesexperiment. Speciellt mängden kadmium i komplex med organiska ligander blev kraftigt underskattad med MINTEQA2.

De geokemiska specieringsmodellerna skall således ses som ett lättillgängligt verktyg, som kan ge en rimlig uppskattning av specieringen. Man skall dock vara medveten om att det råder en större osäkerhet i modellen för organiska komplex.

6 TOLKNINGSMODELLER

Vid riskvärdering av förorenad jord är det nödvändigt att använda olika modeller för att kunna avgöra något om den eventuella risken i förhållande till såväl människor som miljö. Sådana modeller har en utgångspunkt i de olika exponeringsrisker som föreligger. För metallförorenad jord har vi tidigare illustrerat olika spridningsvägar (se Figur 3.2) och en begränsande faktor för spridningen av spårmetaller är lösligheten i vatten. Detta gäller spridningen till människa via intaget av grundvatten och vi har också konstaterat att växternas upptag av spårmetaller är proportionellt mot metallhalten i jord/vatten-lösningen som omger växtrötterna.

En riskvärdering förutsätter att man känner till vilka haltnivåer som kan orsaka skadliga effekter på människa och miljö och sådana nivåer kan sedan användas som riktvärden i riskanalysen. Vi kommer därför till ett stadie i riskvärderingen där det gäller att kunna bestämma de relevanta halterna av metaller och metallspecies via experiment på den aktuella jorden med dess specifika sammansättning och egenskaper.

6.1 Acceptanskriterier för skydd av grundvattenresurser

En riskvärdering av en förorenad jord som syftar till att skydda grundvattentillgångarna samt att bedöma jordens användbarhet bör baseras på resultat från laktester. Det finns tydliga samband mellan resultaten från dessa laktester och utlakning och transport av föroreningar till underliggande grundvattenmagasin efter infiltrationen av regnvatten. Motsvarande samband finns inte mellan andra tester (tex. syraextraktioner av fastfas) och risk för grundvattenförorening. Det är nödvändigt att en passande metod för lakttest av förorenad jord bestäms för att möjliggöra jämförelse mellan olika jordar. Dessutom måste sambanden mellan resultaten från det lakttest man bestämt och acceptabla förhöjningar av grundvattnets bakgrundskoncentrationer fastställas.

6.2 Modell som beskriver sambanden mellan ämnesutlakning och påverkan på grundvattenkvalitet

Här beskrivs en modell som kan användas för att bedöma hur en förorenad jord förväntas påverka grundvattenkvaliteten efter en ämnesutlakning. Denna modell beskrivs i detalj av Hjelmar et al. (1998). Modellen baseras på sambanden mellan resultaten från lakteter utförda i laboratorium och den påverkan, under givna förhållanden, marken kommer att ha på grundvattnet. I följande stycke beskrivs modellen och de parametrar som används vid olika scenarier.

Området för den förorenade jorden som studeras kan beskrivas som en kub med höjden H och volymvikten d (med en jordarts volymvikt menas vikten av en volymenhet i torkad jord). Den totala årliga infiltrationen (av regnvatten) i det studerade området beskrivs med I . Med hänsyn till flödet av lakvattnet från det förorenade området, kan den specifika acceptabla föroreningsmängden, M_{SA} , per volymsenhet förorenad mark som utlakas över tiden T_K beräknas med följande uttryck:

$$M_{SA} = GK \cdot F \cdot P \cdot T_K \cdot I / (d \cdot H) \quad (6.1)$$

GK är den maximalt acceptabla förhöjningen av koncentrationen av en viss förorening i grundvattnet. F är förhållandet mellan arean avrinningsområdet och arean på det förorenade området. P är en prioritetsfaktor som gör det möjligt att värdera ett visst grundvattenområde högre än något annat, där $P \leq 1$ betyder hög prioritet. T_K är den tid det tar för att ge given koncentrationsökning i grundvattnet.

Beräkningen av acceptabel utlakad föroreningsmängd, M_{SA} , är baserad på GK - och T_K -värden. I tabell 6.1 finns GK - och T_K -värden framtagna av den danska Miljöstyrelsen (Hjelmar et al., 1998).

Tabell 6.1 GK- och T_K -värden framtagna av den danska Miljöstyrelsen (Hjalmar et al., 1998).

Förorening	GK-värde mg/l	Förslag till T_K -värde år
Klorid	250	1 eller 3
Sulfat	220	1 eller 3
Natrium	150	1 eller 3
Kalium	280	1 eller 3
Arsenik	0,009	10
Kadmium	0,005	25
Koppar	0,1	25
Krom	0,05	10
Kvicksilver	0,001	25
Nickel	0,015	25
Bly	0,009	25
Selen	0,01	10
Zink	0,04	25

T_K , som avspeglar utlakningstiden, kan under givna betingelser och ideala förhållanden relateras till förhållandet mellan den vätskemängd, L , som under tiden T_K infiltrerar den förorenade marken och mängden förorenad jord, S , dvs. $(L/S)_K$. Sambandet mellan utlakningstiden T_K och $(L/S)_K$ ges med följande ekvation:

$$(L/S)_K = T_K \cdot I / (NR \cdot d \cdot H) \quad (6.2)$$

Där NR är en reduktionsfaktor för nederbörd som beskriver den ytavrinning som inte infiltrerar marken. Om all nederbörd infiltrerar marken sätts NR till 1.

M_{SA} , acceptabel utlakad föroreningsmängd, av en given förorening kan alltså beräknas med ett bestämt T_K -värde och därmed ett bestämt $(L/S)_K$ -värde. M_{SA} kan därför relateras direkt till den utlakade mängd som fås vid en laborieutlakning (UM_K) vid samma (L/S) -värde. För att den utlakade föroreningen inte skall leda till en överskattning av GK måste följande kriterie hållas:

- Utlakad föroreningsmängd från laborieförsöket, UM_K , måste vara mindre än M_{SA} ($UM_K < M_{SA}$).

I praktiken är det inte alltid möjligt att få fram laboratoriedata för den jord man vill undersöka med L/S -värden som svarar mot de $(L/S)_K$ -värden som används vid beräkning av M_{SA} . Vid sådana tillfällen används utlakningsdata från försök med närmsta större L/S -värde som jämförelse mellan UM_K och M_{SA} . I dessa fall kommer den utlakade föroreningsmängden, UM_K , att svara mot en tidsperiod som är längre än den tidsperiod som M_{SA} svarar mot. Detta betyder att den ackumulerade föroreningsmängd som urlakas ur jorden på t.ex. 80 år är konstant mindre än den föroreningsmängd som man kan acceptera under en 25 års period. På detta sätt har man ofta en extra "säkerhetsmarginal" i den ovan beskrivna modellen när man bedömer risken för grundvattenförorening av tungmetallbelastad jord. Faran med att använda ett för högt värde för $(L/S)_K$ är att riskbedömningen kan bli för hård. Då kommer det inte alltid att kunna avgöras om den tillsynes överskridna gränsen av kriteriet $UM_K < M_{SA}$ är reel eller om den kan förklaras av att UM_K är förstor, eftersom den beskriver den ackumulerade utlakningen vid ett för stort $(L/S)_K$ -värde. Alternativet är alltid att "skräddarsy" utlakningstestet till den aktuella situationen. Detta arbetssätt, när man använder ett högre värde för $(L/S)_K$, är kanske acceptabelt då det gäller projekt där man vill göra en så kallad användbarhetsvärdering av en förorenad mark (dvs. bedöma om marken lämpar sig till ett speciellt ändamål). Däremot är den inte lämplig till rutinmässiga testningar av förorenad mark eftersom metoden tenderar att överskatta mängden av den urlakade föroreningen. För rutinmässiga undersökningar bör man använda relativt enkla, homogena och företrädesvis standardiserade metoder.

7 VAL AV METODER OCH UTVECKLINGSBEHOV

Bedömning av saneringsbehovet för förorenad jord kräver att en platsspecifik riskvärdering utförs. Vid en sådan värdering är det viktigt att även omfatta de *potentiella* spridningsvägarna för spårmetaller från de förorenade jordmassorna. Detta innebär att lakteter med vatten eller svaga saltlösningar behöver kompletteras med ytterligare extraktioner där svaga syror och/eller komplexbildare används för att lösgöra den *potentiellt lakbara* fraktionen. Vid riskbedömning bör man också ta hänsyn till eventuella långsiktiga förändringar av miljöförhållandena i området.

Utifrån detta kan vi konstatera att extraktionstester på metallförorenad jord kan vara av avgörande betydelse vid riskbedömningen.

7.1 Metodval

Vid riskutvärdering i samband med sanering av förorenad jord är det som vi tidigare beskrivit två scenarion som är centrala. Det ena är förorening av grundvatten och det andra är upptaget av spårmetaller i växter. Dessa två processer är inte att betrakta som enskilda men de beskriver två olika sätt att fokusera riskvärderingen på.

7.1.1 Experimentella metoder

Vi har i denna rapport tagit upp ett flertal metoder för extraktion av spårmetaller från förorenad jord. Flera är forskningsmässiga och saknar dokumenterad validering vilket gör dem mindre användbara som standard för användning vid riskbedömning. Andra metoder, både enstegs- och flerstegsextraktioner har genomgått standardisering av olika organ med applikation på olika matriser, t.ex. sediment. Ett flertal lakteter finns också standardiserade av CEN för testning av avfall.

I appendix B (Tabell 1) bedöms aspekter som speciellt bör beaktas vid bedömningen av användbarheten (för jord) av metoder utvecklade för avfallsmaterial.

Avfallsmaterial uppkommer ofta som restprodukter från kända processer (t.ex. förbränning) och de kemiska egenskaperna hos avfall är därför möjliga att uppskatta.

Lakteter utvecklade för avfall kan utgöra en grund för bedömning av utlakbarheten av föroreningar i jord. Dessa tester måste dock kompletteras med andra tester där jordspecifika egenskaper kan bedömas (t.ex. lakmediets betydelse, då utlakningen påverkas speciellt av DOC-halten i lakmediet). Endast i specialfall, t.ex. i fall av sandjord där de skadliga ämnen i jorden förekommer i löst form eller som lätt adsorberade vid partiklarnas yta, kan utlakningspotentialen undersökas med enkla skaktest. Lakteterna måste också modifieras p.g.a jordmaterialets egenskaper.

Någon färdig metod för extraktion av potentiellt lakbara spårmetaller ur förorenad jord finns däremot inte. I följande avsnitt sammanfattar därför behovet av metodutveckling inom detta område.

7.2 Utvecklingsbehov

Som vi tidigare påpekat är det det specifika innehållet och egenskaperna hos olika jordar som medför att befintliga extraktions- och laktester måste modifieras för att vara tillämpliga för förorenad jord. Från de kunskaper som redovisats i litteraturen kan man konstatera att det finns behov av tre huvudsakliga tester med avseende på spårmetallinnehållet för att kunna genomföra en god riskbedömning:

1. Lakttest eller batchtest (t.ex. metod EN 12457)
2. Extraktionstest med svag syra/komplexbildare (t.ex. citronsyra)
3. Stark syralakning (t.ex. HNO_3)

Dessa tester kan utgå från befintliga standarder och modifieras utifrån dem för att bli användbara för olika typer av jordar. I kombination med dessa tester bör också kolinnehållet bestämmas och karaktäriseras eftersom det har en avgörande betydelse för komplexbildning av spårmetaller i lösning. Ett flertal olika experimentella betingelser måste också provas ut. Främst är det provförbehandlingen, skakförhållanden och filtreringen/avskiljningen av extrakt från fast fas som bör optimeras. Labmetoderna måste anpassas för att bli robusta och rationella så att en analys av större provserier förblir realistisk med avseende på arbetsinsats och kostnad.

Dessa tre olika tester bör sedan appliceras på ett urval av olika jordtyper vanliga i Norden och i detta arbete bör flera olika laboratorier delta.

Vissa jordfaktorer (pH, specifikyta m.fl.) är styrande vid utlakningen av föroreningar. Genom att identifiera dessa faktorer kan man sedan välja jordprover, med en naturlig variation av dessa jordfaktorer, som är vanliga i Norden.

Ett tolkningsschema som kan användas som ett standardverktyg vid riskvärdering av förorenad jord bör sedan utvecklas. Tolkningsschemat bör innehålla några inledande värderingar/klassificeringar. Dessa skall göras före de värderingar som följer ett utlakningstest. Geokemiska specieringsmodeller kan vara ett bra verktyg för specifika jord- och/eller föroreningstyper.

I framtiden bör också organiska föroreningar finnas med i en riskvärdering av förorenad mark. Detta förutsätter dock en stor arbetsinsats. Arbetet med att utveckla tester för organiska föroreningar är redan i full gång, men långt ifrån avslutat. Det är naturligtvis främst vattenlösliga komponenter som metyl- tert-butyleter (MtBE) som

är av intresse då det gäller utlakning av organiska föroreningar. Den största delen av de markföroreningar som registreras i Danmark är organiska föroreningar.

8 REFERENSER

- Allison, J. D., Brown, D. S., and Novo-Gradac, K. J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. EPA/600/3-91/021. Environmental Protection Agency. Athens, Georgia, U.S.
- Alloway, B.J. (1990) *Heavy metals in soils.*, Blackie and Sons Ltd., London, UK.
- Anderson, P.R. and Christensen, T.H. (1988) Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. *Journal of Soil Science* **39** 15-22.
- Bassi R. och Simpson B.K., 2000. Extraction of metals from contaminated sandy soil using citric acid. *Environmental progress*, 19 (4) s. 275-282.
- Basta N och Gradwohl R., 2000. Estimation of Cd, Pb and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure. *Journal of Soil Contamination*, 9 (2) s. 149-164.
- Christensen, J.B., Jensen, D.L. og Christensen, T.H. (1996) Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate-polluted groundwater. *Water Research*, 30(12) s. 3037-3049.
- Christensen, J.B., Tipping, E., Kinniburgh, D.G., Grøn, C. og Christensen, T.H. (1998) Proton binding by groundwater fulvic acids of different age, origins, and structure modeled with the Model V and NICA-Donnan model. *Environmental Science & Technology*, 32, s. 3346-3355.
- Christensen, J.B. and Christensen, T.H. (1999) Complexation of Cd, Ni, and Zn by DOC from polluted groundwater: A comparison of approaches using resin exchange, aquifer material sorption, and computer speciation models (WHAM and MinteqA2). *Environmental Science and Technology* 33 3857-3863.
- Christensen, T. H. (1989) Cadmium soil sorption at low concentrations. Dr. Thesis. Dept. of Env. Eng., Technical University of Denmark, Kgs. Lyngby, Denmark
- Christensen, T.H., Astrup, T., Boddum, J.K., Hansen, B.Ø., and Redemann, S. (2000) Copper and zinc distribution coefficients for sandy aquifer materials. *Water Research* **34** (3), 709-712.
- Christensen, T.H., Lehmann, N.K.J., Jackson, T., and Holm, P.E. (1996) Cadmium and nickel distribution coefficients for sandy aquifer materials. *Journal of Contaminant Hydrology* **24** 75-84.
- Dhoum R.T. och Evans G.J., 1998. Evaluation of uranium and arsenic retention by soil from a low level radioactive waste management site using sequential extraction. *Applied geochemistry*, 13 (4) s. 415-420.
- DIN V 19730. Bodenbeschaffenheit, 1993. In: Boden Chemische Bodenuntersuchungsverfahren, Berlin. P. 4
- Garrabrants A.C. och Kosson D.S., 2000. Use of chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes. *Waste management*, 20, s. 155-165.

- Hall G.E., Gauthier G., Pelchat J-E., Pelchat P. och Vaive J.E., 1996. Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 11, s. 787-796.
- Harmsen et al., 2001. Chemical measurements of bioavailability of contaminants in soil and soil like materials. ISO/TC 190/SC3 N54
- Hjelmar, O., Holm, P.E., Lehmann, N.K.J., Asmussen, O. og Rose, N. (1998) Grundlag for nyttiggørelse af forurenet jord og restprodukter. Miljøprojekt nr. 415. Miljø- og Energiministeriet, København, Danmark
- Hjelmar, O. och Holm, P.E. (1999) Determination of total and partial trace element content in soil and inorganic waste materials. Nordtest, NT Technical Report 446. Espoo, Finland.
- Hjelmar, O. och Traberg, R (1995) Vejledning i valg og fortolkning af udvaskningstests for affaldsmaterialer. Nordtest, NT Technical Report 272. Espoo, Finland.
- Ho M.D. och Evans G.J., 2000. Sequential extraction of metal contaminated soils with radiochemical assessment of readsorption effects. *Environmental science and technology*, 34 (6) s. 1030-1035.
- Holm, P.E., Andersen, S., and Christensen, T.H. (1995) Speciation of dissolved cadmium: Interpretation of dialysis, ion exchange and computer (Geochem) methods. *Water Research* 29 (3), 803-809.
- Houba V:J:G:, Novozamsky I., Lexmond Th.M. och Van der Lee J.J., 1990. Applicability of 0.01 M CaCl₂ as a single extraction solution for the assessment of th nutrient status of soils other diagnostic purposes. *Commun. soil sci. Plant Anal.*, 21, s. 2281-2290.
- ISO 14870:2001. Soil quality – Extraction of trace elements by buffered DTPA solution
- ISO 11466:1995. Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
- Jensen, D.L. (1998) Speciering af metaller i perkolater og perkolatfaner. Ph.d. afhandling, Institut for Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet, Kgs. Lyngby, Danmark.
- Keizer, M.G. og van Riemsdijk, W.H. (1994) ECOSAT: A computer program for the calculation of speciation and transport in soil-water systems: Version 4.3 Users manual. Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural university, Wageningen, NL.
- Kheboian C. och Bauer C.F., 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Analytical chemistry*, 59, s. 1417-1423.
- Kjeldsen, P. and Christensen, T. H. (1996) Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen. Miljøstyrelsen, København, Danmark.
- Lehmann N.K.J, Hansen J.B., Wahlström M., Fällman A-M. och Hjelmar O., 2000. Influence of critical test conditions on the results of pH-dependent leaching tests. Nordtest project report 1448-1499.

- Lehmann, N.K.J., Hjelmar, O. og Spliid, H. (2002) Tilpasning af metode til testning af udvaskningen af uorganiske forureningskomponenter fra jord og etablering af en database med udvaskningsdata for jord. Miljøprojekt, Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening, Miljø- og Energiministeriet, Miljøstyrelsen, København (under udgivelse), Danmark.
- Li X., Coles B.J., Ramsey M.H. och Thornton I., 1995. Chemical partitioning of the new National institute of standards and technology standard reference materials (SRM 2709-2711) by sequential extraction using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analyst*, 120, s. 1415-1419.
- Lo I.M. och Yang X.Y., 1999. EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils. *Water, air and soil pollution*, 109, s. 219-236.
- Lorenz, S.E., Hamon, R.E., Holm, P.E., Domingues, H.C., Sequeira, E.M., Christensen, T.H. og McGrath, S.P. (1997). Cadmium and zinc in plants and soil solutions from contaminated soils. *Plant and Soil*, 189, s. 21-31.
- Mattigod, S. V. and Sposito, G. (1979) GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other water systems. Department of Soils and Environmental Sciences, University of California, Riverside, CA, USA.
- McCarthy, J.F. and Zachara, J.M. (1989) Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science and Technology* 23 (5), 496-502.
- McLaughlin M.J., Zarcinas B.A., Stevens D.P. och Cook N., 2000. Soil testing for heavy metals. *Commun. soil sci. plant anal.*, 31 (11-14) s. 1661-1700.
- Meima J. A. och Comans R.N.J., 1997. Geochemical modelling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environmental science and technology*, 31 (5) s. 1269-1276.
- Mester, Z., Cremisini C., Ghiara E. och Morabito R., 1998. Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. *Analytica chimica Acta*, 359, s. 133-142.
- Mroueh, U.-M., Eskola, P., Vahanne, P., Wahlström, M., Ojaniemi, U., Mäkelä, E., Harmaajärvi, I., Korkiala-Tanttu, L. & Nieminen J. 2002. Maa-alueiden puhdistamistarve kaupunkialueilla ("Saneringsbehovet av jord i urban miljö"). *VTT Processer, Mellanrapport, Esbo 12.6.2002. (slutrapport färdig 2002)*.
- Naturvårdsverket (1997). Generella riktvärden för förorenad mark. Beräkningsprinciper och vägledning för tillämpning. Rapport 4638. Stockholm.
- Nirel P.M.V. och Morel F.M.M., 1990. Pitfalls of sequential extractions. *Water research*, 24 (nr 8), s. 1055-1056.
- Novozamsky I., Lexmond TH.M. och Houba V.J.G., 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Int J. Environmental analytical chemistry*, 51, s. 47-58.
- NT ENVIR 002 Solid waste, Granular Inorganic Material: Column Test
- NT ENVIR 003: Solid waste, granular inorganic material: Availability test. Nordtest, Espoo, Finland, 1995

- NT ENVIR 005. Solid waste. Granular Inorganic material. Compliance Batch Leaching Test. Nordtest, Espoo, Finland. 1998
- NT ENVIR 006: Solid waste, granular inorganic material: Oxidised availability test. Nordtest, Espoo, Finland, 1999.
- Parkhurst, D.L. (1995) User's guide to PHREEQC: a computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey, Water Resources Investigations Report 95-4227, 143 p.
- Percival, H.J., Speir, T.W. og Parshotam, A. (1999) Soil solution chemistry of contracting soils amended with heavy metals, Australian Journal of Soil Research 37 993-1004.
- Pettit, L. D. and Powell, H. K. J. (1997) IUPAC stability constants database, SC-database, Academic Software.
- prEN 12457-3 CEN, Characterization of Waste – Leaching – Compliance Test for Leaching of Granular Materials and Sludge, European Committee for Standardization, November 1999.
- prEN 12440-5 CEN, Characterization of Waste. Leaching behaviour test. Up-flow percolation test. European Committee for Standardization, 2002.
- Quevauviller Ph., Lachica M., Barahona E., Rauret G., Ure A., Gomez A. och Muntau H., 1996. Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil. *The science of the total environment*, 178, s. 127-132.
- Quevauviller Ph., Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Ure A., och Muntau H., 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The science of the total environment*, 205, s. 223-234.
- Raksasataya M., Langdon A.G. och Kim N.D., 1996. Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Analytica chimica acta*, 332, s. 1-14.
- Rauret G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46, s. 449-455.
- Rodriguez R.R., Basta N.T., Casteel S.W., och Pace L.W. 1999. An *in vitro* gastrointestinal method to assess bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. *Environmental Science technology*, 33, 642-649.
- Ruby M.v., Davis A., Schoof R., Eberle S. Och Sellstone C.M. 1996. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science technology*, 30, 422-430.
- Sillén, L.G. and Martell, A.E. (1964) *Stability constants of metal-ion complexes.*, The Chemical Society, London, UK.
- Smith, R.M. and Martell, A.E. (1981) *Critical stability constants. Vol. 4: Inorganic complexes.*, Plenum Press, New York.

- Steinmann, P. og Shotyk, W. (1997) Chemical composition, pH, redox state of sulfur and iron in complete vertical porewater profiles from two Sphagnum peat bogs, Jura Mountains, Switzerland, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 1143-1163.
- Tessier A., Campbell P.G.C. och Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51 (7), s. 844-851.
- Tessier A. och Campbell P.G.C, 1988. Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Analytical chemistry*, 60, s. 1475-1476.
- Thomas R.P., Ure A.M., Davidson C.M., Littlejohn, D., Rauret G., Rubio R. och ., Lopez-Sanchez J.F, 1994. Three-step sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica chimica Acta*, 286, s. 423-429.
- Tipping, E. (1994) WHAM – a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computer Geoscience* 20 973-1023.
- Ure A.M., Thomas R. And Littlejohn J., 1993. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51 , s. 65-84.
- Wahlström, M., 1992. Utlakningstester för avfall. Nordtest. NT Techn Report 193. Esbo. Finland.
- Wahlström, M., 1995. Laktest för solidifierade avfallsmaterial. Nordtest-rapport. NT Techn Report 294. Esbo, Finland.
- Wahlström, M., Fällman, A.-M., Hjelmar, O. & Karstensen, K.-H., 1994. Laktest för granulerade avfallsmaterial, Nordtest. NT Techn Report 246, Esbo, Finland, 69 s.
- Yu J.J., Chiu K-H. Och Wang S., 2001. Extraction of leachable metals from soil with supercritical carbon dioxide. *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.*, 32,(3), s. 263-268.

APPENDIX

Appendix A. Sammandrag av egenskaper hos vissa typiska skadliga metaller.

Sammandrag av egenskaper hos vissa typiska skadliga metaller. (Källa: Mroueh, U.-M. *et al*, 2002)

	Arsenik (As)	Krom (Cr)	Koppar (Cu)
Vanligaste förekomstformerna	As ³⁻ , As ⁰ , As ³⁺ , As ⁵⁺	Cr ⁰ , Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺	Cu ⁰ , Cu ¹⁺ , Cu ²⁺
Stabilaste oxidationstillståndet	As ³⁻ , As ³⁺ , As ⁵⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺
Vattenlöslighet	Beror på redox-förhållanden och omgivningens pH. Vid oxiderande förhållanden är arsenat AsO ₄ ³⁻ stabilt.	Cr ⁶⁺ lösligare än Cr ³⁺ . Alkali-kromater är vattenlösliga. Pb-, Zn- och Ba-kromater olösliga.	Mest löslig i oxiderande förhållanden
Haltnivåer: -jord -finfraktion i morän - grundvatten	5 mg/kg 3,4 mg/kg 0,05-1,5 µg/l	26-150 mg/kg 0,1-1,5 µg/l	15-40 mg/kg 24 ± 14 mg/kg 6-25,3 µg/l
Bindning	Binds till lera, hydroxider och organiskt material. Bildar med fosfor mindre skadliga giftiga föreningar.	Binds till lera, hydroxider och organiskt material	Relativt olöslig i jord. Kalkofilisk, bildar föreningar med svavel.
Kd (l/kg), typiska data från Sverige, ref. SNV 4639	30	2000 (III) 30 (VI)	500
Finskt normvärde Finskt gränsvärde	10 mg/kg 50 mg/kg (nytt förslag 60 mg/kg)	100 mg/kg 400 mg/kg (nytt förslag 500 mg/kg)	100 mg/kg 400 mg/kg (nytt förslag 400 mg/kg)
Skadlig halt för växter i jord (mg/kg)	0,5 – 10 mg/l (halt i näringslösning)	Cr(III): 50 Cr(IV): 2	25-50 mg/kg (de känsligaste växterna)
Toxicitet	Flera föreningar är giftiga och cancerogena. As ³⁺ är skadligare än As ⁵⁺ . Arsenik i löslig form skadligare. Arsenit är den giftigaste föreningen.	Cr ⁶⁺ och Cr ³⁺ orsakar hälsorisker. Exponering via inandning och via hudkontakt.	Hindrar bindning av essentiella spårämnen (Fe, Zn). Ökar skadligheten av andra metaller (Cd, Ni, Cr).
Skadliga och giftiga effekter	Mattningskänsla i extremiteter, aptitlöshet, illamående, cancerogen, genotoxitet.	Irritation av hud och slemhinnor, allergier, astma, cancerogen	Orsakar bl.a. kloros, och missformning av rötter

Fortsättning

nästa

sida.

	Kadmium (Cd)	Bly (Pb)	Nickel (Ni)	Zink (Zn)
Vanligaste förekomstformerna	Cd ²⁺	Pb ²⁺ , Pb ⁴⁺	Ni ¹⁺ , Ni ²⁺ , Ni ³⁺	Zn ²⁺
Stabilaste oxidationstillståndet	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
Vattenlöslighet	Mobilast då jordens pH är 4,5-5,5. Vid alkaliska förhållanden nästan immobil. Mobiliteten ökas via komplexbildning med andra föreningar, andra metalljoner samt vid reducerande förhållanden (kontrollera).	Blyets löslighet och mobilitet i jord är låg. Lösligheten ökas av lågt pH och via komplexbildning med lösliga föreningar.	Förekommer löslig som Ni ²⁺ -jon bundet humuskomplex eller organiska salter. Mobiliteten av nickel ökas av jordens surhet eller brist på organiskt material eller lera.	Löslighet störst då pH är under 5. Lösligheten ökas av komplexbildning med organiska och oorganiska ligander.
Haltnivåer: -jord -finfraktion i morän - grundvatten	0,1-0,5 mg/kg 1 mg/kg <0,5 µg/l	15-25 mg/kg 0,02-2,3 µg/l	 11-90 mg/kg 3,7 – 14,8 µg/l	50-100 mg/kg 66 ± 34 mg/kg
Bindning	Bindt till järnoxider, organiskt material och lera. Bindt vid alkaliska förhållanden.	Anrikas i jorden ytskikt. Bindt bl.a. till organiskt material, järn-, aluminium- och manganoxider samt lera.	Bindt till organiskt material och lera. Bioackumuleringen är inte märkbar.	Bindt till hydratiserade metalloxider, lera, organiskt material och suspenderade partiklar.
Kd (typiska data från Sverige)	30	1000	100	100
Finskt normvärde Finskt gränsvärde	0,5 mg/kg 10 mg/kg (nytt förslag 10 mg/kg)	60 mg/kg 300 mg/kg	60 mg/kg 200 mg/kg (nytt förslag 300 mg/kg)	150 mg/kg 700 mg/kg (nytt förslag 700 mg/kg)
Skadlig halt för växter i jord (mg/kg)	1 mg/kg		50 mg/kg (tillväxten fördröjs)	50 mg/kg
Toxicitet	Lång biologisk halveringstid. Skadligast i löslig form.	Exponering via näringskedjan eller via inandning. Giftig speciellt i jonform och som organiskt komplex.	Låg uppsugning i tarmkanalen. Toxisk i höga halter.	Lösliga former skadligare. Skadligheten ökar samverkan med koppar, nickel och krom.
Skadliga och giftiga effekter	Anrikas i lever och njurar. Tarm- och luftvägssymptom. Skadar njurar, lungor, och benskallet. Cancerogen och teratogenisk.	Försvårar bildandet av röda blodkroppar och reaktioner inne i cellen samt skadar det centrala nervsystemet.	Cancerogen, beröringallergi. Hos djur fördröjs tillväxt, övriga fysiologiska förändringar.	Cancerogen

Appendix B. Laktester

Tabell 1. *Exempel på aspekter som bör beaktas vid laktestning av förorenad jord med metoder som utvecklats för avfallsmaterial.*

Parameter	Inverkan	Kommentar
Förorenings förekomstform (kemisk förening, bindningen till jordpartiklarna)	Löslighets- och utfällningsreaktionerna skiljer sig mellan avfallsmaterial och jord. Varje fall är specifikt och oftast behövs en skild studie av sannolika förekomstformer av föroreningar på basis av utsläppskällan och miljöförhållanden.	Förenklingar nödvändiga i testningen och riskbedömningen. Ett problem är också svårigheten att få representativa prover för testning (ofta stora variationer i halter).
Partikelstorlek	Lerjordar innehåller små partiklar som kan transportera föroreningar.	Metoden för separationen av eluat från ett laktest bör bedömas noggrant om jordmaterialet innehåller små partiklar (se nedan)
Humushalt i jord	Föroreningarna kan sorberas till den organiska fraktionen och mobiliseras som DOC-bundet material. Speciellt utlakningen av organiska föroreningar korrelerar ofta med lakmediets DOC-halt.	Eluatets DOC-halt bör beaktas vid bedömning av ”utlakningen” av skadliga ämnen
Nedbrytning (Biodegradation)	Förändringar kan inträffa i jordmaterial, vilket orsakar förändring av pH och DOC-halt.	Vid långa testprocedurer (t.ex. kolonntester) bör speciellt beaktas hur den biologiska aktiviteten kan hindras (t.ex. genom strålning av jordmaterialet före testning eller genom tillsats av t.ex. natriumazid i lakmediet)
Reproducerbarheten i testningen	Problem med att få representativa delprover, då jordmaterial ofta är heterogent	Speciellt separationsmetoden av eluat från en jord-vattenblandning orsakar skillnader mellan testlaboratorier. Ett jordlager ovanpå en filtreringsmembran fungerar ofta som ett extra filter. Också testförhållandena inverkar (t.ex. membranens diameter, membrantyp, uppsamlad eluatmängd).
Sorptionen till testapparatur	Specialproblem i testning av organiska ämnen	Sorptionsrisken stor i plastmaterial och membraner. Användning av glaskärl, rostfritt stål, teflon i testapparatur rekommenderas
Lakmedia	Jordmaterial innehåller ofta salter, vilket höjer ledningsförmågan. Användning av avjoniserat vatten som lakmedium kan vara motiverat.	Lerhaltiga jordar ger praktiska problem vid testning, då dessa ger ett neutralt pH-värde och innehåller småpartiklar som orsakar igensättning av membranen
Testtid	Testtiden skall vara tillräckligt lång för att ett jämviktsläge skall kunna uppnås. En lång testtid kan dock leda till ett sönderfall av t.ex. humusmatrisen (speciellt i skaktest), vilket leder till en förhöjning av DOC-halten.	En skaktid på 1-2 dygn är oftast optimal.

Tabell 2. Kortfattad beskrivning av några standardiserade laktester.

Metod	Princip	Information
Skaktest med två lakcyklar (ENVIR 005, prEN12457-3) Nyeste nummer	Testmaterialet skakas i vatten i två efterföljande lakcyklar, där förhållandet mellan lakmedia och testmaterialet är litet i första lakcykeln. Eluatet från båda lakcyklarna analyseras	ger ett grovt mått om utlakningsnivån och –förloppet
Kolonntest (ENVIR 002, prEN14405) Up-flow WI 292035: Down-flow	Vatten pumpas igenom en kolonn som innehåller testmaterialet. Uppkomna lakvattenfraktioner analyseras.	beskriver utlakningsloppet på kort och mellanlångt sikt samt ger information om lakvattnets sammansättning, då olika vattenmängder pumpats igenom avfallsmaterialet
Tillgänglighetstest (ENVIR 003) Nyeste nummer	Finnalet testmaterial blandas i vatten i ett två stegs test med pH-justering. Blandningens pH-värde hålls först vid pH 7, varefter blandningen filtreras. Därefter blandas det avfiltrerade provet med en ny vattenmängd och blandningens pH justeras till 4, varefter blandningen filtreras. Eluatet från båda pH-justeringarna sammanslås och analyseras..	ger ett mått på tillgängligheten för utlakning vid extrema förhållanden, vid totalt sönderfall av materialet och vid eliminering av materialets buffreringsförmåga
Tillgänglighetstest vid oxiderande förhållanden (ENVIR 006)	Tillägg till ovan: tillsats av väteperoxid i lakmediet	som ovan vid oxiderande testförhållanden
pH-statiska test (ref. Lehman <i>et al</i>) ANC (prEN 14429) pH-stat (WI 292033)	Testmaterialet blandas i vatten. Blandningens pH-värde hålls konstant med tillsats av syra eller bas. Blandningen filtreras och eluatet analyseras	Ger information om inverkan av pH på utlakningsnivån och materialets neutraliseringskapacitet

Lakning som funktion av L/S- kvot

En viktig del av arbetet vid en riskvärdering och användbarhetsvärdering av en förorenad jord är att bestämma hur lång tid det tar för jorden att lakas ut, på potentiellt tillgängliga föroreningar, under realistiska omständigheter.

Det är i dessa sammanhang nödvändigt att bestämma utlakningshastigheten som funktion av tiden.

Ämne-transporten ut ur grovkorniga material som jord, beror dels på den hastighet (mängd per tidsenhet) som materialet genomströmmas av vatten och dels på sammansättningen på vattnet som genomströmmar marken. I deponeringssammanhang kallas det genomströmmande vattnet för perkolat.

Antag att det för jord, vid normalt förekommande strömhastigheter och vanliga föroreningskomponenter, finns ett samband mellan genomströmmande vatten, deponerat material och sammansättning på vattenfasen/perkolatet. Denna sammansättning kommer som regel att förändras med tiden eller med mängden genomströmmande vatten. Det är därför ofta passande att beskriva sammansättningen på perkolatet från utlakningen av restprodukter och jord som en funktion av vätske-/fastfasförhållandet ($L/S = \text{Liquid/Solid}$). L är den totala vattenmängd som vid given tidpunkt strömmar genom materialet och S är volymvikten av det genomströmmade materialet. Om utlakningsförloppet kan beskrivas som funktionen av L/S möjliggör detta att man kan använda laboratorie- och pilotskaleundersökningar till uppskattning av utlakningsförloppet i en verklig situation.

Om vattnets genomströmningsförhållanden är kända kan L/S -skalan eventuellt omsättas till en tidsskala. Detta medför att perkolatsammansättningen kan uppskattas som en funktion av tiden, se t.ex. Hjelm & Traberg (1995). Omräkningen mellan L/S och tiden kan ske med följande formel:

$$t = t_0 + (L/S) \times d \times H/I \quad (4.1)$$

Där t_0 är tiden det tar för infiltrationsvattnet att nå botten av den deponerade materialet, d är torrdensiteten, H är höjden/trycket på det utlagda materialet och I är nettoinfiltrationshastigheten av nederbörden.

I tabell 4.1 kan man se L/S -förhållandet kopplat till ett tidsperspektiv för några olika värden för I och H . Man har räknat med en genomsnittlig torrdensitet på 1 t/m^3 . $H = 1$ är relevant för många bedömningar av användningsområden medan $H = 10$ är mer relevant vid deponering.

Tabell 4.1 Beräkningar av sambanden mellan L/S och tid för olika H och olika I. Genomsnittlig torrdensitet i beräkningarna är 1 t/m³

Höjd H	Infiltration I	L/S	Tid (t-t ₀)	Höjd H	Infiltration I	L/S	Tid (t-t ₀)
m	mm/år	l/kg	år	m	mm/år	l/kg	år
1	10	0,1	10	10	10	0,1	100
1	10	0,5	50	10	10	0,5	500
1	10	1,0	100	10	10	1,0	1000
1	10	2,0	200	10	10	2,0	2000
1	10	10	1000	10	10	10	10000
1	100	0,1	1	10	100	0,1	10
1	100	0,5	5	10	100	0,5	50
1	100	1,0	10	10	100	1,0	100
1	100	2,0	20	10	100	2,0	200
1	100	10	100	10	100	10	1000
1	300	0,1	0,3	10	300	0,1	3,3
1	300	0,5	2	10	300	0,5	17
1	300	1,0	3	10	300	1,0	33
1	300	2,0	7	10	300	2,0	67
1	300	10	33	10	300	10	333

I tabell 4.1 ser man att det första eluatet från kolonnutlakningstestet som brukar ha ett L/S förhållande på 0,1 l/kg svarar mot en utlakningstid på 0,3 – 100 år. Det lägsta L/S-värde som används vid batchutlakningstest är 2 l/kg. Detta L/S-värde svarar mot till en utlakningstid på 7 – 2000 år. Detta illustrerar en begränsning med utlakningstestet, särskilt om utlakningstestet är ett batchtest då man inte får någon information om det första perkolatet. Sammansättningen av uppnådda resultat på perkolatet är ett medelvärde över den betraktade L/S-perioden. För att undersöka det första perkolatet krävs det att man gör lysimetertester, eftersom lysimetertester är anpassade till att undersöka ämnesutlakning vid mycket låga L/S-förhållanden.



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