

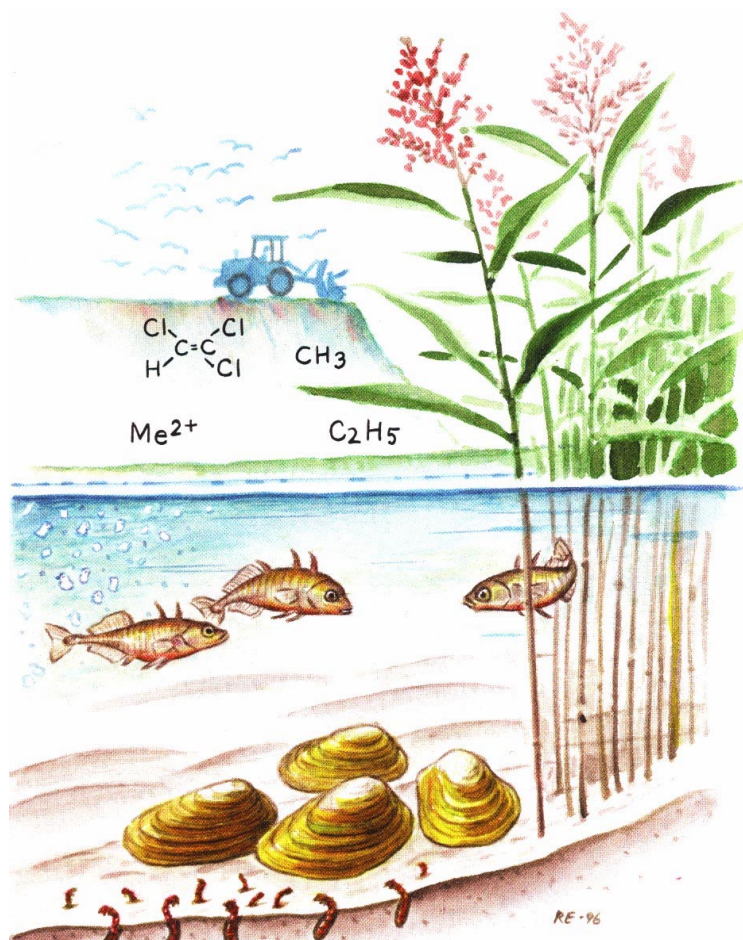


# rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

## Utveckling av metoder för Karakterisering av lakvatten från avfallsupplag

Slutrapport



Cecilia Öman, Marianne Malmberg och Camilla Wolf-Watz  
B 1353  
Stockholm, april 2000

RVFs Utvecklingsatsning Deponering Rapport nr 3. 2000



<b>Organisation/Organization</b> IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	<b>RAPPORTSAMMANFATTNING</b> <b>Report Summary</b>
<b>Adress/address</b> Box 21060 100 31 Stockholm	<b>Projekttitel/Project title</b>
<b>Telefonnr/Telephone</b> 08 598 563 00 / +46 8 598 563 00	<b>Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor</b> Naturvårdsverket, Renhållningsverksföreningen (RVF) och 12 avfallsbolag
<b>Rapportförfattare/author</b> Cecilia Öman, Marianne Malmberg och Camilla Wolf-Watz	
<b>Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report</b> Utveckling av metoder för karakterisering av lakvatten från avfallsupplag - Slutrapport Development of methods for characterisation of landfill leachates – Final report	
<b>Sammanfattning/Summary</b> Syftet med föreliggande projekt var att utveckla en metod för karakterisering av lakvatten från avfallsupplag. Projektet inleddes med insamling av prov från avfallsupplag och analys av ett stort antal parametrar. Parametrarna inkluderade i) allmän karakteriserande parametrar, ii) metaller och andra grundämnen, iii) metallorganiska föreningar, iv) organiska föreningar och summparametrar samt v) toxicitet sedan utvärderades resultaten. Utvärderingen inkluderade bedömning av provtagning, provhantering, kemiska analyser och biologiska tester samt parametrarnas miljörelevans och representativitet. Föreliggande rapport beskriver projektets genomförande, resultat och slutsatser. I en parallell rapport har slutsatser och erfarenheter sammanställts till en metodik för karakterisering av lakvatten (Öman et al. 2000).	
<b>Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords</b> Karakterisering, lakvatten, lakvattensediment, kemiska analyser, miljöföroreningar, toxikologiska tester, provtagning, provhantering, metaller, metallorganiska föreningar, organiska föreningar	
<b>Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data</b> IVL Rapport/report B 1353	
<b>Beställningsadress för rapporten/Ordering address</b> IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm fax: 08-598 563 90, e-mail: <a href="mailto:publicationservice@ivl.se">publicationservice@ivl.se</a>	

# Tillkännagivanden

Författarna vill tacka alla finansiärer för medel som avsatts för genomförandet av föreliggande projekt. Projektet har finansierats till hälften av

- Naturvårdsverket och till hälften av näringslivet. Finansiärer från näringslivet har varit:
- Svenska Renhållningsverksföreningen (RVF),
- Söderhalls Renhållningsverks AB (SÖRAB),
- Tekniska verken i Linköping AB,
- Ragn Sells AB tillsammans med Ragnar Sellbergs Stiftelse,
- Västmanlands avfallsaktiebolag (VAFAB),
- Göteborgsregionens avfallshantering (Renova AB),
- Härnösands Energi och Miljö AB,
- Norra Åsbo Renhållning AB (NÅRAB),
- SRV Återvinning AB,
- Västra Mälardalens Renhållnings AB,
- Motala kommun,
- Nordvästra Skånes Renhållnings AB (NSR) och
- Uppsala kommun.

Ovanstående har också på ett förtjänstfullt sätt medverkat i en referensgrupp som har träffats regelbundet under projektets gång.

Författarna vill också tacka flera personer som har bidragit med sin kunskap och/eller genomfört delmoment av projektet. Några av dessa personer är följande:

Jonas Röttorp, Malin Ribbenhed och Anna Björklund, IVL	Multivariat analys (MVA)
Malin Ribbenhed, IVL	Fraktionering map. partikelstorlek
Peter Solyom, IVL	Kemisk och toxikologisk karakterisering
Lennart Kaj och Mikael Remberger, IVL	Kemiska analyser av organiska föreningar
Kerstin Hommerberg och Krister Larsson, IVL	Kemiska analyser för allmän karakterisering
Brita Dusan, IVL	Kemiska analyser av metaller
Anders Svensson, IVL	Fraktionering före toxicitet och Microtox test
Uwe Fortkamp och Staffan Filipsson, IVL	Jonbyte av ammonium
Tomas Viktor, IVL	Toxicitetstest med sebrafisk
John Sternbeck, IVL	Utvärdering av metaller och sedimentprovtagning
Ann-Sofie Allard, IVL	Provtagning och toxicitetstest med maskar och växter
Anna Lisa Broström, IVL	Textredigering
Annette Pettersson, Thalassa	Toxicitetstest med <i>Raphidocelis subcapitata</i>
Göran Svenstam, VVL	Toxicitetstest med <i>Ceriodaphnia dubia</i> och Microtox
Britta Eklund och Ellen Bruno, ITM, Stockholms universitet	Toxicitetstest med <i>Ceramium strictum</i> ,

Vid provtagningarna har vi dessutom fått värdefull hjälp av avfallsbolagens personal.

Författarna vill tacka ovanstående och andra personer som medverkat i projektet för gott arbete och samarbete.

## Sammanfattning

Det finns idag över 500 aktiva avfallsupplag och cirka 6 000 avslutade äldre avfallsupplag i Sverige. Totalt uppsamlades 7 miljoner m<sup>3</sup> lakvatten från de aktiva avfallsupplagen under 1996. Lakvatten från avfallsupplag med hushållsavfall och industriavfall innehåller föreningar som är miljöfarliga. Kunskapen är begränsad om vad som händer med ämnena i upplagen och föreningarnas påverkan på miljön. På grund av den stora mängden föreningar i lakvatten är det endast möjligt att analysera en bråkdel. För karakterisering av lakvattnet från avfallsupplag och av dess giftighet finns inga fastställda allmänna metoder därför var syftet med föreliggande projekt att utveckla en sådan metod.

Projektet inleddes med insamling av prov från avfallsupplag. Elva obehandlade lakvatten, ett behandlat lakvatten och fem lakvattensediment samlades in. Ett stort antal parametrar analyserades och utvärderades. Parametrarna inkluderade i) allmän karaktäriserande parametrar, ii) metaller och andra grundämnen, iii) metallorganiska föreningar, iv) organiska föreningar och summaparametrar samt v) toxicitet. Utvärderingen inkluderade bedömning av provtagning och provhantering, kemiska analyser och biologiska tester samt parametrarnas miljörelevans och representativitet. Föreliggande rapport beskriver projektets genomförande, resultat och slutsatser. I en parallell rapport har slutsatser och erfarenheter sammanställts till en metodik för karakterisering av lakvatten (Öman et al. 2000).

Resultaten från studien visade att pH och konduktivitet varierade signifikant. pH i lakvattnen hade förhöjts vid deponering av kalk, dessutom fanns det ett samband mellan hög konduktivitet, hög temperatur och stor andel deponerad aska och slagg. Lakvattnens temperatur var ofta förhöjda i förhållande till omgivningens lufttemperatur. Mängden suspenderat material och mängden organiskt kol i lakvattnen var signifikant högre än normalt förekommande bakgrundsvärden, och än vad som släpps ut från reningsverken. Andelen organiskt material i det suspenderade materialet och i torrsubstansen varierade mycket. Kloridhalten i lakvattnen var signifikant högre än vad som klassas som höga halter i grundvatten. Ammonium, flera metaller samt EOX koncentrationerna i lakvattnen var signifikant högre än i utsläppen från reningsverk, och i koncentrationer som kan vara toxiska för akvatiska organismer. Dessutom medför ammonium att lakvattnen är eutrofierande. Koppar, nickel, zink och eventuellt kadmium förekom i sådana koncentrationer att ekotoxikologiska effekter kan föreligga även efter utspädning i naturen. Metallernas förekomstform är dock av avgörande betydelse för toxiciteten och tillgängligheten. Monocykliska kolväten, PAH, ftalater, klorbensener och klorfenoler förelåg i dessa lakvatten i högre koncentration än i renat vatten från reningsverk.

Lakvattnens höga halter av ammoniumkväve, salt och elementärt svavel kan ge problem vid biologisk toxicitetstestning, eftersom dessa ämnen har kraftiga effekter på många organismer. Resultaten visade att ammoniumkväve är måttligt toxiskt för rödalgen *Ceramium*, grönalgen *Raphidocelis (Selenastrum)*, kräftdjuren *Ceriodaphnia* och *Nitocra* och för sebrafisk. Däremot är både ammoniumkväve och klorid är mycket lågtoxiskt för Microtox. Resultaten visade att lipofila egenskaper kännetecknade lakvatten som var toxiska i Microtox-test. Slutsatserna var också att toxiciteten var komplex och orsakades av flera olika typer av föreningar. Resultat från studien indikerade att det inte var möjligt att avlägsna ammonium från lakvatten utan att signifikant förändra lakvattnens karaktär i övrigt.

Studien har visat att hantering av prov är av största vikt och att det trots mycket noggrann hantering ändå föreligger risk för störning av proverna. Störningar orsakas av bland annat kontaminering och förluster under provtagning, provhantering, konservering, kemiska analyser och biologiska tester. Dessutom är det svårt att ta representativa prov, både vad gäller rums- och tidsvariationer. Resultaten tyder på att konservering med natriumazid och förvaring i kyla var den bästa förvaringsmetoden för organiska föreningar. Generellt görs bedömningen att filtrering av lakvatten för analys av metaller inte kan rekommenderas vid allmän karakterisering eftersom felkällorna kan vara stora. Koncentrationen av organiska föreningar skilde sig signifikant vid provtagningar från samma plats vid olika tidpunkter.

Deponerad aska och kalk gav utslag på vissa parametrar men inga andra samband med andra avfallsslag kunde utläsas. Det var inte heller möjligt att se några samband mellan nederbörd och analysresultat. Slutsatserna från studien indikerade att det var möjligt att använda multivariat analys (MVA) för modellering av enskilda avfallsupplag med avseende på koncentrationer av organiska föreningar.

Föreliggande studie utgör ett bra underlag för utveckling av karakteriseringsmetod för lakvatten. Värdet av en karakterisering ökar med antalet analyserade parametrar. Dock bör COD<sub>Cr</sub> uteslutas ur programmet av miljömässiga skäl, när detta kan anses möjligt. I rapporten betonas lakvattnens miljöfarliga egenskaper vilket är ett resultat av projektets inriktning. Dock har ingen bedömning av lakvattnens miljöfarlighet i förhållande till andra utsläpp genomförts. Fortsatt forskning avseende lakvatten bör inriktas mot att bestämma belastning på miljön uttryckt i mängd per tid. Vidare är det av största betydelse att bestämma denna typ av belastning även för andra utsläppskällor.

## Abstract

There are currently over 500 active landfills and approximately 6 000 former non-used waste sites in Sweden. For 1996, the active sites released a total of 7 million m<sup>3</sup> of leachwater. Although it is well established that leachwaters from domestic and industrial waste tips contain environmental pollutants, knowledge is limited regarding the processes involving these species within the waste tip and the subsequent effects on the environment. Since a great number of different chemical compounds are present in leachwater, cost-effective analysis efforts can focus only on a fraction of the total. At present however, no general standard procedure is yet available for the determination of toxicity and characterisation of leachwater from waste tips. The aim of this project was thus to develop such methodology.

At the start of the project, samples were collected from waste sites; eleven untreated and one treated leachwater together with five leach water sediments. A large number of general parameters were analysed and evaluated; metals and other fundamental elements, organometallic species, organic compounds, sum of various parameters and toxicity. The study included an assessment of the sample collecting and treatment procedures, the chemical analyses and biological tests used, and not least the parameters' environmental relevance and representativity. The present report thus describes the project's methodology, results and conclusions. In parallel with this work, a secondary report (Öman et al., 2000) has outlined a recommended method procedure for characterisation of leachwaters based on the conclusions and experiences presented here.

The results from the study showed that pH and conductivity varied significantly. A correlation was observed between high conductivity values, high temperatures and large fractions of ash and slag in the waste. Leachwater temperature was often higher than the surrounding ambient air temperature. The quantities of suspended material and organic carbon in the leachwater was clearly higher than both the normally occurring background values and that released from waste treatment plants. It should be noted however, that the fraction of organic carbon in the suspended material and in the dry substance could vary greatly in the samples. Chloride concentrations in the leachwaters were significantly higher than those levels classed as high in groundwater. Similarly, ammonium, several metals and EOX concentrations were also clearly above levels in waters released from water treatment plants and above those levels considered as toxic for aquatic organisms. Ammonium in leachwater leads to eutrophication effects. In addition, copper, nickel, zinc and possibly cadmium existed at levels where ecotoxic effects occur even when diluted further in the environment. The chemical form of the metals present is however important in determining the resulting toxicity and availability. Mono-aromatics, PAH, phthalates, chlorobenzenes and chlorophenols were

measured in the leachwaters at higher concentrations than in treated waters from water treatment plants.

The leachwaters' high concentrations of ammonium nitrogen, salt and elemental sulphur can cause problems in biological toxicity tests since these species have severe effects on many organisms. The results showed that ammonium nitrogen is measurably toxic for red algae *Ceramium*, green algae *Raphidocelis (Selenastrum)*, the crustaceans *Ceriodaphnia* and *Nitocra*, and also for zebra fish. Chloride was mildly toxic for all the tested organisms. Elemental cyclic sulphur (S<sub>8</sub>) has been shown to interfere with the Microtox test even at very low concentrations. The indications are that sulphur is even toxic for other organisms. The results showed that the lipophilic properties of the leachwaters were accountable for the toxicity measured in the Microtox test. One could conclude however that the toxicity was a complex issue, which could be caused by several types of chemical species. Trials in this study showed that it was not possible to remove ammonium from the leachwater without significantly changing other properties of the leachwater.

The study has shown that especially sample handling is critical and that even with extra care there still remains a risk for interference occurring in the measurements. This is caused by contamination occurring during sampling, sample handling, sample conservation, chemical analyses and changes of the sample during filtration. In addition, errors can arise from unrepresentative sampling in terms of both time and space. The results indicate that treating the samples with sodium azide and cold storage was the best procedure for conserving organic compound samples. In general it can be assumed that filtration of the leachwater for metal analysis cannot be recommended since large error sources can be introduced. Measured organic species sampled at the same place could differ significantly at different points in time.

Although deposited ash and lime gave a response for certain parameters, no other relationships with either type of waste or precipitation could be observed with the analysis results. A conclusion from the study however was that multivariate analysis (MVA) could be used for modelling of individual landfills with regard to concentrations of organic compounds.

The present work constitutes a sound base for establishing a general characterisation method for leachwater. The value of this type of work increases with the number of analysed parameters. Analyses of COD<sub>Cr</sub> ought to be excluded where possible from the tests for environmental reasons. As outlined in the aim of the project, the report identifies and emphasises the hazardous properties of leachwater. No assessment has been made however of just how toxic leachwaters are in comparison to other waste discharges. Further work on leachwaters ought to focus on determining the pollutant load on the environment expressed in a quantity per time. Similarly, an evaluation of environment loads from other discharge sources is warranted.

## Innehållsförteckning

Förkortningar och definitioner.....	7
Förord .....	9
1. Inledning.....	10
2. Metod.....	10
3. pH, konduktivitet och temperatur .....	12
4. Suspenderat material, torrsubstans och glödgningsrest .....	14
5. BOD <sub>7</sub> , COD <sub>Cr</sub> , TOC, DOC och POC.....	16
6. Närsalter .....	20
7. Salter och alkalinitet .....	28
8. Metaller och andra grundämnen .....	30
9. Metallorganiska föreningar.....	46
10. EGOM, AOX, EOX, alifatiska och aromatiska kolväten.....	48
11. Organiska föreningar .....	52
12. Toxicitet .....	72
13. Bedömning av risk för kontaminering i fält .....	108
14. Jämförelser mellan förvaringsmetoder .....	111
15. Jämförelser mellan analyslabb .....	119
16. Jämförelse mellan analysresultat och avfallsslag .....	120
17. Jämförelse mellan analysresultat och nederbörd.....	121
18. Jämförelse mellan provtagningar på samma plats vid två tillfällen .....	122
19. Jämförelse mellan obehandlat lakvatten och lakvatten behandlat med SBR teknik .....	124
20. Möjlighet att avlägsna ammoniak före bestämning av toxicitet.....	125
21. Filtrering.....	126
22. Fraktionering med avseende på partikelstorlek.....	129
23. Fraktionering med avseende på toxicitet.....	130
24. Multivariat data analys (MVA) .....	135
25. Diskussion .....	141
26. Slutsatser .....	142
27. Fortsatt forskning .....	143
28. Referenser .....	144
Bilaga 1. Bilder från provtagningsplatser	
Bilaga 2. Studie av ammonium/ammoniak- och kloridhalters inverkan på tillväxt hos grönalgen <i>Raphidocelis subcapitata</i> .	



## Förkortningar och definitioner

Aerob	Syreinhållande
Akuttoxisk	Kraftig, tämligen omedelbar påverkan på en testorganism
Algtest	Toxicitetstest med en mikroskopisk alg
Alifatiska kolväten	Kolväten med raka, oöppnade kedjor
Alkalinitet	Alkalinitetens storlek är ett mått på vattnets förmåga att motstå försurning.
Alkaner	Kolväten med mättade alifatiska kedjor
Anaerob	Syrefri
Antagonism	Motverkande effekter
AOX	Adsorberbara organiska halogenerade ämnen eller ämnesgrupper
Aromatiska kolväten	Kolväten som innehåller bensenringar
Bioackumulerbara ämnen	Ämnen som förekommer i högre koncentrationer i biota än i omgivande medie
Biomagnifierbara ämnen	Ämnen som förekommer i stigande koncentrationer med ökande trofivåer dvs längre upp i näringskedjan
BOD	Biokemisk syreförbrukning (Biochemical Oxygen Demand)
Ceriodaphnia test	Toxicitetstest med ett mikroskopiskt kräftdjur
COD	Kemisk syreförbrukning (Chemical Oxygen Demand)
Denitrifikation	Reduktion av nitrit eller nitrat under medverkan av bakterier
DOC	Löst organiskt kol (Dissolved Organic Carbon)
EC <sub>50</sub> , EC <sub>20</sub> , EC <sub>10</sub>	Den koncentration som ger specificerad effekt hos 50 %, 20 % respektive 10 % av försöksorganismerna (Effect Concentration)
EGOM	Extraherbart gaskromatograferbart organiskt material
EOX	Extraherbara organiska halogenerade ämnen eller ämnesgrupper
Essentiell	Livsviktig, krävs för överlevnad
Eutrofiering	Övergödning
Halogenerade ämnen	Organiska föreningar som innehåller, fluor, klor, brom eller jod
Katjon	En positivt laddad jon
Kolloider	Små partiklar
K <sub>ow</sub>	Fördelningskoefficient för ett ämne mellan oktanol och vatten. Mått på ämnets hydrofobicitet
LC <sub>50</sub> , LC <sub>10</sub> , LC <sub>10</sub>	Den koncentration som orsakar 50 %, 20 % respektive 10 % dödlighet hos försöksorganismerna (Lethal Concentration)
LOEC	Den lägsta koncentration där specificerad effekt observeras

MATC	Maximalt acceptabel toxisk koncentration dvs geometrisk medelvärde av NOEC och LOEC
Microtox test	Screeningtest med marin luminicerande bakterie
Mutagenicitet	Ämne eller ämnesgrupps förmåga att förändra det genetiska materialet i celler
MVA	Multivariat dataanalys
Nitrifikation	Oxidation av ammoniumjoner (eller ammoniak) till nitrit och nitrat under medverkan av bakterier.
NOEC	Den högsta koncentration där specificerad effekt inte observeras
NOTEL	Den nivå då ingen toxisk effekt observerades (No-observed-toxic effect-level)
PBS	Potentiellt Bioackumulerbara Substanser
pH	Negativa logaritmen för vätejonaktiviteten i mol/l.
POC	Flyktigt organiskt kol (puregeable Organic Carbon)
POP	Persistenta organiska föreningar
Redoxpotential	Ett mått på elektronaktiviteten (och syrehalt) och kan sägas vara ett mått den drivkraft varmed ett ämne kan oxideras.
Reproduktion	Fortplantning
Suspenderade	Uppslammade
Synergism	Samverkande effekter
TOC	Totalt organiskt kol

### Kemiska beteckningar för grundämnena

Ag	Silver	Hg	Kvicksilver	Rb	Rubidium
Al	Aluminium	In	Indium	Rh	Rodium
As	Arsenik	K	Kalium	S	Svavel
Ba	Barium	La	Lantan	Sb	Antimon
Be	Beryllium	Li	Litium	Sc	Skandium
Bi	Vismut	Mg	Magnesium	Se	Selen
Ca	Kalcium	Mn	Mangan	Sn	Tenn
Cd	Kadmium	Mo	Molybden	Sr	Strontium
Co	Kobolt	Na	Natrium	Te	Tellur
Cr	Krom	Nb	Niob	Tl	Tallium
Cu	Koppar	Ni	Nickel	V	Vanadin
Fe	Järn	Pb	Bly	W	Volfram
Ga	Gallium	Pd	Palladium	Y	Yttrium
Ge	Germanium	Pt	Platina	Zn	Zink
				Zr	Zirkonium

## Förord

Detta projekt har tillkommit på initiativ av IVL och är finansierat av Naturvårdsverket och näringslivet tillsammans.

Följande personer har medverkat i projektets referensgrupp (under hela eller delar av projektet). Referensgruppen har haft 7 möten under projektets gång.

Herman Brundin och Hanna Gustafson	SÖRAB
Katarina Ingvarsson	Tekniska verken i Linköping
Staffan Ågren	Ragnar Sellbergs Stiftelse
Ingemar Stenbeck	Ragn Sells Avfallsbehandling AB
Christer Nordling	VAFAB
Eva Johansson	Renova AB
Peter Häggström	Härnösand Energi och Miljö AB
Dan Waldemarsson och Johanna Torstendahl	NÅRAB
Anna Thuresson och Barbro Broman	Västra Mälardalens Renhållnings AB
Leif Nilsson och Anette Ekman	Motala kommun
Jan-Erik Meijer och Åsa Bengtsson	NSR
Marina Jonsson	Uppsala Kommun
Elisabeth Svensson och Tomas Forslund	SRV Återvinning AB
Thomas Rihm	RVF
Lena Pettersson	Länsstyrelsen i Stockholms län
Helena Helgesson och Florence Axelsson	Länsstyrelsen i Östergötlands län
Ola Wik	Länsstyrelsen i Gävleborgs län
Karin Öberg, Magnus Montelius, Cecilia Aulin, Fredrika Norman och Sofia Tingstorp	Naturvårdsverket
Bengt-Erik Bengtsson	ITM, Stockholms universitet
Projektet har praktiskt genomförts av: Lena Wennberg	IVL - Ansvarig för toxicitetstudier under 1996/97 (Öman och Wennberg 1997)
Marianne Malmberg	IVL - Ansvarig för toxicitetstudier under 1997/98 och 1998/99
Camilla Wolf-Watz (f Spännar)	IVL - Projektsamordnare under 1997/98 och 1998/99
Cecilia Öman	IVL - Projektledare under hela perioden

# 1. Inledning

Det finns i Sverige idag över 500 aktiva avfallsupplag, varav cirka 120 enbart tar emot slam. Dessutom finns cirka 6 000 avslutade äldre deponier i Sverige. Den totala mängd som deponerats under 1996 var 5,1 miljoner ton, vilket motsvarade en minskning på nära 1 miljon ton sedan 1994. Total uppsamlades cirka 7,2 miljoner m<sup>3</sup> lakvatten från de aktiva avfallsupplagen under 1996 (Naturvårdsverket, 1998a). Lakvatten från upplag med hushållsavfall och industriavfall innehåller föreningar som kan vara giftiga för organismer eller på annat sätt miljöfarliga. På grund av den stora mängden föreningar i lakvattnet är det inte möjligt att analysera alla, det är i verkligheten endast realistiskt att analysera en bråkdel, med tanke på befintliga analysmetoder, kostnader och tid. Kunskapen är begränsad om vad som händer med dessa ämnen i upplaget och vad som hamnar i lakvattnet (Öman, 1998). Detta medför svårigheter att bedöma lakvattnets påverkan på miljön. Effekterna av de miljöpåverkande föreningarna är dessutom mycket olika.

## 1.1 Syfte

För karakterisering av lakvattnet från avfallsupplag och av dess giftighet finns inga fastställda allmänna metoder. Syftet med föreliggande projekt är att utveckla en metodik med vilken lakvatten från avfallsupplag kan karakteriseras. Resultaten från karakteriseringen ger bland annat värdefull information inför valet av behandlingsmetoder för lakvattnet.

## 2. Metod

Lakvatten från elva avfallsupplag har samlats in och undersökts. Från ett avfallsupplag togs dessutom ett lakvattenprov efter behandling med SBR-teknik (Sequence Batch Reactor). Förutom lakvatten togs prov på lakvattensediment från fem av de elva upplagen. Med lakvattensediment avses här partiklar som transporterats med lakvatten ut ur upplagen. Provet tas antingen i botten av lakvattendammar eller i gropar där partiklar sedimenterat när lakvatten har passerat. De elva upplagen har sammanställts i Tabell 2.1 tillsammans med respektive provbeteckning. Provbeteckningen används fortsättningsvis i rapporten.

Tabell 2.1 Sammanställning av de avfallsupplag som provtagits i föreliggande projekt samt respektive avfallsbolag och geografisk placering. Dessutom anges upplagens provbeteckning och vilken matris som provtagits (lakvatten eller lakvattensediment).

Provbe- teckning	Avfalls- upplag	Avfallsbolag	Plats	Matris	
				Lakvatten	Sediment
A	Hovgården	Uppsala kommun	Uppsala	X	
B	Högbytorp	Ragn Sells AB	Bro	X	X
C	Sofielund	SRV Återvinning AB	Huddinge	X	
D	Norsa	Västra Mälardalens Renhållnings AB	Köping	X	
E	Gryta	Västmanlands avfallsaktiebolag (VAFAB)	Västerås	X	
F	Äland	Härnösands Energi och Miljö	Härnösand	X	
G	Tuddarp	Motala kommun	Motala	X	X
H	Filborna	Nordvästra Skånes Renhållnings AB (NSR)	Helsingborg	X	X
I	Tagene	Göteborgsregionens avfallshantering (Renova AB)	Göteborg	X	X
J	Gärstad	Tekniska verken i Linköping AB	Linköping	X	
K	Hyllstofta	Norra Åsbo Renhållning AB (NÅRAB)	Klippan	X	X
L*	Hyllstofta	Norra Åsbo Renhållning AB (NÅRAB)	Klippan	X	

\* = Lakvatten L från Hyllstofta avfallsupplag var behandlat med SBR-teknik.

Lakvattenproverna togs så nära upplagen som möjligt för att få minimal utspädning, luftning, kontakt med sorberande material eller tid för omvandling. Detta gjordes i syfte att renodla resultaten så att dessa innehöll så lite yttre påverkan som möjligt. Valet av provtagningspunkter kan förväntas ge kraftiga vatten med höga halter av de analyserade föreningarna. Bilder från provtagningsplatserna presenteras i Bilaga 1. Endast ett prov har tagits från varje upplag, vilket innebär att variationer av lakvattnets innehåll inte ingår i projektet.

Ett stort antal möjliga parametrar för karakterisering av lakvatten utvärderades. Dessa inkluderade allmän karakterisering av lakvatten, metaller och andra grundämnen, metallorganiska föreningar, organiska föreningar och organiska summaparametrar samt toxicitet. Utvärderingen inkluderade teoretisk och praktisk bedömning av provtagning och provhantering, kemiska analyser och biologiska tester samt parametrarnas miljörelevans och representativitet.

Föreliggande rapport beskriver projektets genomförande, resultat och slutsatser. I rapporten presenteras alla analysresultat. Rapporten inleds med en sammanställning av provtagning, analys och analysresultat av samtliga parametrar som har utvärderats. Därefter följer presentationer av ytterligare delstudier som har utförts. Ytterligare en rapport presenteras i vilken slutsatser och erfarenheter har sammanställts till en metodik för karakterisering av lakvatten (Öman et al. 2000).

## **3. pH, konduktivitet och temperatur**

### **3.1 Allmänt om pH, konduktivitet och temperatur**

pH-värdet är ett mått på hur surt eller basiskt ett medium är och påverkar bland annat ämnens förekomstform och löslighet. Konduktivitet beskriver vattnets elektrolytiska ledningsförmåga och ger en uppfattning om halten lösta salter i vattnet. pH, konduktivitet och temperatur förändras när upplagen genomgår de olika omvandlingsfaserna (Öman 1991). Parametrarna mäts med fördel i fält men pH och konduktiviteten kan också bestämmas på laboratoriet. Biologisk aktivitet inuti avfallsupplagen ger förhöjda temperaturer i lakvattnet. Lakvattnets temperatur jämförs med omgivningens temperatur.

### **3.2 Provtagning och analys**

#### **Provtagningsutrustning**

Vattenproverna för pH- och konduktivitetsbestämning på laboratorium togs i maskindiskade polyetenflaskor som sköljts med avjoniserat vatten.

#### **Provtagning**

Flaskorna sköljdes med lakvatten innan de fylldes med lakvattenprovet. Flaskorna toppfylldes för att förhindra avdunstning av ämnen och för att minska påverkan från luftens syre på provet.

#### **Provhantering före analys**

Flaskorna transporterades i kyltransport till IVL där de frystes och förvarades frysta fram tills de lämnades för analys. Upptining av proverna skedde över natt i kyl (+ 8°C) före analys på laboratorium.

#### **Analysmetod**

pH mättes med en kombinationselektod och konduktivitet mättes med en konduktivitetssmätare dels i fält och dels på laboratorium. Lakvattnets och luftens temperatur mättes med termometer i fält.

### 3.3 Resultat

Resultaten sammanställs i Tabell 3.1.

Tabell 3.1 Sammanställning av analysresultat för lakvatten A-L.

Parameter	Enhet	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
pH (labb)	-	7,5	7,6	7,3	8,5	7,0	8,0	7,8	7,2	7,5	6,4	7,7	8,3
Konduktivitet	mS/m		930					860	490	1300	2700	900	430
Temp. vatten	°C	22	17	15	11	17	2	9	17	25	22	13	7
Temp. luft	°C	4	5	11	14	1	-14	10	5	6	-2	0	0

I föreliggande rapport varierade pH mellan 6,4 och 8,5. Konduktiviteten varierade mellan cirka 400 och 2700 mS/m. Lakvattnens temperatur varierade mellan 2 och 25 °C.

### 3.4 Diskussion

pH indikerade att upplagen hade lämnat den sura anaeroba (syrefria) omvandlingsfasen och att de befann sig i den metanbildande anaeroba omvandlingsfasen eller den humusbildande omvandlingsfasen. Metanbildande bakterier gynnas av ett neutralt pH mellan 6 och 8. Därmed hade upplag D ett för dessa bakterier ogynnsamt pH. (Lakvatten L är behandlat och därmed ej relevant för bedömning av omvandlingsfas). Upplag D innehöll 10 viktsprocent kalk.

Lakvatten J hade signifikant högst konduktivitet och var också det enda upplag som innehöll endast aska och slagg. Lakvatten I hade näst högst konduktivitet och hade också den näst största mängden aska och slagg (65 viktsprocent).

Lakvatten A, I och J hade högst lakvattentemperatur (22-25 °C) dessa upplag innehöll samtidigt störst andel aska och slagg.

### 3.5 Slutsats

pH och konduktivitet varierade signifikant i lakvattnen. pH indikerar att lakvattnen representerar den metanbildande anaeroba omvandlingsfasen eller den humusbildande omvandlingsfasen. Resultaten indikerade att pH i lakvattnet hade förhöjts vid deponering av kalk. Resultaten visade också på att det fanns ett samband mellan höga konduktivitetsvärden och stor andel deponerad aska och slagg. Resultaten indikerade vidare att lakvatten från upplag med stor andel aska och slagg hade högst temperatur. Lakvattnens temperatur var ofta förhöjda i förhållande till omgivningens lufttemperatur.

## 4. Suspenderat material, torrsubstans och glödgningsrest

### 4.1 Allmänt

Suspenderad substans (susp) utgörs av partiklar i ett vattenprov, som vid filtrering (genom glasfiberfilter Whatman GF/A, dvs 1,6  $\mu\text{m}$ ) kvarhålls på filtret. Halten anges efter torkning vid 105 °C. Suspenderat material är en viktig variabel eftersom det kan vara bärare av bland annat potentiellt bioackumulerbara substanser (PBS). I en undersökning av avloppsvatten från ett fotolaboratorium fann man t.ex. att PBS-mängden fördelades jämt mellan suspenderat material och vattenfas (STORK-projektet, Naturvårdsverket 1996). Vattenproverna kan vara instabila, vilket innebär att halten suspenderad substans är beroende av lagringstid, transportsätt, pH och andra omständigheter.

Ett provs torrsubstans (TS) bestäms genom torkning vid 105 °C och vägning av återstoden.

Glödgningsrest motsvarar återstoden sedan suspenderad substans eller torrsubstans glödats vid 550 °C. Ibland anges istället glödgningsförlust vilket motsvarar viktminskningen. Glödningstemperaturen 550 °C har valts därför att det vid denna temperatur sker förbränning av organiska beståndsdelar utan att större mängder oorganiska ämnen går förlorade. Glödrest anger därmed andelen av det suspenderade materialet eller torrsubstansen som inte är brännbart. För många typer av vatten kan man approximera (uppskatta) halten organiskt material i det suspenderade materialet och i torrsubstansen genom att bestämma glödgningsresten. Det finns dock ämnen som är oorganiska som försvinner vid en glödrestbestämning, t ex zink kan förångas.

### 4.2 Provtagning och analys

#### Provtagningsutrustning

Lakvattenproverna och lakvattensedimentet samlades upp i maskindiskade polyetenflaskor respektive polyetenburkar som sköljts med avjoniserat vatten.

#### Provtagning

Flaskorna sköljdes med lakvatten innan de fylldes med lakvattenprovet. Flaskorna toppfylldes för att förhindra avdunstning av ämnen och för att minska påverkan från luftens syre på provet. Burkarna toppfylldes med lakvattensediment.



### Provhantering före analys

Proverna transporterades till laboratoriet i kyltransport (0-4 °C) på kortare tid än 4 timmar och förvarades i kyl (4 °C) före analys. Analysen skedde inom 24 timmar efter provtagningen.

### Analysmetod

Analyserna gjordes på IVL enligt standardmetoder (Tabell 4.1).

Tabell 4.1 Analysmetoder för suspenderat material, torrsubstans och glödgningsrest.

Parameter	Analysmetod	Matris
Suspenderat material	SS 028112-3	Lakvatten
Torrsubstans	SS 028112-3	Lakvatten och sediment
Glödgningsrest	SS 028112-3	Lakvatten och sediment

## 4.3 Resultat

Resultaten sammanställs i Tabell 4.2

Tabell 4.2 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L.

Parameter	Enhet	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
<b>LAKVATTEN</b>													
Suspenderat material	mg/l	24	110	24	11		38	8,7	13	28	210	68	40
Glödgningsrest	mg/l		18					3,2	7,0	22	160	37	8,0
Glödgningsrest/ Susp. mat.	vikts-%		16					37	54	79	76	54	20
<b>SEDIMENT</b>													
Torrsubstans	vikts-%		38					33	48	24		43	
Glödgningsrest	vikts-%		16					22	16	19		5,8	
Gödgningsrest/ Torrsubstans	vikts-%		42					66	33	79		13	

Glödgningsresten utgjorde 16-79 % av det suspenderade materialet i lakvattnet och 13-79 % av torrsubstansen i lakvattensedimentet. Den approximerade halten av organiskt material motsvarar differensen mellan total vikt och glödgningsresten.

## 4.4 Diskussion av resultat

Suspenderat material varierade mellan 9 och 210 mg/l. Vanligt förekommande bakgrundshalt av suspenderat material i sjöar är 1,5 mg/l enligt Naturvårdsverket (1996). Mängden suspenderat material i vatten som släpps ut från reningsverken har uppmätts till 2-7 mg/l (Tabell 4.3) enligt Stockholm Vatten (1998).

Tabell 4.3 Sammanställning av inkommande och utgående koncentrationer från Henriksdals Reningsverk, Bromma Reningsverk och Louddens Reningsverk enligt respektive miljörapport för 1998 (Stockholm Vatten 1998 a-c).

	Enhet	<u>Henriksdal</u>		<u>Bromma</u>		<u>Loudden</u>	
		In	Ut	In	Ut	In	Ut
Suspenderade ämnen	mg/l	240	2	190	2	200	7

## 4.5 Slutsats

Mängden suspenderat material i lakvatten var ca 10-100 ggr högre än normalt förekommande bakgrundsvärden i sjöar och också 10-100 ggr högre än vad som släpps ut från reningsverk. Resultaten indikerade att andelen organiskt material i det suspenderade materialet och i torrsubstansen varierade mycket (mellan 20 och 90 vikts-%).

# 5. BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, TOC, DOC och POC

## 5.1 Allmänt om BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, TOC, DOC och POC

BOD avser biologisk syreförbrukning och COD<sub>Cr</sub> avser kemisk syreförbrukning. Vid bestämning av BOD späds provet med syremättat vatten som innehåller närsalter. Om så erfordras tillsätts ytterligare bakterier (ymp). BOD<sub>7</sub>-värdet erhålls från skillnaden i syrehalt vid bestämning efter 0 och 7 dygn. Syreförbrukande substans utgörs av lösta kolföreningar, vilka ger upphov till syrebrist i sjöar och andra vattendrag. Mängd syreförbrukande substans kan bestämmas som BOD och COD. Den kemiska syreförbrukningen COD bestämd enligt dikromatmetoden ("Cr") kan betraktas som ett approximativt mått dvs ett närmevärde. Hur väl analysresultaten överensstämmer med det teoretiska värdet beror på hur fullständig oxidationen är. För t ex kommunala avloppsvatten är COD<sub>Cr</sub>-värdet ett gott närmevärde. Analysen är känslig för vissa störningar främst från klorid. Störning från klorid kan minskas, men inte helt elimineras, genom tillsatts av kvicksilversulfat. Reducerande oorganiska ämnen som nitrit, sulfid och järn (II) ger högre resultat. Det är i allmänhet accepterat att innefatta syreförbrukningen av sådana ämnen i provets totala COD-värde. Aromatiska kolväten och pyridin oxideras endast obetydligt. Lättflyktiga komponenter kan försvinna ur reaktionsblandningen genom av-

dunstning. Kemisk syreförbrukning kan också bestämmas som  $COD_{Mn}$ , och avser då den kemiska syreförbrukningen som erhållits vid oxidation med permanganat.  $COD_{Mn}$  används vanligen för recipient- och renvatten. För förorenade vatten använder man lämpligen  $COD_{Cr}$ . Permanganat är ett betydligt svagare oxidationsmedel än dikromat och vissa organiska föreningar oxideras ofullständigt eller inte alls.

BOD inkluderar lättnedbrytbara organiska ämnen medan COD inkluderar både lättnedbrytbara och svårnedbrytbara ämnen. Kvoten BOD/COD anger graden av nedbrytbarhet för det organiska materialet i ett vattenprov. Ju högre värde på kvoten desto större innehåll av lättnedbrytbara organiska ämnen och därmed större syreförbrukande förmåga. BOD/COD kvoten är ofta relativt låg i de flesta lakvatten eftersom de lättnedbrytbara ämnena bryts ned inuti avfallsupplaget. Kvoten BOD/COD kan också användas för att bedöma omvandlingsfas i ett upplag. En BOD/COD-kvot kring 0,3 är vanlig i inkommande avloppsvatten till reningsverk (Stockholm Vatten 1990-91).

TOC avser totalt organiskt kol, DOC avser löst organiskt kol och POC flyktigt organiskt kol. TOC är ett mått på mängden kol i löst och olöst organisk substans som finns i vatten men ger ingen upplysning om vilka organiska föreningar det är. Utöver organiskt kol kan vattenprovet innehålla koldioxid och kolsyrans joner. Det är nödvändigt att avlägsna detta oorganiska kol före TOC-bestämningen genom avdrivning med en inert gas. Flyktiga organiska föreningar, såsom bensen, toluen och kloroform, kan delvis förflyktigas vid avdrivningen med inert gas. Vid närvaro av dessa föreningar bestäms TOC-halten separat eller med differensmetoden ( $TC$  (totalt kol)- $TIC$  (totalt oorganiskt kol) =  $TOC$ ). Cyanid, cyanat och partiklar av elementärt kol (sot) som finns i provet kommer att bestämmas som organiskt kol. I vissa fall kan det vara nödvändigt att avskilja större partiklar för att förhindra att analysinstrument sätts igen. Detta måste i så fall anges. TOC, totalt organiskt kol, bestäms genom att totala halten av organiskt kol oxideras till koldioxid, vilket detekteras. Höga halter av organiskt kol kan under vissa förhållanden begränsa effekten av toxiska substanser (Naturvårdsverket 1999a).

Vid bestämning av DOC anges summan av allt organiskt bundet kol som finns i ett vattenprov som har filtrerats genom ett membranfilter med porvidden 0,45  $\mu m$ . Filtreringen ska ske snarast möjligt efter provtagningen och före eventuell surgörning och frysning. Cyanat och tiocyanat kommer också att ingå.

POC betecknar flyktigt (purgeable) organiskt kol. Det bestäms på samma sätt som TOC men dessutom utförs en avdrivning med inert gas utan föregående surgörning varvid POC avgår.  $POC = TC$ (totalt kol)- $TIC$  (totalt oorganiskt kol) –  $TOC$  (totalt organiskt kol).

## 5.2 Provtagning och analys

### Provtagningsutrustning

Proverna för BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, TOC, DOC och POC togs i maskindiskade polyetenflaskor / polyetenburkar som sköljts med avjoniserat vatten.

### Provtagning

Flaskorna sköljdes med lakvatten innan de fylldes med lakvattenprov. Flaskorna toppfylldes för att förhindra avdunstning av ämnen och för att minska påverkan från luftens syre på provet. Burkarna toppfylldes med sedimentprov.

### Provhantering före analys

Proverna transporterades till laboratoriet i kyltransport (0-4 °C) inom 4 timmar och förvarades kylda före analys. DOC filtrerades inom 24 timmar efter provtagning. Övriga prover förvarades mörkt i kyla (4 °C) analyserades inom 24 timmar efter provtagning eller förvarades frysta före analys. Upptining av frysta prover gjordes i kyl (4 °C) över natt och analysen skedde inom 14 dygn efter provtagning.

### Analysmetod

Analyserna utfördes enligt standardmetoder (Tabell 5.1).

Tabell 5.1 Analysmetoder.

Parameter	Analysmetod	Kommentar
BOD <sub>7</sub>	SS 028143-2	
COD <sub>Cr</sub>	SS 028142	Störs av klorid > 1000 mg/l
TOC	SS 028199, Astro 2001	Störs av klorid > 1000 mg/l
DOC	SS 028199, Astro 2001	0,45 µm filter
POC	SS 028199, Astro 2001 modifierad med ytterligare en avdrivning.	

## 5.3 Resultat

Resultaten presenteras i Tabell 5.2.

Tabell 5.2 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L. Det. gräns avser detektionsgräns och anges för analysresultat som understiger detektionsgränsen. För DOC har 0,45 µm filter använts.

Parameter	Enhet	Det.- gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
<b>LAKVATTEN</b>														
BOD (7)	mg O <sub>2</sub> /l	3	4	44	59	12	110	12	15	6	14	7		7
COD (Cr)	mg O <sub>2</sub> /l	10	390	1 300	910	900	920	350	1 100	250	510	570	1 200	550
BOD/COD			0,01	0,03	0,06	0,01	0,12	0,03	0,01	0,02	0,03	0,01		0,01
TOC	mg/l	1	120	490	320	340	330	140	410	100	150	52	440	210
DOC	mg/l	1	110	460	300	330	320	140	390	98	140	49	430	190
POC	mg/l	0,5		16					20	3,1	-	19	2,0	1,5
DOC/TOC	%		92	94	94	97	97	100	95	98	93	94	98	90
POC/TOC	%			3,3					4,9	3,1		37	0,5	1
<b>LAKVATTEN- SEDIMENT</b>														
TOC	mg/kgTS			2,8					5,7	2,4	8,2		1,8	

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

BOD<sub>7</sub> varierade mellan 4 och 110 mg/l, COD<sub>Cr</sub> varierade mellan 250 och 1300 mg/l, TOC mellan 52 och 490 samt DOC mellan 49 och 460 mg/l i lakvattnet. TOC i lakvattensedimentet varierade mellan 1,8 och 8,2 mg/kg TS.

## 5.4 Diskussion av resultat

I Tabell 5.3 har vanligt förekommande bakgrundshalt i sjöar sammanställts enligt Naturvårdsverket (1996) för BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, TOC och DOC. Dessutom har sammanställts koncentrationer av BOD<sub>7</sub> och COD<sub>Cr</sub> i vatten som släpptes ut från reningsverk under 1998 BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, (Stockholm Vatten 1998 a-c).

Tabell 5.3 Sammanställning av koncentrationer i inkommande avloppsvatten och utgående vatten från Henriksdals Reningsverk, Bromma Reningsverk och Louddens Reningsverk enligt respektive miljörapport för 1998 (Stockholm Vatten 1998 a-c). Dessutom anges vanligt förekommande bakgrundshalt i sjöar (Naturvårdsverket 1996).

	Enhet	<u>Henriksdal</u>		<u>Bromma</u>		<u>Loudden</u>		Bakgrundshalt
		In	Ut	In	Ut	In	Ut	
BOD <sub>7</sub>	mg/l	180	2	140	3	180	6	4
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	370	27		29		40	10
TOC	mg/l							5
DOC	mg/l							5

BOD i lakvatten varierar från samma nivåer som utgående vatten från reningsverk eller bakgrundshalt i sjöar till ca 50 ggr högre koncentrationer. COD varierar mellan 10 och ca 500 ggr högre koncentrationer än vad som släpps ut från reningsverken eller bakgrundshalt i sjöar. TOC och DOC motsvarar ca 10 till 100 ggr naturliga bakgrundsvärden för sjöar.

COD<sub>Cr</sub> bedöms av författarna vara miljömässigt olämplig på grund av tillsatsen av kvicksilver vid analysen. Förmodligen bör man därför i en framtid utesluta COD<sub>Cr</sub> i allmänna karakteriseringsprogram. Att bestämningen störs av reducerande oorganiska ämnen som nitrit, sulfid och järn (II) vilka kan förekomma i signifikanta koncentrationer i lakvatten bidrar till att i framtiden utesluta parametern. COD kan i så fall ersättas av TOC enbart.

## 5.5 Slutsats

Lakvatten innehåller signifikant högre halter organiskt kol än vad som släpps ut från reningsverk och vad som förekommer naturligt i sjöar.

COD<sub>Cr</sub> bör av miljömässiga skäl uteslutas ur programmet när detta kan anses möjligt.

## 6. Närsalter

### 6.1 Allmänt om närsalter

Följande analyserades; N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (ammonium kväve), N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (nitrit och nitrat kväve), N-Kjeldahl (organiskt kväve och ammoniumkväve), P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (fosfatfosfor) och P-tot (totalfosfor). För att beräkna den totala mängden kväve adderas nitrit och nitratkväve med Kjeldahl-kväve.

Kväve och fosfor är närsalter som växter och djur behöver för sin tillväxt. I ett ekosystem i balans är tillskott av närsalter nödvändigt för den biologiska produktionen. I en sjö eller ett vattendrag tar alger och vattenväxter upp närsalterna ur vattnet. Alger och växter äts av olika djur och när sedan djuren och kvarvarande alger dör, faller de till botten och bryts ned. Kväve och fosfor frigörs vid nedbrytningen och fosfor binds till sedimentet. Vid nedbrytningen förbrukas syre. Så länge sedimenten är syresatta kommer fosfor från nedbrutna alger att kvarhållas i sedimenten. Kväveföreningarna från de nedbrutna organismerna kommer att omvandlas med hjälp av bakterier via nitrifikation och denitrifikation (se kap. 6.1.2) för att slutligen avgå till atmosfären som kvävgas. Vid utsläpp av närsalter till en recipient är det vanligtvis inte akuttoxiska effekter som är de stora problemen, även om höga halter av ammoniak kan orsaka exempelvis fiskdöd.

Om stora mängder närsalter tillförs en sjö, kan den eutrofieras (övergödas), vilket resulterar i riklig produktion av alger, sk algbloomning, och av övriga organismer i ekosystemet. När den stora biomassan sedan ska brytas ner krävs stora mängder syre. Detta sker vanligen under hösten och vintern, då syreförhållandena i sjöns bottenvatten förvärras på grund av is på vattenytan och vinterstagnation (ingen omblandning av vattnet i sjön). Syrebristen leder till att fosfor frigörs ur sedimenten, omvandling av kväveföreningen ammonium till nitrit och nitrat fungerar inte eftersom processen styrs av bakterier som kräver syre, vilket leder till att det naturliga kretsloppet av kväve från sjön i form av kvävgas bryts. De syrefria bottarna leder även till att många organismer dör eller flyr. Under vintern kan kväve och fosfor lagras upp i sjöns bottenvatten. Vid islossningen blandas sjöns vatten om och de upplagrade närsalterna sprids i hela sjön och tas upp av alger och vattenväxter som växer till. Dessutom kommer nytt tillskott av närsalter med luftdeposition och tillrinnande vatten. Närsalter orsakar i sig själva inga eller få toxiska effekter utan det är det stora behovet av syre för att bryta ned producerad biomassa som leder till ogynnsamma förhållanden, dvs syrebrist. Det är inte bara fosfor som frigörs från sediment vid syrefria förhållande, även vissa metaller kan frigöras och komma ut i det fria vattnet.

Förutom närsalter består ett lakvatten av bland annat organiska ämnen och metaller. För höga koncentrationer av metaller och vissa organiska ämnen kan skada de mikroorganismer som omvandlar ammonium till kvävgas. Om nitrifikationsbakterierna störs kan det leda till en ökad eutrofiering av vattnet. Detta kan även inträffa om de miljöstörande ämnena påverkar denitrifikanterna, men i detta fall kan en störning även orsaka produktion av dikväveoxid dvs lustgas (Wennberg et al. 1995). Lustgas är en så kallad växthusgas, vilket innebär att den bidrar till den ökade växthuseffekten med klimatförändringar på jorden.

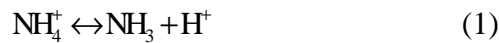
## **Fosfor**

Fosfors påverkan på miljön är inte i första hand toxisk utan eutrofierande och ekosystemförändrande, dvs en ökad belastning av fosfor leder till att recipienten blir mer näringsrik och därmed förändras artsammansättningen i sjön.

Eftersom närsalter är något som organismer behöver och som finns i varierande mängd i naturen blir effekterna av närsaltsutsläpp olika beroende på vart det släpps ut. I sjöar och åar finns vanligen gott om kväve och alger och vattenväxter konkurrerar om det fosfor som finns tillgängligt. Utsläpp av kväve leder då inte till någon större alg tillväxt. Om däremot fosfor tillförs kommer algbiomassan att öka. Detta gäller även för Bottenviken och Bottenhavet, men i egentliga Östersjön, Kattegatt och Skagerack finns det gott om fosfor och där råder istället brist på kväve. Man får dock komma ihåg att det som släpps ut i sjöar och åar till sist når våra kustvatten.

### Kväve

Fördelningen av ammoniak och ammonium i lakvattnen är beroende av rådande pH-värde där högre pH ger en förskjutning av jämvikten mot ammoniak ( $pK_a = 9,25$ ).



Jämvikten påverkas av pH värdet enligt:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\{\text{NH}_4^+\}}{\{\text{NH}_3\}} \quad (2)$$

Vid jämviktsberäkningar måste hänsyn även tas till bland annat jonstyrka och temperatur. För överslagsberäkningar kan ammoniakkvävet antas utgöra cirka 10 % av summan av ammonium och ammoniakkvävet vid pH cirka 8 och 1 % vid pH ca 7.

I ett fungerande ekosystem kan ammonium omvandlas av bakterier till nitrit, sedan nitrat och till sist till kvävgas som avgår till atmosfären. Vissa växter, till exempel klöver (i symbios med bakterier), och alger (blågröna) har specialiserat sig på att ta upp kväve från luften. På detta sätt återförs kvävet till markekosystemet. I ett lakvattenmagasin kan nitrifikation och denitrifikation ske, dvs omvandling av ammonium till kvävgas, till en viss del, men en andel av ammonium avgår som ammoniak till atmosfären.

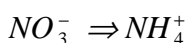
### Kvävecykeln

Den största beståndsdel av den luft vi andas är kväve i form av kvävgas,  $\text{N}_2$ . Kväve är en nödvändig komponent för liv och ingår till exempel i aminosyror som bygger upp proteiner och DNA. Det är ett fåtal mikroorganismer som kan fixera kväve från atmosfären och omvandla det till biologiskt tillgängliga föreningar till exempel ammoniak,  $\text{NH}_3$ . Ammoniak tas upp av växter och bildar organiskt kväve till exempel proteiner, detta kallas assimilation. När det organiska kvävet bryts ned frigörs ammoniak som kan oxideras till nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) och nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ). Dessa processer kallas nitrifikation och styrs av bakterier som utviner energi för tillväxt genom denna oxidation. Nitrifikanterna kräver syre för att kunna oxidera ammoniak.



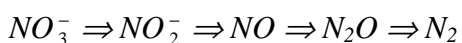


Det oxiderade kvävet kan antingen genom assimilatorisk eller dissimilatorisk nitratreduktion omvandlas från nitrat till ammoniak för att kvarhålla kvävet i biomassan, eller för att vissa bakterier ”andas” nitrats innehåll av syre istället för fritt syre.



*Assimilatorisk nitratreduktion och  
Dissimilatorisk nitratreduktion*

Denitrifikation är den process då nitrat omvandlas av bakterier till kvävgas, via ett antal olika föreningar bland annat lustgas, samtidigt som det används som elektronacceptorer, dvs bakterierna använder kväveföreningarnas syre i stället för ”fritt” syre. Denna process kräver inte närvaro av syre utan sker i områden med syrebrist.



*Denitrifikation*

### **Ammoniakavgång**

Ammoniak kan avgå till luft och gasformig ammoniak har stor benägenhet att deponeras på såväl mark som vegetation. Ammoniak är vattenlöslig och har därför en hög depositionshastighet. Ammoniak transporteras därför vanligen inte långt utan den största depositionen sker nära källan. Gasformig ammoniak tas snabbt upp och metaboliseras av växter. En låg ammoniakhalt ger i regel en positiv gödslande effekt. En för hög halt ger däremot förgiftningssymptom. Jordbruksväxter tål i regel högre ammoniumhalter medan andra växter till exempel barrträd lätt tar skada av ammoniak. Ammoniak kan även reagera med sura gaser eller partiklar i aerosolform (små partiklar). När ammoniak väl är i partikelform minskar depositionshastigheten på grund av partiklarnas fysikaliska egenskaper och partiklarna kan transporteras långt (LRF 1988).

Ammoniak som deponeras på marken tas upp av växternas rotsystem. Marklevande bakterier kan även oxidera ammonium till nitrat som tas upp av växter vilket bidrar till markförsurning (LRF 1988). Ammoniak kan dessutom vara toxiskt för marklevande organismer, nitrifikationsprocessen hämmas vid en ammoniakkoncentration av 10 mg/l (Kemikalieinspektionen 1995).

### **Toxicitet**

Ammonium förekommer i vatten både i joniserad form och icke joniserad form (ammoniak). Proportionerna mellan de olika förekomstformerna styrs bland annat av temperatur, pH, jonstyrka, ammoniakavgång och omvandlingar (kapitel 6.1.2). Det är i huvudsak ammoniak som orsakar toxiska effekter på akvatiskt liv. För att på ett enkelt sätt kunna göra en grov uppskattning av ammoniakhalten i ett vatten, kan antagandet göras att 1 % av ammoniumhalten vid pH 7,5 och temperaturen 18 °C föreligger som ammoniak (USEPA 1985). Vid lägre pH ökar andelen ammonium och vid högre pH andelen ammoniak.

Ammoniak är mycket toxisk, akut och subakut (kapitel 12.13), för många akvatiska organismer, bidrar till eutrofiering i terrestra och akvatiska system och orsakar skador på vegetation (Kemikalieinspektionen 1995c). Ammonium används i Sverige mest i gödselmedel.

### Ammoniumutsläpp från avfallsupplag jämfört med andra utsläppskällor

Enligt Naturvårdsverkets beräkningar orsakar mänsklig aktivitet ett kväveutsläpp till omgivande hav på cirka 87 000 ton om man inte tar hänsyn till retention, dvs fastläggning eller avgång till luft (Naturvårdsverket 1997b). Enligt dessa beräkningar kommer cirka 45 % från jordbruket, 33 % från avloppssektorn, deposition på sjöar och vattendrag bidrar med cirka 14 %, skogsbruket för cirka 1 % och industrin för cirka 5 %. Om man tar hänsyn till retentionen var de antropogena utsläppen till Västerhavet och egentliga Östersjön 54 000 ton (Naturvårdsverket 1997b). Kväveutsläppen från kommunala avfallsupplag är enligt Naturvårdsverket (1996) cirka 3 000 ton/år, vilket är i samma storleksordning som utsläpp från industrin i södra Sverige. (Tabell 6.1).

Tabell 6.1 Industrins kväveutsläpp 1995 i södra Sverige (Naturvårdsverket 1997c).

Verksamhet	Totalkväve, ton	Andel i %
Skogsindustri	1900	51
Organisk kemisk industri	590	16
Oorganisk kemisk industri	263	7
Raffinaderier	70	2
Järn- och stålverk	560	15
Livsmedelsindustri	290	8
Tillverkning av mineraliska ämnen	6	0,2
Verkstadsindustri	5	0,1
Textil- och läderindustri	3	0,1
Malm och mineralutvinning	6	0,2
Annan brytning och tillverkning	3	0,1
SUMMA	3700	

Naturvårdsverkets rapport (Naturvårdsverket 1997c) tar inte upp situationen för hela Sverige utan bara för den södra delen, med en tänkt linje från Norrtälje längs Dalälven till norska gränsen. Detta har gjorts för att kustvattnen i norra Sverige, dvs Bottniska viken, har låg känslighet för kväve (den tillväxtbegränsande faktorn är inte kväve utan fosfor). Om hela Sverige hade beaktats hade säkert fördelningen av kväveutsläpp från olika industrinäringar sett annorlunda ut. Exempelvis kommer årligen cirka 750 ton kväve till ytvatten från olika typer av sprängarbeten (gruvor, tunnlar mm).

### Provtagningsutrustning

Proverna för N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N-Kjeldahl, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> och P-tot togs i syradiskade polyetenflaskor som sköljts med avjoniserat vatten. Plastflaskorna innehöll svavelsyra för konservering av provet. Vid provtagningen sköljdes flaskorna således inte med lakvatten utan fylldes till bredden direkt. Toppfyllning gjordes för att förhindra avdunstning av ämnen och för att förhindra kontakt med luften då syre kan förändra provet.

### Provhantering före analys

Proverna transporterades till laboratoriet i kyltransport (0-4 °C) inom 4 timmar och förvarades frysta före analys.

## 6.2 Provhantering i samband med analys

Upptining av de frysta proverna före analyser gjordes i kyl (+ 8°C).

## 6.3 Analysmetod

I tabell 6.2 anges de olika analysmetoderna för närsalter. Total kväve erhålls genom att summera mängden kväve i föreningarna NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> samt NH<sub>4</sub>.

Tabell 6.2 Analysmetoder för närsalter.

Parameter	Analysmetod	Kommentar
N-NH <sub>4</sub>	Technicon Industrial Method 695-82W	
N-NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub>	SS 028133-2 mod. för FIA	
N-Kjeldahl	Technicon Industrial Method 376-75W/B och do 695-82W	Summan av organiska kväveföreningar och ammonium
P-PO <sub>4</sub>	SS 028126-2 mod. för autoanalyser	
P-tot	Technicon Industrial Method 376-75w/B, ss 028127-2 mod. för autoanalyser	

## 6.4 Resultat

Resultaten sammanställs i Tabell 6.3.

Tabell 6.3 Sammanställning av analysresultat för lakvatten A-L. Det.gräns avser detektionsgräns.

Parameter	Enhet	Det.-gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
<b>LAKVATTEN</b>														
N-Ammonium, (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/l	0,01	93	500	180	800	360	230	520	110	230	130	870	19
N-Kjeldahl (organiskt kväve och ammonium-kväve)	mg/l	0,15	99	510	190	830	410	230	480	130	230	120	860	42
N-Nitrit+nitrat, (N-NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> +N-NO <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	mg/l	0,01	2,4	0,18	0,40	35	-	11	4,4	18	0,30	0,22	2,0	14
N-Totalt, (N-KJ+N-NO <sub>23</sub> )	mg/l	*	100	510	190	860	410	240	480	150	230	130	860	56
N-Ammonium / N-Totalt	%		92	98	95	92	88	95	110	74	100	100	100	34
P-Fosfat, (P-PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/l	0,002	0,20	2,0	1,3	3,5	1,2	0,066	0,26	0,57	0,39	0,22	2,0	0,74
P-Totalt	mg/l	0,002	0,27	2,7	1,8	4,0	1,7	0,16	0,47	0,66	0,51	0,31	2,2	1,1
Totalkväve / Totalfosfor			380	190	110	220	240	1500	1000	220	450	420	390	51

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

\* = Parametern utgör en summa av vandra analyser och saknar säker detektionsgräns.

N-ammonium varierade mellan 93 och 870 mg/l för de obehandlade vattnen och var 19 mg/l för det behandlade vattnet (L). N-Kjeldahl (organiskt kväve och ammoniumkväve) varierade mellan 99 och 860 mg/l och var 42 mg/l för det behandlade vattnet. N-nitrit och nitrat varierade mellan 0,18 och 35. P-fosfat varierade mellan 0,066 och 3,5 och P-total mellan 0,16 och 4,0 mg/l.

## 6.5 Diskussion

I Tabell 6.4 presenteras kväve och fosforkoncentrationer i vatten som släpptes ut från reningsverken under 1998 (Tabell 6.4).

Tabell 6.4 Sammanställning av koncentrationer i inkommande avloppsvatten och utgående vatten från Henriksdals Reningsverk, Bromma Reningsverk och Louddens Reningsverk enligt respektive miljörapport för 1998 (Stockholm Vatten 1998 a-c).

	Enhet	Henriksdal		Bromma		Loudden	
		In	Ut	In	Ut	In	Ut
N-Ammonium, N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	23	1	18	2	25	6
N-Kjeldahl (organiskt kväve och ammoniumkväve)	mg/l	34	2	26	3	35	7
N-Nitrit+nitrat, N-NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> +N-NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	mg/l		5,3		11		13
N-Totalt,N-KJ+N-NO <sub>23</sub>	mg/l	34	7	26	14	35	20
P-Fosfat, P-PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l		0,05		0,03		0,02
P-Totalt	mg/l	5,9	0,10	3,7	0,10	5,4	0,27

N-ammonium och N-Kjeldahl i lakvatten motsvarade ca 100- 500 ggr utsläppen från reningsverken. Även det behandlade vattnet hade mer än tre gånger högre koncentrationer än utsläppen från reningsverken. P-fosfat och P-totalt i lakvatten var ofta högre än vatten ut från reningsverken. P-fosfat var i vissa fall ca 100 ggr högre i lakvatten.

De ammoniumkoncentrationer, och därmed även ammoniakkoncentrationer, som uppmätts i lakvatten i föreliggande projekt kan vara toxiska för akvatiska organismer. Ammonium/ammoniak är dessutom bedömt som eutrofierande i terrestra och akvatiska ekosystem samt skadligt för växtlighet enligt Kemikalieinspektionen (1995).

## 6.6 Slutsats

N-Ammonium koncentrationerna i lakvattnen var signifikant högre än utsläppen från reningsverken, koncentrationerna kan vara toxiska för akvatiska organismer.

N-Ammonium i lakvattnen gör dem dessutom eutrofierande.

## 7. Salter och alkalinitet

### 7.1 Allmänt om salter och alkalinitet

De salter som analyserades i föreliggande projekt var klorid ( $\text{Cl}^-$ ), fluorid ( $\text{F}^-$ ), sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) samt karbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ). Dessutom mättes lakvattens salinitet dvs salthalt i fält. Kloridjonhalten kan också användas för att spåra förorenat vatten. Vid kloridhalter större än 1000 mg/l kan störningar uppstå vid analys av bland annat TOC och AOX. Salinitet bestäms genom att mäta konduktiviteten och sedan räkna om värdet med en tidigare bestämd omräkningsfaktor. Omräkningsfaktorn är framtagen för naturliga vatten och dess giltighet för lakvatten har ej studerats. Salinitet kan vara viktig att bestämma i lakvatten inför toxicitetstester eftersom olika organismers tålighet för salt ibland anges som salinitet.

Alkalinitetens storlek är ett mått på vattnets förmåga att motstå försurning. Alkalinitet bestäms genom titrering med HCl till pH 5,4 och anges i enheten mekv/l (ekv är en förkortning av ekvivalenter). För naturliga vatten görs ofta antagandet att alkaliniteten direkt kan omräknas till koncentrationen av vätekarbonatjoner ( $\text{HCO}_3^-$ ) som anges i mg/l.

### 7.2 Provtagning och analys

#### Provtagningsutrustning

Proverna togs i maskindiskade polyetenflaskor som sköljts med avjoniserat vatten.

#### Provtagning

Flaskorna sköljdes med lakvatten innan de fylldes med lakvattenprovet. Flaskorna toppfylldes för att förhindra avdunstning av ämnen och för att minska påverkan från luftens syre på provet.

#### Provhantering före analys

Proverna transporterades till laboratoriet i kyltransport (0-4°C) och förvarades frysta före analys. Upptining av de frysta proverna före analys gjordes i kyl (+ 4°C) över natt.

#### Analysmetod

Analysmetoder för de olika salterna återfinns i Tabell 7.1.

Tabell 7.1 Analysmetoder för olika salter

Parameter	Analysmetod	Kommentar
Cl <sup>-</sup>	Tecator ASN 63-01/83	
F <sup>-</sup>	SS 028135	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SSEN/ISO 10304-2	Jonkromatografi
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SS/EN ISO 9963-2	
Salinitet	Salinitetsmätare	Mättes i fält

### 7.3 Resultat

Resultaten har sammanställts i Tabell 7.2.

Tabell 7.2 Sammanställning av analysresultat för lakvatten A-L.

Parameter	Enhet	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
<b>LAKVATTEN</b>													
Salinitet	‰		9,3					4,8	2,6	9,0	19	5,2	2,2
Klorid, Cl <sup>-</sup>	mg/l	2300	1100	570	3800	870	360	690	410	3500	4900	550	540
Sulfat, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l		100					22	130	460	210	190	120
Fluorid, F <sup>-</sup>	mg/l		11					12	11	9	10	12	11
Vätekarbonat, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l		4300					3600	1100	2400	300	5100	1500

Saliniteten varierade mellan 2,2 och 19 ‰, klorid mellan 360 och 4900 mg/l, fluorid mellan 9 och 12 mg/l, sulfat mellan 22 och 5100 mg/l samt vätekarbonat mellan 300 och 5100 mg/l.

### 7.4 Diskussion

Kloridhalter i grundvatten anses representera ”höga halter” vid koncentrationer motsvarande 100-300 mg/l (Naturvårdsverket 1999c). Parametern salinitet får anses vara approximativ för lakvatten eftersom den är utvecklad för naturliga vatten.

### 7.5 Slutsats

Kloridhalten i lakvattnen var högre än vad som klassas som höga halter i grundvatten.

## 8. Metaller och andra grundämnen

### 8.1 Allmänt om metaller och andra grundämnen

Till tungmetaller räknas metaller som har större atomvikt än natrium, dvs 23 Dalton, och som har större densitet än  $5 \text{ g/cm}^3$ . Exempel på sådana är bly, kadmium och koppar. Nästan alla metaller och halvmetaller i det periodiska systemet används i samhället, inom bland annat elektronik, legeringar, ytbehandling, byggmaterial, glas, plast, katalysatorer och medicin.

Metaller förekommer naturligt i låga halter i sötvatten. Fördelningen av metaller mellan fast fas och vattenfas i vattenmiljöer bestäms främst av processerna komplexbindning, sorption och utfällning. Komplexbildning orsakar ofta en förhöjning av metallkoncentrationen i vattenfasen medan sorption och utfällning normalt minskar koncentrationen i vattenfasen. Tillgängligheten, vilket ofta anses motsvara potentialen för en metall att orsaka miljöstörande effekter, kan antas vara större om metallen är *löst* i vatten än om den är *bunden till partiklar*.

#### Förekomstform

Förekomstformen (speciering) av metallerna är av största betydelse bland annat för deras biotillgänglighet och toxicitet. I biologiska tester där lägsta kända effektnivåer för en viss metall bestäms används jonsvaga och klara vatten. I dessa vatten kan metallers förekomstformer någorlunda väl förutses. I lakvatten och i naturen är metallers förekomstformer svårare att förutse.

Förekomstform kan till exempel vara;

- metallassociering med kolloider (små partiklar) eller
- fördelningen av metaller mellan specier i den lösta delen såsom fria joner, oorganiska komplex och mindre organiska komplex.

Kolloider är partiklar som är så små att de håller sej suspenderade i vattenfasen och vilket ökar kolloiders transport med vattnet. Det är inte möjligt att exakt definiera kolloiders storlek men storleksordningar som 0,001 till 10  $\mu\text{m}$  har föreslagits (Jensen, 1998). Kolloider har en stor yta och därmed stor potential att binda metaller. Vid provtagning och analys av kolloidhaltiga vatten är det därmed av största vikt att de uttagna proven exakt representerar vattens kolloidsammansättning och härmed associerade metaller. Lakvatten innehåller både organiska och oorganiska kolloider (Jensen 1998). Studier har visat att i lakvatten med stort innehåll av organiskt material består de minsta kolloiderna (0,001-0,010  $\mu\text{m}$ ) ofta av nästan enbart organiskt kol (Jensen 1998). Studier har visat att Fe(II) och Mn(II) ofta förekommer i mycket höga koncentrationer i anaero-



ba lakvattenplymer under och vid sidan om gamla avfallsupplag. Jensen (1998) har visat från studier av fördelningen av Fe(II) och Mn(II) mellan olika specier i lakvattenplymer att Fe(II) och Mn(II) primärt finns i den lösta fraktionen (78-100%) och därmed endast i mindre utsträckning är associerat till kolloider. I den lösta fraktionen förekom metallerna främst som fria joner (72-88%) och resten var komplexbundna till karbonatspecier. Studier av spårmetallers fördelning i lakvatten och lakvattenplymer har visat att metallerna i stor utsträckning finns associerade till kolloider (Jensen 1998). Speciellt är koppar, bly och krom primärt bundna till de kolloidala fraktionerna (43-100%), medan kadmium i högre grad finns i den lösta fraktionen (26-100%). För nickel och zink varierar resultaten mycket mellan undersökningarna (nickels association till kolloider varierar mellan 10-57% och zinks mellan 0-94%). Speciellt organiskt kolloidalt material komplexbinder metallerna, men det finns också indikationer på associering mellan metallerna och oorganiska kolloider. Den lösta fraktionen av lakvatten och lakvattenförorenat grundvatten visar stor variation av fördelning mellan förekomstformer. Speciellt organiskt material komplexbinder metaller men även oorganiska komplex med karbonat-, klorid- och hydroxidspecier kan vara av betydelse. Det är speciellt kadmium, koppar, bly och krom som är bundet till organiskt material, medan zink binder mindre till organiskt material. Fria metalljoner förekommer sällan (mindre än 30 % och oftast mindre än 10%).

Metallers löslighet i vatten bestäms i hög grad av pH, redoxpotentialen och koncentration av komplexbindande substanser (organiska och oorganiska). Metaller som uppträder i lättlösligare former och därmed i högre koncentrationer vid lägre pH är bly, kadmium, koppar, zink och mangan (Naturvårdsverket, 1987). Krom och järn är mindre beroende av pH värdet. Vätejonen kan dessutom konkurrera ut metalljoner från biologiska ytor och därmed åstadkomma en minskning i den biologiska tillgängligheten. Lågt pH kan också ge upphov till syrastress vilket indirekt påverkar genomsläppligheten hos biologiska membran gentemot metaller. Järnkonzentrationen har ett starkt samband med syrehalten. Även mangankonzentrationen är beroende av syrehalten. Låg syrehalt gynnar uppkomsten av lättlösliga järn- och manganföreningar och leder därmed till ökade järn och mangan-konzentrationer. Dessutom är ekotoxiciteten för vissa metaller direkt beroende av i vilken kemiskt form metallen föreligger. Exempel på det är metallens oxidationsform, till exempel skillnaden i toxicitet mellan Cr(III) och Cr(VI) samt skillnaden i toxicitet mellan arsenit och arsenat.

Toxiciteten av koppar minskar i humösa vatten, på grund av att denna metall bildar stabila komplex med humus. Humuskomplexen blir stora och är dessutom polära vilket gör att de inte förmår att tränga igenom biologiska membran. Det finns dock studier som visar på hög biologisk tillgänglighet hos koppar i humösa vatten vid neutralt pH. Även bly och aluminium bildar stabila humuskomplex, vilket minskar deras biotillgänglighet. Humus kan även fungera som bärare av vissa metaller och därmed öka rörligheten hos dessa, exempel på sådana metaller är järn, aluminium, bly, arsenik och kvicksilver. Vissa svavelorganiska föreningar kan öka biotillgängligheten hos vissa metaller på

grund av bindning till icke polära och lipofila komplex. Humusbindning påverkar till exempel koppar, bly, arsenik och kvicksilver.

Toxiciteten hos metaller är ofta omvänt korrelerad mot *vattnets hårdhet* dvs ju hårdare vatten desto mindre toxicitet hos metaller. Troligen beror detta på kalciums och magnesiums förmåga att minska permeabiliteten, dvs genomsläppligheten hos biologiska membran för metaller. De flesta naturliga vatten i Sverige (även Mälaren) räknas som mjuka och är särskilt känsliga för metallpåverkan.

Vanligtvis undersöks ett ämne i taget och frågor om *synergism*, additativa effekter samt antagonistiska effekter beaktas inte. För metallerna zink, koppar och kadmium rekommenderas ett additivt betraktelsesätt (koncentrationen av varje metall divideras med sitt LC<sub>50</sub>-värde för att sedan adderas). Vid studier av kroniska effekter har man sett att blandningar av zink-kadmium, kadmium-kvicksilver och zink-kvicksilver kan ge skador på reproduktionen hos *Daphnia magna* vid koncentrationer där metallerna var för sig inte orsakar mätbara skador. För metallerna kadmium, bly, krom, koppar, kvicksilver och arsenik har additativa effekter hos *Ceriodaphnia* och fisk (ej regnbåge) iakttagits vid halter som anses vara utan effekt om metallerna tillsätts var och en för sig.

Bedömning av hur metaller uppför sej i vattenmiljöer till exempel lakvattendammar eller efter utsläpp i naturen samt tolkning av toxicitetsdata kräver alltså kännedom om de fysikaliska-kemiska former som metallerna föreligger i. Det finns i princip två metoder att bestämma förekomstform, dels med geokemiska jämviktsmodeller och dels experimentellt (Jensen 1998). I den komplexa miljö som lakvatten utgör och som inkluderar biologiska processer kan det vara svårt att definiera alla processer som påverka resultaten, det kan dessutom vara svårt att bestämma ingångsdata till modellerna. Några av de vanligast använda experimentella specieringsmetoder är jonbytar- och filtreringsmetoder. Vid filtrering uppdelas kolloider och därmed associerade metaller efter kolloidernas storlek. Ofta används olika typer av filter till de större fraktionerna (> 0,015 µm) och ultrafiltrering till de mindre fraktionerna. Med ultrafiltrering är det möjligt att avskilja kolloider till en storlek på ca 0,001 µm. Metoder för jonbyte används för uppdelning i organiska och oorganiska specier samt för uppdelning av metaller i fria joner och dessutom för uppdelning av metallkomplex efter komplexens stabilitet. Normalt används jonbytmassor i kolonn eller satsvisa försöksupställningar, där laddade metallspecier byts mot andra joner på den aktuella jonbytmassan.

### **Metaller och andra grundämnen i avfallsupplag**

Stora mängder metaller har genom åren lagrats i landets avfallsupplag. Detta har skett via kasserade produkter och varor, men även via avfall från rening av luft- och vattenutsläpp. Ungefärliga värden på årlig tillförsel av olika metaller till kommunala avfallsupplag redovisas av Naturvårdsverket (Tabell 8.1). Christensen et al. (1994) har gjort den allmänna bedömningen att tungmetaller i lakvatten inte riskerar att förorena grundvatten eftersom lakvatten normalt innehåller låga koncentrationer av tungmetaller och

att tungmetaller dessutom fördröjs i marken genom sorption och fällning. Christensen anger dock att det är möjligt att långtidseffekter av förändringarna i avfallsupplag ökar rörligheten av tungmetaller. I dag saknas nödvändig kunskap för att kunna bedöma långtidseffekterna.

Tabell 8.1 Årlig tillförsel av metaller till kommunala deponier (Naturvårdsverket, 1996).

Metall	Tillförd mängd [ton/år]
Arsenik	120
Bly	1 800
Kadmium	30
Koppar	4 300
Krom	800
Kvicksilver	8
Zink	7 600

Metaller förekommer ofta i höga halter i askor från förbränning av hushålls- och industriavfall. Även slam från reningsverk innehåller relativt höga halter av många metaller. Naturvårdsverket har också sammanställt utsläpp till vatten av vissa metaller från olika källor i Sverige (Tabell 8.2). Utsläpp från deponier genom okontrollerat läckage saknas i tabellen.

Tabell 8.2 Utsläpp av vissa metaller till vatten i Sverige 1990 [ton/år] (Naturvårdsverket, 1993 och 1996).

Bransch	Arsenik	Bly	Kadmium	Koppar	Krom	Nickel	Zink
Kommunala deponier	1	2,8	0,2	0,9	0,4		1,3
Gruvavfall		4	1	30			510
Deponier m. metallhydroxidslam					1		1
Skogsindustri		4	0,6	7	5	6	95
Kemisk industri	1,2	1		<1	<1	<1	
Kommunala reningsverk		2	0,2	20	3	10	51
Övriga industriutsläpp	7,8	2	0,3	10	14	14	113

Metallbalansen i Högbytorps avfallsupplag har studerats av Aulin och Neretnieks (1995). I rapporten har mängden av fem tungmetaller som finns i upplaget bedömts samt mängden som lakas ut (Tabell 8.3).

Tabell 8.3 Mängden metall som bedöms förekomma i avfallet i Högbytorps avfallsupplag, mängd som bedöms lakas samt bedömd ackumulerad mängd vid två olika årtal (Aulin och Neretnieks, 1995).

Metall	Innehåll µg/kg torrt avfall	Lakastighet µg /kg torrt avfall och år	Ackumulerad mängd ton	
			År 1992	År 2004
Cd	8 500	0,06	10	30
Cr	110 000	2,8	120	430
Hg	3 700	0,007	1,5	4,5
Pb	1 300 000	0,38	1 500	4 400
Zn	1 900 000	67	2 100	6 500

Frisättning av metaller ur avfall är en kombination av flera komplicerade processer som kontrolleras av kemiska, fysikaliska och biologiska faktorer. Frisättningen beror bland annat på upplösning, transport och fastläggning.

### Aluminium (Al)

Aluminiumhalten i grundvatten är direkt pH relaterad och överstiger sällan 100 µg/l vid pH > 5,5. Livsmedelsverkets riktvärden för dricksvatten är ej tillämpliga för hälsoriskbedömningar. Biotillgängligheten av aluminium påverkas av en mängd olika faktorer, metallen är t ex toxisk för fisk i sura, humusfattiga sjöar i koncentrationer över 100 µg/l.

### Antimon (Sb)

Antimon är klassificerad som miljöfarlig i flera länder. Metylerade antimonföreningar anses mycket toxiska. Metylerade antimonföreningar kan utgöra en ansenlig del av totalt antimon i naturliga vatten. I syrefria vatten förekommer Sb(III) som är mer toxisk än Sb(V).

### Arsenik (As)

Arsenik är ett starkt gift med bevisat cancerogena effekter och med måttlig akut toxicitet. As(III) är mer toxisk än As(V). Arsenik har flera förekomstformer: arsenit ( $H_2AsO_3$ ,  $HAsO_2$ ), arsenat ( $H_2AsO_4$ ,  $HAsO_4$ ), arsenikpentoxid ( $As_2O_5$ ) och arsenikoxid  $As_2O_3$ , det sistnämnda är det som vanligen produceras i samhället. Andelen arsenit i ett vatten ökar om mängden syre minskar. I lakvatten förekommer cirka 80 % som arsenat, 10 % som arsenit och resten som metylerade former (Kemikalieinspektionen, 1989). Arsenat är akut toxiskt för blåstång vid 5-8 µg/l ( $LC_{50}$ ), den lägsta koncentrationen av arsenat där toxiska effekter har observerats (störning på fotosyntesen) för påväxtalger i sjöar är 0,2-1,8 µg/l. Motsvarande värde för växtplankton i sjöar är 0,7-8 µg/l. Arsenit är betydligt mindre toxiskt för växtplankton,  $EC_{50}$  är 1,7-4,0 mg/l (Kemikalieinspektionen, 1989). Om det mesta arseniken som är analyserad i denna undersökning föreligger som

arsenat, kan de koncentrationer som uppmätts innebära en risk för alger i både sjöar och bräckt vatten.

Arseniks toxicitet för fisk är 1,1 mg/l för arsenit (LC<sub>50</sub>, 96 h) och 100 mg/l (LC<sub>50</sub>, 48 h) för arsenat. Testet med arsenit gjordes på gäddyngel (*Exos* sp) och testen med arsenat på solfisk (*Lepomis*). Kronisk toxicitet för arsenat har undersökts på reproduktion hos märlkräftan *Pontoporeia*, den lägsta koncentration som gav observerbara effekter (LOEC) var 20 µg As/l (Kemikalieinspektionen, 1989). Arsenik är enligt Kemikalieinspektionen (Kemikalieinspektionen, 1989) toxiskt för akvatiskt liv och varmblodiga djur.

### **Barium (Ba)**

Barium är toxisk för lägre organismer (bakterier, svampar, alger) men har troligen ingen effekt på marina djur t ex fisk. Förekommer som Ba(II) i vattenlösningar och bildar det svårslösliga saltet BaSO<sub>4</sub> vid höga sulfatkoncentrationer.

### **Beryllium (Be)**

Beryllium är cancerogen och ackumuleras i akvatiska växter.

### **Bly (Pb)**

Akut förgiftning medför järnbrist hos människa. Det kan också ge fosterskador vid måttlig exponering hos gravida kvinnor. Bly har flera förekomstformer och de organiska formerna till exempel tetrametylbly och tetraetylbly bedöms som hälsofarliga och mycket giftiga, blykromat bedöms som giftigt och övriga oorganiska blyföreningar bedöms som hälsoskadliga (Kemikalieinspektionen, 1989). I denna undersökning har totalbly analyserats, dvs både organiskt och oorganiskt bly.

Akuttoxicietsdata för organiskt bly för alger (EC<sub>50</sub>) är cirka 150 µg/l. Kräftdjur har LC<sub>50</sub> värden för oorganiskt bly på 450 µg/l och organiskt bly på 20-110 µg/l. Motsvarande värden för fisk är 1470 µg/l respektive 200 µg/l. Subakuta tester på lax ger toxicitetsdata på 40 till 80 µg/l (oorganiskt bly) (Kemikalieinspektionen, 1989). Bly förekommer i vattenmiljö i huvudsak komplexbundet eller adsorberat till partikulärt material och sediment. Blys biotillgänglighet och därmed även toxicitet beror bland annat på vattnets hårdhet och salthalt. Humusliknande föreningar komplexbinder och remobiliserar metaller, speciellt bly bildar stabila komplex. Studier har visat att koncentrationen av bly i lakvatten kan öka från den sura fasen till den metanbildande fasen (Öman, 1991).

Bly används idag framför allt i bensin, färg och batterier (Stockholm Vatten 1990-91). Bly används också som legeringsämne i stål, och möjligen kan man se förhöjda halter i avloppsvatten från viss metallbearbetande industri.

### **Gallium (Ga)**

Kunskapen om galliums ekotoxikologiska egenskaper är mycket begränsad. Det finns antydningar om biokemisk reaktivitet. Gallium bildar svårslöslig hydroxid vid neutrala och högre pH-värden.

### **Germanium (Ge)**

Kunskapen om germaniums ekotoxikologiska egenskaper är mycket begränsad. Germanium kan vara biokemiskt reaktivt. Det kan bioackumuleras.

### **Indium (In)**

Kunskapen om indiums ekotoxikologiska egenskaper är mycket begränsad. Eventuellt är det mycket toxisk. Höga halter påverkar Microtox. Koncentration i haven varierar mellan 0,005-0,1 ng/l. Det föreligger troligen främst som partiklar.

### **Järn (Fe)**

Förekomsten av järn i vatten beror mer på tillgången av syre än på pH- värdet. Under syrerika förhållanden befinner sig merparten av järnet i oxiderad form som trevärt järn  $Fe^{3+}$ . I denna form är metallen till stor del bunden i svårslöslig järnhydroxid ( $Fe(OH)_3$ ) eller till humusämnen. Om syrehalten är låg reduceras metallen till tvåvärt järn  $Fe^{2+}$ . I denna form uppträder järnet i stor utsträckning som lättlösliga joner. Järn är den tungmetall som förekommer rikligast i grundvattnet och i marken. Järn är en essentiell metall som bl.a. ingår i blodets hemoglobin.

För *Daphnia magna* har  $LC_{50}(48h)$  uppmätts till 9600 $\mu g/l$  och effekter på reproduktionen vid 4380 $\mu g/l$ .

### **Kadmium (Cd)**

Kadmium är toxiskt i låga halter. Kadmium har visats vara toxiskt för alger (bland annat *Selenastrum*) vid 50  $\mu g/l$  ( $LC_{50}$ -värde), men redan vid 1  $\mu g/l$  märks en tillväxthämning hos dinoflagellater. För *Daphnia* har ett  $LC_{50}$ -värde (48h) uppmätts på 65  $\mu g/l$ . Den kadmiumkoncentration som ger akuta toxiska effekter på lax ( $LC_{50}$ ) är 5  $\mu g/l$ . I tester där subakuta/kroniska effekter studerats, till exempel reproduktionsstörningar och enzymstörningar, visas att *Daphnia* och lax får effekter vid 0,1 till 1  $\mu g/l$ . Kemikalieinspektionen har bedömt kadmium som miljöfarligt på grund av att kadmium är bioackumulerbart och toxiskt för akvatiskt liv och för varmblodiga djur (Kemikalieinspektionen, 1989).

De kadmiumkoncentrationer som har uppmätts i lakvattnen i denna undersökning kan innebära en risk för subakuta effekter till exempel nedsatt immunförsvar och reproduktionsskador hos kräftdjur och fisk. Vid en antagen utspädning av lakvattnet på cirka 20 gånger blir den högsta koncentrationen cirka 0,07  $\mu g/l$  och orsakar då troligen ingen effekt.

Användningen av kadmium är i stort sätt förbjuden idag på grund av metallens giftighet (Stockholm Vatten 1990-91). I viss mängd förekommer den dock i fotografisk film, varför kadmiumutsläpp från grafisk och fotografisk verksamhet kan förekomma. Avloppsvatten från bilvårdsanläggningar kan också innehålla kadmium. Källan till kadmium i hushållsspillvatten är främst födan/avföringen, men även urlakning vid disk av kadmiuminnehållande plastföremål.

### **Koppar (Cu)**

Livsmedelsverkets hälsorelaterade gränsvärde för koppar är 2 g/l. Medianvärde i vattenledningskranar är 1,3 g/l vilket förmodas bero på korrosion av kopparledningar.

Koppar påverkar algtillväxten redan vid en koncentration av 50 µg/l. Den koppar-koncentration som dödar 50 % av vattenlopporna (*Daphnia*) i laboratorieexperiment (LC<sub>50</sub>-värde) är cirka 10 µg/l. LC<sub>50</sub>-värdet för laxfiskar är 20-70 µg/l. Studier där man har undersökt koppars effekt i långtidstester har resulterat i NOEC värden på 10 - 100 µg/l (Kemikalieinspektionen, 1989). Effekter som studeras i långtidsstudier är till exempel tillväxthämning, reproduktionsskador och störningar i immunförsvaret. Koppar är enligt Kemikalieinspektionen (Kemikalieinspektionen, 1989) bedömt som bioackumulerbart i växter, toxiskt för akvatiskt liv och varmblodiga djur. Koppars förekomstform avgör toxiciteten och bestäms bland annat av vattnets hårdhet eller salthalt.

De kopparkoncentrationer som förekom i denna undersöknings lakvatten kan orsaka akuta effekter (död) hos bland annat vattenloppor och fisk, men kan också orsaka subakuta effekter till exempel tillväxthämning och reproduktionsstörning. Även vid en antagen utspädning på cirka 20 gånger av lakvattnet i en recipient kan riskerna för en påverkan på till exempel alger kvarstå.

Koppar förekommer i varmvattenberedare och som ledningsmaterial i många hus, men även som taktäckningsmaterial. Industriellt är det främst vid kretskorttillverkning och i viss ytbehandling samt som legeringsämne som koppar förekommer (Stockholm Vatten 1990-91).

### **Krom (Cr)**

De vanligaste förekomstformerna är trevärt krom (Cr(III)) och sexvärt krom (Cr(VI)). Vilken av dessa förekomstformer som är vanligast i ett avfallsupplag beror bland annat på syrehalten. Hög syrehalt gynnar uppkomsten av Cr(VI) som är mer lösligt än Cr(III). Oxidation av Cr(III) till Cr(VI) sker ofta mycket långsamt. En annan faktor som påverkar vilken förekomstform krom förekommer i är pH. Om Cr(III) förekommer som kromhydroxid har den en mycket låg löslighet vid pH>6. Vid närvaro av järn minskar lösligheten ytterligare på grund av medfällning med Fe(III)hydroxid. Cr(VI) har mycket högre löslighet än Cr(III) i hela pH området. Reduktion av Cr(VI) till Cr(III) sker vid låg redoxpotential. Reduktionen går snabbt vid låga pH men betydligt långsammare vid neutrala och höga pH.

Vilka koncentrationer av krom som är toxiska beror mycket på vilken förekomstform krom föreligger i. Cr(III) är akut toxiskt vid halter från 0,4 mg/l (grönalg) till 67,4 mg/l (fisk) (Kemikalieinspektionen, 1995). Cr(VI) däremot är betydligt giftigare, kräftdjur påverkas redan vid 20 µg/l (LC<sub>50</sub>, letal koncentration, dvs den koncentration då 50 % av testorganismerna dör) och den högsta koncentration då inga effekter observeras (NOEC) på kräftdjur och alger är 2,5-20 µg/l

Effekter av Cr(VI) på reproduktion och beteende på marina ryggradslösa djur har observerats vid koncentrationer som ligger på naturlig bakgrunds nivå av totalt krom (0,3 µg/l). Kroms toxicitet minskas vid närvaro av höga koncentrationer av katjoner till exempel kalcium och magnesium, samt även genom att bilda icke-tillgängliga hydroxidkomplex (Kemikalieinspektionen, 1995).

Om krom föreligger primärt som Cr(VI) är lakvattnen giftiga med avseende på krom. Det är därför av betydelse att bestämma i vilken form krom föreligger alternativt att vid behandling av lakvattnet reducera oxidationstalet. Krom är enligt Kemikalieinspektionen (Kemikalieinspektionen, 1989) bedömt som bioackumulerbart, toxiskt för akvatiskt liv och varmblodiga djur. Dessutom är Cr(VI) bedömt som cancerframkallande.

Krom används på grund av sitt goda korrosionsskydd inom en rad former av ytbehandling (Stockholm Vatten 1990-91). Det används även som legeringsämne i rostfritt stål.

### **Kvicksilver (Hg)**

Kvicksilver förekommer naturligt i mycket låga halter. Medianvärdet i grundvatten är 0,001 µg/l och 90 percentilen strax under 0,01 µg/l. Det hälsorelaterade gränsvärdet är 1 µg/l. Kvicksilver bioackumuleras i näringspyramiden. Utifrån genomförda toxicitetstester verkar det inte vara någon större skillnad i känslighet hos alger, kräftdjur, groddjur eller fisk. Däremot är unga stadier känsligare än äldre. NOTEL (No-observed-toxic effect-level) för oorganiskt kvicksilver har av OECD angivits till 1-50 µg/l (OECD, 1994). Några exempel på lägsta effektnivåer vid exponering via vattnet är: alg 1 µg/l, kräftdjur (*Daphnia*) och fisk 3 µg/l. De tester som ligger till grund för dessa data är troligen utförda i statiska experimentuppsättningar med nominella haltberäkningar. I genomflödessystem kan 10 ggr lägre halter vara toxiska (0,3 µg/l för fisk) (OECD, 1994).

Organiskt kvicksilver uppvisar toxicitet vid 10-100 ggr lägre halter än oorganiskt kvicksilver. Exempel är för *Daphnia* < 0,04 µg/l och fisk < 0,01 µg/l. NOTEL för de mest känsliga parametrarna har av OECD angivits ligga väl under 0,01 µg/l (OECD, 1994).

Kemikalieinspektionen (1989) har bedömt kvicksilver som miljöfarligt på grund av bildningen av metylkvicksilver, att kvicksilver är bioackumulerbart, biomagnifierbart, samt toxiskt för akvatiskt liv och för varmblodiga djur.



Vid bedömning av kvicksilvers hälso- och miljöförelighet, ska hänsyn tas till om kvicksilver förekommer som organiskt eller oorganiskt kvicksilver. Om de i lakvattnen uppmätta kvicksilverhalterna föreligger som organiskt kvicksilver kan till exempel alger, kräftdjur och fisk påverkas negativt. Dessutom kan oorganiskt kvicksilver omvandlas till organiskt i recipienten och tas upp av organismer.

Kvicksilver används i termometrar och batterier. Som tandfyllningsmedel ingår det till ca 50% i amalgam. Kvicksilver används även vid vissa kemiska analyser och i kvicksilverströmbrytare. Förbränning av fossila bränslen samt avfallsförbränning och krematorier ger upphov till kvicksilverutsläpp till luft. Stora ansträngningar görs idag för att minska användningen av kvicksilver. Industriella utsläpp av kvicksilver kan orsakas av att kemikalier med kvicksilver som förorening används i någon process. Utsläpp från hushållen orsakas huvudsakligen av amalgamfyllning, medan en mindre del härrör från födan (Stockholm Vatten 1990-91).

### **Litium (Li)**

Litium är inte identifierad som en högrisk metall, men har dock vissa kända negativa effekter, exempelvis som ett nervgift för människor. Det är inte cancerogent men kan orsaka fosterskador. Förekommer endast som Li(I) i naturen, associeras mycket lite till partiklar och kan därför spridas över stora områden i akvatisk miljö.

### **Nickel (Ni)**

I laborietester har nickel uppvisat hög till mycket hög akut toxicitet för några akvatiska organismer framförallt för alger med ett NOEC-värde för blåstång på 600 µg/l (NOEC är den högsta koncentration där ingen effekt har observerats) och kräftdjur (*Daphnia*) med LOEC-värde (lägsta koncentration med observerad effekt) på 40 µg/l (Kemikalieinspektionen, 1995). I subakuta tester där ägg/yngel av lax har studerats blev NOEC-värdet 35 µg/l. Dessa experiment är gjorda i laboriemiljö, i naturen styrs nickels biotillgänglighet och därmed även toxicitet av en mängd faktorer (Kemikalieinspektionen, 1995). Nickelhalterna i Kanadas riktlinjer för vattenkvalitet varierar från 25 µg/l till 150 µg/l, beroende på vattnets hårdhet (mätt som kalciumkarbonat). Transport, öde i miljön och biotillgänglighet hos nickel beror på pH, redoxpotential, jonstyrka, organisk halt, mängd och typ av nickel. Allt detta är plats specifikt, vilket gör det omöjligt att förutsäga nickels beteende i miljön generellt.

De nickelhalter som har uppmätts i vissa lakvatten skulle kunna vara toxiska för till exempel laxfisk, även vid antagandet att lakvattnet kommer att spädas cirka 20 ggr i recipienten.

Nickel används inom ytbehandling och som legeringsämne i stål.

### **Palladium (Pd)**

Palladium förefaller inte vara lika toxisk som platina. Ett antal effekter har dock påvisats, palladium kan blockera enzymer och påverka nerver.

### **Platina (Pt)**

Platina klassificeras som "very toxic to aquatic organisms" enligt EU och  $\text{PtCl}_4$  är klassificerad som "extremely hazardous substance" i USA. Såväl  $\text{Pt(s)}$  som lösliga Pt-salter och organiska Pt-föreningar har toxiska effekter.

### **Selen (Se)**

Selen är ett essentiellt ämne som dock får toxiska effekter vid förhöjda koncentrationer. Selen bioackumuleras och biomagnifieras i näringskedjan, organiskt selen biomagnifieras betydligt starkare än oorganiskt selen. I söt- och havsvatten förekommer selen ofta i halterna 0,1  $\mu\text{g/l}$ . Det förekommer till största delen i löst form och endast till mindre del partikelbundet.

### **Silver (Ag)**

I naturliga vatten är koncentrationerna av löst silver låga och silver är starkt partikelbundet. Olika förekomstformer skiljer sej mångfaldigt på åtminstone de akuttoxiska effekterna. För fisk är den fria jonen  $\text{Ag}^+$  mångfaldigt mer akuttoxisk än diverse silverkomplex. Därför är toxiciteten av silver för fisk högre i sötvatten än i marina vatten.

Silverutsläpp sker framför allt från grafisk industri och fotolaboratorier (Stockholm Vatten 1990-91).

### **Svavel (S)**

Svavel är ett essentiellt ämne, som ingår i uppbyggnaden av proteiner, bl a keratin i hår och naglar. Välkända ekotoxikologiska effekter av svavelföreningar är försurning.

Elementärt oktamert cykliskt svavel ( $\text{S}_8$ ) har visat sig störa Microtox-test i mycket låga koncentrationer med  $\text{EC}_{50}$  (15 min) mellan 15-29  $\mu\text{g/l}$  och även uppvisa toxiska effekter på yngel av aborre och sebrafisk med  $\text{LC}_{50}$ -värden från 58 respektive 470  $\mu\text{g/l}$  (Svensson 1988).  $\text{S}_8$  monomerer verkar kunna frigöras vid behandling av prover innehållande svavel med lösningsmedel eller med friskt vatten. Samtidigt verkar  $\text{S}_8$  monomerer vara instabila och aggregera relativt snabbt (1h) till mindre toxiska former (muntlig information A. Svenson, IVL). Därmed kan hantering av provet före analys ha betydelse för påverkan av  $\text{S}_8$  på Microtox-resultaten. I föreliggande studie förelåg inga samband mellan Microtox-resultaten och koncentrationen av total mängd svavel.

### **Tantal (Ta)**

För tantal saknas ekotoxikologiska studier. Naturliga vatten har låga halter tantal, ng/l.

### Tallium (Tl)

Tallium anses vara en av de giftigaste metallerna. Den letala dosen för en vuxen människa är 0,5-1 g. I naturen förekommer tallium framförallt som Tl(I), vars toxiska effekt bl.a. beror på att den substituerar för  $K^+$  i biokemiska reaktioner. Toxiciteten är jämförbar med bly, dvs tallium och bly kan anses vara de mest toxiska metallerna.

Tallium förekommer ganska sparsamt i både växter och djur. Djurvävnad innehåller i medeltal 0,4 mg/kg. Det är en humantoxisk metall som absorberas snabbt och i det närmaste fullständigt genom huden, munhålets slemhinna och i mag-tarmkanalen. Metallen ackumuleras framför allt i skelett och njurar.

### Titan (Ti)

Titan är ett av huvudelementen i jordskorpan med en genomsnittlig halt omkring 0,4 vikts-%. Förekommer endast i låga koncentrationer i naturliga vatten. Titan används i t.ex. humankirurgi utan komplikationer såsom avstötning och anses vara biologiskt inert. Den fria jonen  $Ti^{4+}$  anses mycket toxisk men bildar svårösliga  $TiO_2$  i vattenlösningar och uppnår därför inte toxiska koncentrationer.

### Tellur (Te)

Tellur är mutagen och påverkar reproduktionen. Det kan ackumuleras i vissa organ. I havsvatten har totalhalter kring 0,6 ng/l uppmätts och i grundvatten 15 ng/l.

### Vanadin (V)

Vanadin ackumuleras i vissa marina organismer. Det är toxisk för bakterier och högre organismer.

### Vismut (Bi)

Negativa effekter av vismut på människor, djur eller växter kan sannolikt inte uppstå under nuvarande exponeringsförhållanden.

### Zink (Zn)

Zink är för de flesta organismer en essentiell metall. För akvatiska organismer kan det dock vara toxiskt. I avfallsupplag som innehåller organiskt material pågår processer som med tiden förändrar avfallet, lakvattnet och deponigasen. Det låga pH-värdet under den sura anaeroba omvandlingsfasen medför att metallers löslighet ökar. Förhöjda halter av järn, mangan och zink har uppmätts i lakvatten under den sura anaeroba fasen (Öman, 1991). Zink bioackumuleras i organismer, men bedöms inte som biomagnifierbart. I laboratoriestudier uppvisar zink hög till mycket hög toxicitet för akvatiska organismer. I naturen däremot, påverkar en mängd faktorer biotillgängligheten och toxiciteten för zink. Zink är en essentiell metall för alger, optimal zinkkoncentration för alger ligger mellan 0,001-0,01  $\mu\text{g/l}$ . Toxiska effekter på grönalgen *Raphidocelis subcapitata* (tidigare *Selenastrum capricornotum*) uppträder redan vid 30  $\mu\text{g/l}$  (LOEC) som hämmad

tillväxt (Kemikalieinspektionen, 1995). Akuta effekter på kräftdjur (*Daphnia magna*) uppträder vid cirka 500 µg/l (LC<sub>50</sub>) och subakuta vid 47-136 µg/l (angivet som MATC), variationen beror på vattnets hårdhet (Kemikalieinspektionen, 1995). Studier på fisk, till exempel regnbåge, ger ett akuttoxicitetsvärde (LC<sub>50</sub>) på 97-700 µg/l och subakuta effekter uppträder vid cirka 300 µg/l (MATC) (Kemikalieinspektionen, 1995). De zinkkoncentrationer som uppmätts i denna undersökning kan innebära en risk för kräftdjur och fisk. Även vid en antagen utspädning i recipienten på cirka 20 gånger kan toxiska effekter på till exempel blåmussla uppstå. Zink har dessutom misstänkts kunna orsaka genotoxiska effekter och zinkkromater har troligtvis cancerogena effekter.

Zink används framför allt som korrosionsskydd t ex på lyktstolpar, cykelställ, hängrännor och stuprör, broräcken och bilkarosser. Man finner därför zink såväl i dagvatten som i avloppsvatten från ytbehandlande industrier.

## 8.2 Provtagning och analys

### Provtagningsutrustning

Lakvattenproverna togs i syradiskade LD-polyetenflaskor och sedimentprover i syradiskade LD-polyetenburkar. Sedimentprover grävdes fram med spade när det var möjligt. När spade inte kunde användas togs sedimentprover med en gravitationsprovtagare med plaströr.

### Provtagning

Flaskorna innehöll 10 ml koncentrerad SUPRAPUR saltpetersyra per liter prov för konservering. Flaskorna toppfylldes utan tidigare ursköljning. Toppfyllning gjordes för att förhindra avdunstning av ämnen och för att förhindra kontakt med luften då syre kan förändra provet. Sedimentprover togs ut så att det som tillfördes burkarna aldrig hade haft kontakt med provtagningsutrustningen. Provtagaren bar plasthandskar för att förhindra kontaminering av proverna.

### Provhantering före analys

Proverna transporterades till laboratoriet i kyltransport och förvarades frysta före analys.

Upptining av de frysta proverna före analys gjordes i kyl (+ 8°C). Före analys kontrollerades pH-värdet och justerades genom tillsats av syra om det var större än 1.

### Analysmetod

Efter provtagning får proverna stå minst 16 timmar med konserverande saltpetersyra. Lakvattenproverna uppslöts före analys genom att de behandlades med saltpetersyra i mikrovågsugn. Uppslutning görs med fördel om provet innehåller organiskt material i syfte att frigöra den del av metallfraktionen som bedöms kunna vara biologiskt tillgäng-

lig från det organiska materialet. Uppslutningen måste anpassas efter vilka metaller som ska analyseras. Analyserna gjordes med ICP-AES (plasma-emissionspektrometri) och ICP-MS (plasma-masspektrometri).

Lakvattensediment proverna analyserades med ICP-AES( plasma-masspektrometri) samt HR-ICP-MS (plasma sektormasspektrometri).

### 8.3 Resultat

Resultaten presenteras i Tabell 8.4.

Tabell 8.4 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L.

Det.gräns avser detektionsgränsen för den använda analysmetoden.

LAK-VATTEN	Enhet	Det. gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Ca	mg/l	0,2	120	83	66	160	170	47	110	62	49	340	21	34
Fe	mg/l	0,01	3,3	5,3	2,9	2,9	19	3,5	2,6	1,7	1,6	43	8,2	0,5
K	mg/l	0,5	240	220	78	3500	210	65	370	44	400	230	110	120
Mg	mg/l	0,08	38	74	19	83	83	16	60	14	29	25	39	39
Na	mg/l	0,12	860	550	240	1700	390	77	390	220	810	260	290	300
S	mg/l	0,16	74	12	37	750	12	7	11	14	56	3	25	15
Al	µg/l	18	33	100	400	580	68	520	150	32	410	26	170	89
As	µg/l	1	S	1,9	4,8	S	7,3	S	8,3	7,6	S	11	1,3	1,5
Ba	µg/l	1	280	340	140	63	440	50	170	170	210	1400	110	20
Cd	µg/l	0,05	0,24	0,09	1,4	S	0,38	0,09	0,20	-	0,28	0,06	0,42	0,19
Co	µg/l	0,2	2,6	8,4	12	21	10	3,4	16	2,1	2,1	1,7	11	6,6
Cr	µg/l	0,9	11	38	45	S	18	6,7	37	4,1	9,7	4,2	38	23
Cu	µg/l	1	30	22	35	44	11	8,1	9,7	7,0	33	13	80	22
Hg	µg/l	0,002	0,028	0,037	0,094	0,074	-	-	0,024	0,027	0,10	-	0,020	-
Mn	µg/l	0,9	1100	210	580	820	1300	340	430	180	210	260	2400	160
Ni	µg/l	0,6	19	51	43	91	39	12	48	15	24	18	34	32
Pb	µg/l	0,6	3,9	5,1	11	15	4,6	1,3	4,8	3,4	10	3,7	3,2	2,5
Zn	µg/l	4	46	54	71	93	340	19	48	16	27	46	22	13
Ag	µg/l	0,010		0,063					0,042			0,11		
Bi	µg/l	0,0025		0,0042					0,0072			0,0088		
Ga	µg/l	0,025		0,055					0,060			0,12		
Ge	µg/l	0,025		0,26					0,30			0,29		
In	µg/l	0,01		0,033					0,061			-		
Li	µg/l	1		360					620			300		
Pt	µg/l	0,0025		0,0091					0,0063			0,018		
Pd	µg/l	0,005		0,090					0,17			0,036		
Rb	µg/l	0,02		230					410			920		
Rh	µg/l	0,005		0,034					0,019			0,015		
Sb	µg/l	0,01		1,1					1,7			0,82		
Se	µg/l	1		54					49			110		
Te	µg/l	0,01		0,012					0,022			0,040		
Tl	µg/l	0,001		-					0,03			0,01		

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

S = Analysen blev störd

Tabell 8.4 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L.  
Det.gräns avser detektionsgränsen för den använda analysmetoden (forts.).

SEDIMENT	Enhet	Det. gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
	mg/kgTS													
Ag		0,01		1,3					0,064		0,73			
As		0,1		8,3					260	110	89		4,2	
Ba		2		650					3000	600	1400		770	
Be		0,5		4,6					6,0	3,3	8,4		3,2	
Bi		0,005		0,66					0,12		0,60			
Cd		0,01		3,2					0,38	0,77	11		0,34	
Co		0,01		26					5,9	11	12		5,8	
Cr		10		110					90	92	120		59	
Cu		0,1		130					17	47	1900		33	
Ga		0,05		9,5					1,8		3,1			
Ge		0,05		0,020					0,11		0,088			
Hg		0,04		0,36					0,21	0,35	2,5		0,09	
In		0,005		0,10					0,12		0,18			
La		5		24					8,0	-	130		-	
Li		0,4		110					21		20			
Mo		5		59					19	35	57		37	
Nb		5		14					-	-	-		-	
Ni		0,08		68					15	24	54		6,1	
Pb		0,1		180					21	53	500		8,7	
Pd		0,005		0,91					0,36		1,3			
Pt		0,0002		0,011					0,004		0,017			
Rb		0,02		75					9,4		41			
Rh		0,01		-					0,014		0,026			
Sb		0,01		0,31					1,6		15			
Sc		1		24					14	15	14		12	
Se		0,1		1,4					1,0		7,6			
Sn		20		52					67	32	95		28	
Sr		2		220					500	360	310		250	
Te		0,02		0,042					0,030		0,050			
Tl		0,0002		0,45					0,16		0,62			
V		2		100					79	69	88		44	
W		50		-					-	-	-		-	
Y		2		60					46	50	150		54	
Zn		0,7		760					250	300	1900		59	
Zr		2		160					73	260	190		290	

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

S = Analysen blev störd

För lakvatten varierade bly mellan 1,3 och 15 µg/l, järn mellan 1600 och 43 000 µg/l, kadmium mellan <0,05 och 0,42 µg/l kobolt mellan 2,1 och 21 µg/l, koppar mellan 7,0 och 80 µg/l, krom 4,1 och 45 µg/l, kvicksilver mellan <0,002 och 0,094 µg/l, mangan mellan 210 och 2400 µg/l (det behandlade vattnet hade lägst koncentration 160 µg/l),

nickel mellan 12 och 91 µg/l, silver mellan 0,042 och 0,11 µg/l och zink mellan 16 och 340 µg/l (det behandlade vattnet hade lägst koncentration 13 µg/l).

För grundämnen som analyseras mindre ofta i lakvatten förelåg alla i koncentrationer mindre än 2 µg/l utom litium som varierade mellan 300 och 620 µg/l, rubidium som varierade mellan 230 och 920 µg/l samt selen som varierade mellan 49 och 110 µg/l.

I lakvattensedimentet förelåg barium, koppar och zink halter över 1000 mg/kg i minst ett prov. Arsenik, krom, lantan, bly, strontium, vanadin, yttrium, zirkon förelåg i halter över 100 mg/kg i minst ett prov.

## 8.4 Diskussion

I Tabell 8.5 presenteras uppmätta koncentrationer av vissa metaller i vatten ut från reningsverk.

Tabell 8.5 Sammanställning av koncentrationer i utgående vatten från Henriksdals Reningsverk, Bromma Reningsverk och Louddens Reningsverk enligt respektive miljörapport för 1998 (Stockholm Vatten 1998 a-c).

	Enhet	<u>Henriksdal</u> Ut	<u>Bromma</u> Ut	<u>Loudden</u> Ut
Bly	µg/l	<0,5	<0,5	<0,5
Järn	µg/l	120	210	640
Kadmium	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05
Kobolt	µg/l	3,2	2,1	3,7
Koppar	µg/l	4	4	6
Krom	µg/l	<1	<1	<1
Kvicksilver	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1
Mangan	µg/l	66	39	62
Nickel	µg/l	7	7	9
Silver	µg/l	<1	<1	<1
Zink	µg/l	26	12	30

Bly, järn, krom och mangan förelåg i lakvatten i koncentrationer som var ca 10 ggr eller mer över utsläppen från reningsverken. Kobolt, koppar, nickel, zink förelåg i koncentrationer som motsvarade eller var upp till 100 ggr högre än utsläppen från reningsverken.

Detektionsgränser som valts för niob och volfram var för höga för sedimentanalyserna.

## 8.5 Slutsats

Flera metaller föreligger i lakvatten i koncentrationer som överstiger koncentrationer i vatten som lämnar reningsverken.

## 9. Metallorganiska föreningar

De metallorganiska föreningar som undersöktes var tennorganiska föreningar samt metylkvicksilver.

### 9.1 Allmänt om metallorganiska föreningar

Tributyltenn (TBT) har använts som aktiv substans i båtottenfärger, för att förhindra påväxt. Påvisade ekotoxikologiska effekter av TBT är skaldeformationer och sterilitet hos ostron samt reproduktionsskador och sterilitet hos purpurnäckor vid låga halter (5 ng TBT/l) (Axelsson et al. 1989). Honor av purpurnäcka och närstående arter har utvecklats inte bara honliga utan även hanliga könskaraktärer. Organiska kvicksilverföreningar och organiska blyföreningar behandlas vidare under respektive metall (Kapitel 8.1.16 och 8.1.8).

### 9.2 Provtagning och analys

#### Provtagningsutrustning

Prover för analys av olika metallorganiska föreningar togs i glasflaskor (borsilikat) med teflonlock. Flaskorna maskindiskades, lindades in i folie och upphettades till 400°C i 8 timmar. Foliet behölls runt flaskan fram till provtagningen. Locket maskindiskade och sköljdes med avjoniserat vatten.

#### Provtagning

Glasflaskorna sköljdes med lakvatten innan de toppfylldes med lakvattenprovet. Öppningen täcktes med autoklaverad aluminiumfolie före stängning med lock.

#### Provhantering före analys

Flaskorna transporterades toppfyllda i kyltransport till laboratoriet. Vid framkomst till laboratoriet hälldes 1/3 av innehållet ut så att endast 2/3 återstod i flaskan. Flaskorna frystes sedan in i liggande position. Dessa åtgärder gjordes för att så långt möjligt hindra att flaskorna skulle spricka på grund av volymsökning av lakvattnet vid infrysning. Proverna förvarades sedan frysta till analys. Upptining av flaskorna skedde liggande i kyl (+ 4°C) för att förhindra att en alltför snabb upptining skulle spräcka flaskorna samt förändra provet.



## Analysmetod

Tennorganiska föreningar analyseras med PTV-GC-MS både i vatten och sediment.

Metylkvikksilver i lakvatten har analyserats med en ackrediterad metod A10 (GC med atom fluorescens). För sediment har samma laboratorium analyserat med samma metod men utan ackreditering.

## 9.3 Resultat

Resultaten presenteras i Tabell 9.1.

Tabell 9.1 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L. Det.gräns avser detektionsgränsen för den använda analysmetoden.

Parameter	Enhet	Det. gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
<b>LAKVATTEN</b>														
<i>Organiskt tenn</i>	µg/l	0,01												
Dibutyltenn				0,03									-	
Tributyltenn				0,02									-	
Dicyklohexyltenn				-									-	
Difenyltenn				-									-	
Tricyklohexyltenn				-									-	
Trifenyltenn				-									-	
<i>Organiskt kvicksilver</i>														
Metylkvikksilver	ng/l	0,06		0,44					-				-	
<b>LAKVATTENSEDIMENT</b>														
<i>Organiskt tenn</i>	mg/kgTS	0,1-25												
Tributyltenn				-									0,05	
Dibutyltenn				-									0,04	
Dicyklohexyltenn				-									-	
Difenyltenn				-									-	
Tricyklohexyltenn				-									-	
Trifenyltenn				-									-	

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

## 9.4 Diskussion

Det saknas information i litteraturen om förekomst av metallorganiska föreningar i olika slags vatten och sediment.

## 9.5 Slutsats

I föreliggande studie kunde dibutyltenn och tributyltenn detekteras i låga koncentrationer i lakvattnet och i lakvattensedimentet samt metylkvicksilver i lakvattnet.

## 10. EGOM, AOX, EOX, alifatiska och aromatiska kolväten

### 10.1 Allmänt om EGOM, AOX, EOX, extraherbara alifatiska och aromatiska ämnen

#### **EGOM (extraherbart gaskromatograferbart organiskt material)**

EGOM är en analys av den totala mängden organiskt material som går att extrahera med ett organiskt lösningsmedel. Resultaten från EGOM analysen beror på vilket organiskt lösningsmedel som används. I föreliggande studie har cyklohexan använts för extraktion av vattenprover och aceton för extraktion av sediment. EGOM används ofta som ett mått på bioackumulerbarhet, detta förutsätter dock att extraktionsmedelet som har använts var tillräckligt hydrofob (t ex cyklohexan). Efter extraktionen görs bestämningen med gaskromatograf och flamjonisationsdetektor (GC-FID).

#### **EOX (extraherbar organisk halogen)**

EOX, är ett mått på mängden extraherbara organiska halogenerade ämnen eller ämnesgrupper (den mängd av grundämnena klor, brom och jod som i ett vattenprov är bunden i löst eller suspenderad organisk substans och som bestäms efter extraktion). EOX rekommenderas för lakvatten före AOX (adsorberbara organiska halogenerade ämnen eller ämnesgrupper) eftersom AOX störs av höga salthalter vilket ofta förekommer i lakvatten. EOX kan sägas vara den fettlösliga delen av AOX-innehållet, och därmed den del som kan befaras vålla störst störning genom bioackumulering (Stockholm Vatten 1990-91).

#### **AOX (adsorberbar organisk halogen)**

AOX, är ett mått på mängden adsorberbara organiska halogenerade ämnen eller ämnesgrupper (den mängd av grundämnena klor, brom och jod som i ett vattenprov är bunden i löst eller suspenderad organisk substans och som bestäms efter adsorption). Det finns två bestämningsförfaranden, skakmetoden där adsorptionen sker på aktivt kol i suspension och kolonnmetoden där adsorptionen sker på aktivt kol i en kolonn. Skakmetoden är att föredra för prov innehållande suspenderade ämnen. Kolonnmetoden bör användas för prov med hög halt flyktiga organiska klorföreningar. För vissa flyktiga och lågmolekylära polära föreningar, t ex metylenklorid, kloroform, CFC113, vinylklorid och

monoklorättiksyra är utbytet ofullständigt. Bestämningens optimala område är från 25  $\mu\text{g/l}$  till 250  $\mu\text{g/l}$  och den undre bestämningsgränsen är ungefär 10  $\mu\text{g/l}$ .

### **Totalt extraherbara alifatiska kolväten**

Totalt extraherbara alifatiska kolväten kan bestämmas IR-spektrofotometriskt. Lägsta bestämbara halt är då 0,2 mg/l. De extraherbara ämnena kan sedan indelas i två grupper, opolära ämnen som inte adsorberas på en aluminiumoxidkolonn och mindre polära ämnen som adsorberas på en aluminiumoxidkolonn. OBS att alla ämnen som extraheras med triklortrifluoretan är opolära. De föreningar som adsorberas på aluminiumoxidkolonn är något mindre opolära.

### **Totalt extraherbara aromatiska kolväten**

Totalt extraherbara aromatiska kolväten kan bestämmas IR-spektrofotometriskt. Lägsta bestämbara halt är då 0,2 mg/l. Totalt extraherbara aromatiska kolväten definieras då som den totala halten av de aromatiska organiska ämnen, innehållande CH-(kol och väte) grupper, som kan extraheras ur vatten med triklortrifluoretan och bestämmas med IR-spektrofotometri vid vissa våglängder. Totalt extraherbara kolväten ger inte fullständig information och redovisas inte i normalfallet.

## **10.2 Provtagning och analys**

### **Provtagningsutrustning**

Proverna för EGOM, AOX, EOX, opolära alifatiska kolväten, extraherbara alifatiska ämnen och extraherbara aromatiska ämnen togs i glasflaskor (borsilikat) med teflonlock. Flaskorna maskindiskades, lindades in i folie och upphettades till 400°C i 8 timmar. Foliet behölls runt flaskan fram till provtagningen. Locket maskindiskade och sköljdes med avjoniserat vatten.



Bild 10.1. Provtagningsflaskor.

### Provtagning

Flaskorna sköljdes med lakvatten innan de fylldes med lakvattenprovet. Flaskorna toppfylldes för att förhindra avdunstning av ämnen och för att minska påverkan från luftens syre på provet.

### Provhantering före analys

Flaskorna transporterades toppfyllda i kyltransport (0-4°C) till laboratoriet inom 4 timmar. Vid framkomst till laboratoriet hälldes 1/3 av innehållet ut så att endast 2/3 återstod i flaskan. Flaskorna frystes sedan in i liggande position. Dessa åtgärder gjordes för att så långt möjligt hindra att flaskorna skulle spricka p.g.a. volymsökning vid infrysning av lakvattnet. Proverna förvarades sedan frysta före analys. Upptining av frysta prover före analys gjordes över natt i kyl (4°C).

### Analysmetod

Analyserna gjordes på IVL enligt standardmetoder (Tabell 10.1).

Tabell 10.1 Analysmetoder för summaparametrar.

Parameter	Analysmetod	Kommentar
EGOM	ITM 921029	
AOX	SS 028104	Ersatt med SS-EN 1485
EOX	DIN standard	
Extraherbara alifatiska ämnen	SS-028145-4	
Extraherbara aromatiska ämnen	SS-028145-4	Grov och osäker metod

Analys av EGOM gjordes genom att proven surgjordes och extraherades 2 ggr med cyklohexan. Efter pH-justering till > 10 extraherades proven åter med cyklohexan. Extrakten kombinerades och indunstades. Indunstningsresten vägdes, löstes åter och sprutades in på gaskromatograf med kapillärkolonn DB-5 och flamjonisationsdetektor. Ugnen temperaturprogrammerades från 50 till 320 °C. Kromatogrammets hela yta integrerades och kvantifiering gjordes mot eicosan (n-C<sub>20</sub>).

## 10.3 Resultat

Resultaten presenteras i Tabell 10.2.

Tabell 10.2 Sammanställning av analysresultat för lakvatten A-L. Det.gräns avser detektionsgränsen för den använda analysmetoden.

Parameter	Enhet	Det. gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
<b>LAKVATTEN</b>														
EGOM	mg/l	50		10					5,2	0,66	1,8	2,2	1,6	
EOX	mg/l	0,002		0,020					0,017	0,002	0,005	0,011	0,030	0,007
Totalt extraherbara alifater	mg/l	0,1		5,4					3,3	0,30	1,0	2,4	2,0	
Opolära alifater	mg/l	0,1		-					-	-	-	-	-	
Totalt extraherbara aromater	mg/l	0,5-2		-					-	-	-	-	-	

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

EGOM varierade mellan 0,66 och 10 mg/l, EOX varierade mellan 0,002 och 0,030 mg/l och totalt extraherbara alifater varierade mellan 0,30 och 5,4 mg/l. Opolära alifater och totalt extraherbara aromater kunde inte detekteras och förelåg därmed i koncentrationer under 0,1 mg/l respektive under 2 mg/l. Dock ska påpekas att totalt extraherbara aromater är en ofullständig analysmetod.

## 10.4 Diskussion

Enligt kanadensiska kriterier för akvatisk miljö klassas koncentrationer av opolära alifater som är mindre än 0,1 mg/l som ”mindre allvarligt” (Naturvårdsverket 1999a) och koncentrationer större än 0,1 mg/l har ej uppmätts i lakvatten från föreliggande studie.

Organiska klorföreningar klassas som föreningar med ”mycket hög farlighet” av Naturvårdsverket (1999a). Koncentrationen av EOX ut ur Bromma reningsverk har uppmätts till koncentrationer som är mindre än 0,009 mg/l (Stockholm Vatten 1990-91). Några lakvatten har koncentrationer som överstiger detta, den högst uppmätta var 0,030 mg/l. EOX från industriområdet Kista nära Stockholm har uppmätts till 0,012 – 0,042 mg/l, vilket kan sägas motsvara de högsta koncentrationerna i lakvatten från föreliggande studie.

## 10.5 Slutsats

Mängden opolära alifater i föreliggande studie har klassats som ”mindre allvarlig” för akvatisk miljö. EOX i lakvatten kan överstiga halter i vatten som släpps från reningsverk. EOX i lakvatten kan också motsvara halter i vatten från industriområden.

# 11. Organiska föreningar

## 11.1 Allmänt om organiska föreningar

Organiska substanser släpps ut i miljön genom mänsklig aktivitet eller bildas i naturen. Man räknar med att det idag används mellan 50 - 100 000 olika ämnen. De flesta av dessa är organiska föreningar (Naturvårdsverket, 1996). Antalet bildade organiska föreningar går ej att uppskatta. Därmed kan man förvänta att antalet organiska föreningar som förekommer i lakvatten från avfallsupplag är mycket stort, men det finns inte analysmetoder för mer än en bråkdel av föreningarna.

Nästan alla de organiska föreningar som är ett resultat av mänsklig aktivitet och som förekommer i miljön kan betraktas som föroreningar. Potentiella effekter av dessa föreningar varierar från inga till dramatiska akuta och kroniska effekter. Den viktigaste faktorn för om en effekt uppstår är exponeringen, dvs i vilken grad som ämnet kommer i kontakt med en målorganism. Ju längre ämnet finns i miljön desto större är risken för att en effekt uppstår. Det vill säga, om ämnet är svårnedbrytbart har det en inneboende egenskap att finnas kvar länge, vara långlivad i miljön. Om ämnet samtidigt är toxiskt, akut eller kroniskt, är risken för en negativ effekt stor. Är ämnet dessutom bioackumulerbart kan höga koncentrationer byggas upp i individer eller biomagnifieras i näringskedjan och därmed ökar riskerna för långtgående effekter som också kan drabba människan. Persistenta organiska föroreningar (POP, efter engelskans Persistent Organic Pollutants) definieras enligt Naturvårdsverket (1996b) som de organiska ämnen som är stabila mot kemisk, fysikalisk och biologisk nedbrytning och samtidigt toxiska och/eller bioackumulerbara. Dessa föroreningar utgör ett av dagens viktigaste miljöproblem (Naturvårdsverket, 1997). En stor del av de stabila organiska ämnena finns upplagrade i avfallsupplag. Här finns många av de funktionella POP-föreningarna, såsom flamskyddsmedel (bromerade och klorerade), mjukgörare (ftalater), stabilisatorer (organiska metallföreningar) och PCB. För flera föreningar och ämnesgrupper finns data sammanställt (se nedan) men data om enskilda föreningar ger ingen information om samverkans effekter.

De organiska föreningar som har identifierats i olika studierna varierar (Öman 1993). Å ena sidan beror det på att lakvattnets sammansättning varierar, å andra sidan beror det på yttre faktorer såsom upplagets biologiska ålder och typ av avfall som deponerats, analysmetod provtagningspunkten, provtagningsmetoden, förvaring och förberedelse av provet före analys. Den vanligaste analysmetoden i den sammanställda litteraturen har varit gaskromatografi kopplat till masspektrometri (GC-MS). Vissa föreningar är identifierade i flera studier. Därav kan man dra slutsatsen att de är vanligt förekommande i lakvatten från kommunala avfallsupplag. Följande föreningar är exempel på föreningar som ofta förekommer;

- i) klorerade flyktiga föreningar; diklormetan, dikloretan, trikloreten, tetrakloreten, och kloroform,
- ii) oklorerade flyktiga aromater; bensen, toluen, xylene, etylbensen, fenol, och kresol,
- iii) en bicyklisk aromatisk förening; naftalen,
- iv) samt flyktiga fettsyror; ättiksyra (etansyra), propionsyra (propansyra), smörsyra (butansyra), och valeriansyra (pentansyra). Gemensamt för föreningarna är att de är vattenlösliga, vilket är en bidragande orsak till att de ofta är identifierade i lakvatten. Vad gäller ursprunget är det troligt att ovanstående aromater och klorerade föreningar har tillförts upplaget som lösningsmedel. De flyktiga fettsyrorerna är biologiska nedbrytningsprodukter och förekommer främst i upplagets sura anaeroba fas (Öman 1991).

Identifierade miljö- och hälsofarliga ämnesgrupper är bland andra;

- i) halogenerade föreningar,
- ii) mono- och polycykliska aromatiska föreningar, samt
- iii) bekämpningsmedel.

### **Klorerade kolväten**

Endast lågmolekylära kolväten med ett till tre kol har analyserats. Därmed är föreningarna flyktiga, en egenskap som orsakar en okontrollerad spridning till atmosfären. Föreningarnas flyktighet medför också att de kan vara svåra att detektera i lakvatten då de kan förflyktigas under lakvattens transport till provtagningspunkten, provtagning och provhantering. Halogenerade kolväten används som lösningsmedel och avfettningsmedel, vid tillverkning av freoner och som utgångsämnen vid framställning av en mängd organiska ämnen (Stockholm Vatten 1990-91).

### **Monocykliska kolväten**

De monocykliska kolväten som ingår i studien är bensen, etylbensen, toluen och xylen (dimetylbensener). Ett vanligt samlingsnamn för dessa är BTEX. Bensen är direkt hälsofarlig att inandas, carcinogen mot människor och mycket toxisk mot vissa akvatiska organismer (Kemikalieinspektionen 1995c). Bensen ingår i Sverige främst i bränsle främst såsom bensin. Bensen och toluen används som lösningsmedel inom industrin. Bensen och substituerade bensener används också som extraktionsmedel och vid syntes av organiska ämnen. I miljön förekommer styren främst i atmosfären där den snabbt bryts ned. Styren verkar vara lättnedbrytbar och bioackumuleringen är låg. Styren är låg eller medel-toxisk för akvatiska mikroorganismer och ryggradslösa djur och medel- till högtoxisk för fisk. För människor är styren gentoxisk och möjligen cancerogen. Styren används inom plastindustrin för polymerisering till polystyren och styren-copolymerer.

### **Fenoler**

Fenol, kresol och alkylfenol har analyserats. Alkylfenoler är en ämnesgrupp med östrogena effekter som kan påverka fisk. Fenoler förekommer som färgämnen i vissa blom-

mor och i ligninstrukturer i trä (Stockholm Vatten 1990-91). Fenol används som desinfektionsmedel och vid tillverkning av olika fenolderivat.

### **Nonylfenol**

Toxicitet och bioackumulering av nonylfenoler har påvisats hos fisk och musslor. Genom att dessa ämnens kemiska uppbyggnad har likheter med könshormoner, kan de även störa könsfunktionerna hos levande organismer (Monitor 16, Naturvårdsverket). Nonylfenol bildas när nonjontensiden nonylfenoletoxylat, NFE eller NPEO, bryts ned. Antalet etoxylatenheter kan variera från 1 till 50 eller fler. Vanligast är NFE med ca 10 etoxylatenheter vilka är vattenlösliga. De lågetoxylerade med mindre än 5 etoxylatenheter är fettlösliga. Nonylfenoler och alkylfenoletoxylater ingår vid tillverkningen av många tvätt-, rengörings- och avfettningsmedel för industriellt bruk. Nonylfenoletoxylater används även som emulgeringsmedel (Stockholm Vatten 1990-91).

### **PAH, polycykliska kolväten**

Polyaromatiska kolväten (PAH) är lipofila (fettlösliga) vilket medför att de kan lagras i organismer. Vissa är carcinogena till exempel benso(a)pyren och dibenso(a,h)antracen. PAH ingår i tjära och asfalt, bilavgaser och tobaksrök. PAH bildas vid koks och träkolstillverkning, vid förbränning av industriavfall och vid vissa elektrolytiska processer.

### **Ftalater**

Ftalater används som mjukgörare i PVC-plast och vätmedel och appliceringsmedel i tryckfärger. De kan ingå i polish, färger, lacker, klister och parfymer, samt både som aktiv beståndsdel och drivgas i insektsmedel på sprayburk (Stockholm Vatten 1990-91). Bland de mest använda ftalaterna kan nämnas di-2-etylhexylftalat (DEHP) och dibutylftalat. DEHP är svårnedbrytbart och fettlösligt.

### **Klorbensener**

Klorbensener har en eller flera klor på bensenringen. Vattenlösligheten minskar med antalet kloratomer. Klorbensener används i bekämpningsmedel och vid tillverkning av fluorkarboner (värmeöverföringsmedium), färger och som lösningsmedel. Användningen av para-diklorbensenen (t ex i malmedel och luftdeodoranter) är numera förbjuden (Stockholm Vatten 1990-91).

### **Klorfenoler**

Klorfenoler har en eller flera klor på den aromatiska ringen av fenol. Vattenlösligheten minskar med antalet kloratomer. Klorfenoler kan passera vattenreningsverk och ge smak och lukt åt dricksvatten. Pentaklorfenol och andra polyklorerade fenoler är cellgifter. Klorfenoler används vid färg och läkemedelsframställning, och vid tillverkning av bekämpnings-, träskydds-, och konserveringsmedel (Stockholm Vatten 1990-91).



### **Bekämpningsmedel (pesticider)**

Bekämpningsmedel är av människan producerade organiska föreningar vars syfte är att genom giftverkan kontrollera eller eliminera oönskade organismer. Den största användningen av bekämpningsmedel sker inom skogsindustrin (Naturvårdsverket 1999c). Skogsbruket står för en tämligen liten del av bekämpningsmedelsanvändningen. Övrig användning av bekämpningsmedel sker främst inom jordbruket där ogräsmedlen dominerar, följt av medel mot svamp, insekter och kvalster. Jordbrukets bekämpningsmedel är ofta baserade på organiska föreningar med begränsad löslighet i vatten. Stora mängder används också i privata trädgårdar. En rad nationella och internationella undersökningar har visat på förekomst av bekämpningsmedelsrester i sjöar, vattendrag, grundvatten och regnvatten, däribland herbicider vilka har varit avregistrerade sedan tio år. Vid undersökningar av svenska åar och sjöar uppmättes halter av bekämpningsmedel i vatten överstigande de koncentrationer som kan orsaka ekotoxikologiska effekter (Naturvårdsverket 1999e). De vanligast förekommande bekämpningsmedlen var bentazon (3 µg/l), diklorprop (0,4 µg/l), MCPA (0,4 µg/l) och MCPP (Mecoprop) (0,3 µg/l). Halterna av DDT (0,002 mg/kg TS) och DDT-metaboliter, DDD (0,006 mg/kg TS) och DDE (0,015 mg/kg TS), i sediment placerar många undersökta lokaler i tillståndsklass 4 enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder. Nedbrytningsprodukter av DDT är östrogena och kan påverka fisk. Bekämpningsmedelsrester påträffas regelbundet i vatten från jordbrukspåverkade områden. Av de bekämpningsmedel som används inom jordbruket finns analysmetodik i Sverige för cirka hälften.

*Fenoxisyror* används som bekämpningsmedel inom jordbruket och skogsbruket. Gruppen utgörs av substituerade fettsyror som är lösliga i vatten i form av salter. Exempel på föreningar som ingår i gruppen är 2,4-D (2,4-diklorfenoxiättiksyra), MCPA (4-klor-2-metylfenoxiättiksyra), MCPP (2-(4-klor-2-metylfenoxi)-propionsyra) och 2,4,5-T (2,4,5-triklorfenoxiättiksyra). Användningen har förskjutits mot fenoxisyror med låg klorhalt främst MCPA och MCPP. Andra viktiga bekämpningsmedelsgrupper är kvävepesticider, organiska fosforpesticider, karbamater, pyretroider, konazoler och anilider.

### **PCB**

PCB (PolyChlorinade Biphenyl) är samlingsnamn för ett flertal klorerade föreningar som är uppbyggda kring den kemiska strukturen bifenylen. Som tumregel kan sägas att ju fler klor som binder till bifenylen, desto mer beständig eller persistent är föreningen. Genom att studera förändringar i kvoterna mellan olika ingående typer av PCB-molekyler i ett tidsperspektiv kan man bilda sig en uppfattning om åldern på den blandning som förekommer i miljön (Naturvårdsverket 1999e).

På Rassebygdens avfallsupplag har deponerats bland annat PCB-haltigt spill av fogmassa från Emmaboda glasverk. Naturvårdsverket har tillsammans med Emmaboda kommun och Länsstyrelsen i Kalmar län bedömt situationen (Naturvårdsverket, 1998a). Beräkningar visar att det teoretiska medelvärdet av PCB i hela avfallsmängden är 300 mg PCB/kg avfall. Spridningen till omgivningen bedöms vara långsam därför att PCB

bedöms vara hårt bunden till den deponerade fogmassan. Det uppskattas att 2 g/år avgår från upplaget, varav 20 % till luft och resten till perkolerande vatten. Sannolikt kommer utsläppen att öka i framtiden. Modellberäkningar av spridningen från deponin visar att fogmassepartiklarnas storlek är av stor betydelse för utsläppens storlek och på lång sikt kommer fogmassepartiklarna att brytas ned till mindre storlekar vilket medför ökat läckage. Modellberäkningarna visar också att utsläppen kan öka till 300 g/år. Nedbrytningsprocesserna är långsamma och på Rassebygdens avfallsupplag bedöms det inte som realistiskt att fortsätta med uppsamling av lakvatten under hela den tid som utsläppen pågår. En konsekvens av små läckage och långsamma förlopp är att utsläppstiden utifrån modellberäkningarna blir hundratusen till flera miljoner år. I rapporten föreslås istället olika typer av täckningar. PCB analyserades i lakvatten i en lakvattenbrunn och totala koncentrationen av 29 isomerer befanns vara 152 ng/l vid ett tillfälle på våren och 92 ng/l vid ett tillfälle på sommaren (Naturvårdsverket, 1998b). Andelen partikelbunden PCB bedömdes vara 89 respektive 66 % av det totala provet.

PCB har använts i kondensator- och transformatoroljor, härd- eller värmebadsoljor, i fogmassor och som mjukgörare i plaster (Stockholm Vatten 1990-91).

### **Klorerade dioxiner och furaner**

Klorerade dioxiner och furaner tillverkas inte avsiktligt men kan bildas som biprodukter vid framställning eller förbränning av klorhaltiga ämnen. PCB och klorerade bekämpningsmedel är ofta förorenade med dioxiner och furaner. Liksom PCB förekommer de i många varianter (kogener). Den akuta toxiciteten är hög för många däggdjur, men känsligheten varierar starkt mellan olika arter. Människan är mindre känslig men subakuta effekter kan inte uteslutas. En påvisad hälsoeffekt av dioxin är hudsjukdomen klorakne. (Naturvårdsverket 1998b).

Analysresultat kan anges som nordiska TCDD-ekvivalenter, vilket innebär att isomerer av tetra-, penta-, hexa-, hepta-, och oktaclordibensodioxiner /-dibensofuraner är omräknade till effektekvivalenter av 2,3,7,8-tetraklorodibenso-para-dioxin (TCDD).

### **Cyanid, total och lättillgänglig**

Cyanid används i Sverige primärt som råmaterial inom processindustrin. Komplex av kalium och järncyanider används även som vägsalt. I miljön bildas vätecyanid från löst cyanid i ytvatten. Vätecyaniden förflyktigas från vattenytan ganska snabbt. Fri cyanid bioackumuleras inte men är mycket i vissa fall extremt toxisk mot akvatiska organismer (Kemikalieinspektionen 1995).

## 11.2 Provtagning och analys

### Provtagningsutrustning

Prover för analys av organiska föreningar togs i glasflaskor (borsilikat) med teflonlock. Flaskorna maskindiskades, lindades in i folie och upphettades till 400°C i 8 timmar. Foliet behölls runt flaskan fram till provtagningen. Locket maskindiskade och sköljdes med avjoniserat vatten.

### Provtagning

Glasflaskorna sköljdes med lakvatten innan de toppfylldes med lakvattenproverna.

### Provhantering före analys

Flaskorna transporterades toppfyllda i kyltransport till laboratoriet. Vid framkomst till laboratoriet hälldes 1/3 av innehållet ut så att endast 2/3 återstod i flaskan. Flaskorna frystes sedan in i liggande position. Dessa åtgärder gjordes för att så långt möjligt hindra att flaskorna skulle spricka p.g.a. volymsökning vid infrysning av lakvattnet. Proverna förvarades sedan frysta till analys. Upptining av flaskorna skedde över natt liggande i kyl (+4°C).

### Analysmetod

Specifika organiska föreningar har analyserats, indelade i grupper efter vilka som är lämpliga att analysera tillsammans. I Tabell 11.1 anges hur provet behandlats innan analys samt analysmetod för både lakvatten och lakvattensediment.

Tabell 11.1 Analyismetoder för organiska föreningar som använts i föreliggande studie. Detektionsgränserna förutsätter att proverna inte innehåller några för analysen störande komponenter.

Förening	Analyismetod		Detektionsgräns	
	Lakvatten	Lakvattensediment	Lakvatten µg/l	Sediment mg/kg TS
Klorerade kolväten	Förbehandlades med "Purge & Trap" metoden och analyserades med GC-FID samt GC-ECD.	Förbehandlades med "Purge & Trap" metoden och analyserades med GC-FID samt GC-ECD.	0,1 - 1,0	0,1
Monocykliska kolväten	Lakvatten har analyserats med GC-MS.	Sedimentprover extraherades med metanol före analys med GC-MS.	0,2	0,05
Fenol, kresol och alkylfenol	GC-MS	GC-MS		
Polycykliska kolväten, PAH	Extraherades med aceton/hexan före analys med HPLC kopplad till både UV och fluorescensdetektion.	Extraherades med aceton/hexan. Analys med HPLC kopplad till både UV och fluorescensdetektion.	0,01 - 0,1	0,01-0,1
Ftalater	GC-MS	GC-MS	1	1
Klorbensener	GC-MS	GC-MS	0,05 - 0,4	0,05
Klorfenoler	GC-MS	GC-MS	0,01 - 0,1	0,01 - 0,1
Polyklorerade bifenyler, PCB	Extraherades med aceton/hexan före analys med GC-ECD.	Extraherades med aceton/hexan. Mätning med GC-ECD.	0,001	0,001-0,003
Klorerade pesticider	Extraherades med aceton/hexan före analys med GC-ECD.	Extraherades med aceton/hexan. Mätning med GC-MS.	0,001	0,001
Fenoxyror	GC-MS	GC-MS	0,05	0,05

## 11.3 Resultat

I nedanstående tabell återfinns resultaten från samtliga analyser.

Tabell 11.2 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L. Det.gräns avser detektionsgränsen för den använda analysmetoden.

LAKVATTEN	Enhet	Det. gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
<b><i>Klorerade kolväten</i></b>	µg/l	0,1-1,0											
Diklormetan			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dikloreten			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dikloreten			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t-1,2-Dikloreten			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
c-1,2-Dikloreten			-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Diklorpropan			-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
Triklormetan			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetraklormetan			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,1-Trikloreten			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2-Trikloreten			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triklloreten			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrakloreten			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b><i>Mococykliska kolväten</i></b>	µg/l	0,2											
Bensen			-	3,2	1,2	0,7	3,8	-	-	-	-	2,4	-
Toluen			-	2,2	0,9	1,0	4,5	1,5	-	-	-	0,8	-
Etylbensen			-	2,3	1,7	0,4	54	-	-	-	-	8,5	0,4
Summa xylener			-	16,0	6,4	1,5	130	-	-	-	-	7,2	4,9
Summa aromater			-	24	10	3,6	190	1,5	-	-	-	19	5,3
<b><i>Fenoler</i></b>	µg/l	1											
Fenol			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kresol			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alkyfenol			-	30	-	-	-	-	15	-	-	18	17

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

Tabell 11.2 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L. Det.gräns avser detektionsgränsen för den använda analysmetoden (forts.).

LAKVATTEN	Enhet	Det. gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
<i>Nonylfenol</i>	µg/l	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Polycykliska kolväten</i>	µg/l	0,01-0,1											
Naftalen			0,09	0,19	-	0,37	8,0	7,7	0,22	0,13	0,11	4,1	0,12
Acenaftylen			-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaften			-	0,32	-	-	0,79	0,38	0,08	-	-	1,1	0,10
Fluoren			-	0,38	-	0,26	0,98	0,13	0,11	-	-	1,8	-
Fenantren			0,04	0,30	-	0,30	1,1	0,17	0,24	-	-	2,6	-
Antracen			-	0,04	-	-	0,07	0,03	0,01	-	-	0,25	-
Fluoranten			0,05	0,07	-	0,06	0,09	0,04	0,01	0,04	-	0,34	0,06
Pyren			0,05	0,09	-	0,04	0,05	0,02	0,01	0,03	-	0,15	0,04
Bens(a)antracen			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Krysen			-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	0,08	-
Bens(b)fluoranten			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bens(k)fluoranten			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bens(a)pyren			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibens(ah)antracen			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benso(ghi)perylene			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno(123cd)pyren			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Summa 16 PAH			0,23	1,5	-	1,0	11	8,5	0,70	0,20	0,10	1,0	0,30
<i>Ftalater</i>	µg/l	1											
Dimetylftalat			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dietylftalat			-	4,0	5,0	-	-	-	-	-	3,0	3,0	4,0
Di-n-propylftalat			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Di-isobutylftalat			-	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-
Di-n-butylftalat			-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-
Di-pentylftalat			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butylbensylftalat			-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Di-(2-etylhexyl)-ftalat			-	-	-	-	-	-	2,0	2,0	2,0	31	2,0
Di-cyklohexylftalat			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

Tabell 11.2 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L. Det.gräns avser detektionsgränsen för den använda analysmetoden (forts.).

LAKVATTEN	Enhet	Det. gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
<b>Klorbensener</b>		0,05-0,4											
Monoklorbensenen	µg/l		-	-	-	-	1,1	-	-	-	-	2,6	-
1,2-Diklorbensenen			-	0,79	0,16	0,07	0,39	0,14	0,11	0,06	0,07	0,28	0,15
1,3-Diklorbensenen			-	0,12	-	-	0,08	0,20	0,07	-	-	0,09	0,09
1,4-Diklorbensenen			-	0,75	0,17	0,07	1,4	0,84	0,38	0,09	0,08	0,90	0,42
1,2,3-Triklorbensenen			-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3-Triklorbensenen			-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-Triklorbensenen			-	0,08	-	-	-	-	0,05	-	0,05	0,06	0,06
1,3,5-Triklorbensenen			-	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,4-Tetraklorbensenen			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,5-Tetraklorbensenen			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4,5-Tetraklorbensenen			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentaklorbensenen			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexaklorbensenen			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Summa klorbensener			-	1,8	0,33	0,14	3,0	1,2	0,61	0,15	0,20	3,9	0,72
<b>Klorfenoler</b>	µg/l	0,01-0,1											
2-Monoklorfenol			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Monoklorfenol			-	-	-	9,6	0,70	-	-	-	-	-	-
4-Monoklorfenol			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Diklorfenol			-	-	-	0,80	-	-	-	-	-	-	-
2,4- + 2,5-Diklorfenol			0,13	0,22	0,17	1,6	0,26	0,03	0,32	-	0,03	0,20	0,15
2,3-Diklorfenol			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4-Diklorfenol			0,05	-	-	4,3	0,16	-	-	-	-	0,22	-
3,5-Diklorfenol			0,06	0,03	-	23	0,11	0,08	0,14	0,01	0,02	0,22	-
2,4,6-Triklorfenol			0,05	0,04	-	-	-	-	0,08	-	0,04	0,08	0,02
2,3,6-Triklorfenol			-	0,02	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-
2,3,5-Triklorfenol			-	0,03	-	-	-	-	0,03	-	0,02	-	-
2,4,5-Triklorfenol			0,07	0,03	-	2,2	0,02	-	0,04	-	0,01	0,01	0,01
2,3,4-Triklorfenol			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4,5-Triklorfenol			0,04	-	-	1,20	-	-	0,03	-	-	0,08	0,06
2,3,4,5-Tetraklorfenol			-	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-
2,3,4,6-Tetraklorfenol			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,5,6-Tetraklorfenol			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentaklorfenol			0,02	-	-	0,17	0,03	0,01	-	0,03	-	0,02	-
Summa klorfenoler			0,42	0,37	0,32	43	1,3	0,12	0,65	0,04	0,14	0,83	0,24

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

Tabell 11.2 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L. Det.gräns avser detektionsgränsen för den använda analysmetoden (forts.).

LAKVATTEN	Enhet	Det. gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
<b>Bekämpningsmedel, fenoxisyror</b>	µg/l	0,05											
2,4-D			-	-	-	-	-	0,11	-	-	-	-	-
MCPA			-	0,12	-	1,40	0,76	-	-	-	-	-	-
MCPD			14	18	0,88	34	54	0,38	23	2,9	0,74	2,3	2,5
2,4,5-T			-	-	-	-	2,9	0,28	-	-	-	-	-
2,4-DP			0,50	3,2	0,91	8,1	-	0,33	3,6	0,31	0,28	0,19	2,1
2,4,5-TP			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MCPB			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-DB			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Bekämpningsmedel, klorerade*</b>	µg/l	0,001											
<b>PCB*</b>	µg/l	0,001											
<b>Klorerade dioxiner och furaner*</b>	ng/l	0,1-1											
<b>Acetater*</b>	mg/l	0,05											
<b>Övriga föreningar</b>													
Cyanid lättillgänglig	mg/l	0,01											
Cyanid fri	mg/l	0,01											

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

\* Ingående föreningar i de angivna ämnesgrupperna som ej kunde detekteras var:

Bekämpningsmedel, klorerade: Hexaklorbensen, o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin, Telodrin, α-HCH, β-HCH, γ-HCH (lindan), Heptaklor, cis-Heptaklorepoxyd, trans-Heptaklorepoxyd, α-Endosulfan, Hexaklorbutadien, Hexakloreten, Pentaklorbensen och Summa pesticider.

PCB: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180 och Summa PCB.

Klorerade dioxiner och furaner: Tetraklordibensdioxin, Pentaklordibensdioxin, Hexaklordibensdioxin, Heptaklordibensdioxin, Tetraklordibensfuran, Pentaklordibensfuran, Hexaklordibensfuran, Heptaklordibensfuran, 2378-TetraCDD, 12378-PentaCDD, 123478-HexaCDD, 123678-HexaCDD, 123789-HexaCDD, 123678-HeptaCDD, Oktaklordibensdioxin, 2378-TetraCDF, 12378-PentaCDF, 123478-HexaCDF, 123678-HexaCDF, 123789-HexaCDF, 123678-HeptaCDF, 1234789-HeptaCDF och Oktaklordibensfuran

Acetater: Metylacetat, Etylacetat, n-Propylacetat, iso-Propylacetat, sec-Butylacetat, tert-Butylacetat, iso-Butylacetat, n-Butylacetat, iso-pentylacetat och n-Pentylacetat.



Tabell 11.2 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L. Det.gräns avser detektionsgränsen för den använda analysmetoden (forts.).

LAKVATTEN- SEDIMENT	Enhet	Det. gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
<b>Monocykliska kolväten</b>	mg/kgTS	0,05											
Bensen				0,51							0,18		0,07
Toluen				1,5							0,19		0,07
Etylbensen				2,2							-		-
Summa xylener				33							0,23		0,07
Summa mono-cykliska kolväten				37							0,60		0,20
<b>Fenoler</b>	mg/kgTS	0,1											
Fenol				0,5							-		0,1
Kresol				2,8							-		0,6
Alkylfenoler				-							-		-
<b>Polycykliska kolväten (PAH)</b>	mg/kgTS	0,01-0,1											
Naftalen				12							-		-
Acenaftylen				0,39							-		-
Acenaften				-							-		-
Fluoren				3,5							-		-
Fenantren				1,0							0,11		-
Antracen				-							0,09		-
Fluoranten				2,3							0,10		0,01
Pyren				3,0							0,10		-
Bens(a)antracen				1,1							0,02		-
Krysen				2,6							0,19		-
Bens(b)fluoranten				0,63							0,05		-
Bens(k)fluoranten				0,16							0,02		-
Bens(a)pyren				0,48							0,02		-
Dibens(ah)antracen				0,03							-		-
Benso(ghi)perylen				0,41							0,05		-
Indeno(123cd)pyren				-							0,05		-
Summa 16 PAH				36							0,80		0,01

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

Tabell 11.2 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L. Det.gräns avser detektionsgränsen för den använda analysmetoden (forts.).

LAKVATTEN- SEDIMENT	Enhet	Det. gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
<b><i>Ftalater</i></b>	mg/kgTS	1											
Dimetylfталат				-							-		-
Dietylfталат				-							-		-
Di-n-propylfталат				-							-		-
Di-isobutylfталат				-							-		-
Di-n-butylfталат				-							-		-
Di-pentylfталат				-							-		-
Butylbensylfталат				-							-		-
Di-cyklohexylfталат				-							-		-
Övriga ftalater				210							4,9		-
<b><i>Klorbensener</i></b>	mg/kgTS	0,05											
Monoklorbensen				0,06							-		-
1,2-Diklorbensen				1,5							-		-
1,3-Diklorbensen				0,08							-		-
1,4-Diklorbensen				0,38							-		-
1,2,3-Triklorbensen				-							-		-
1,2,4-Triklorbensen				-							-		-
1,3,5-Triklorbensen				-							-		-
1,2,3,4-Tetraklorbensen				-							-		-
1,2,3,5-Tetraklorbensen				-							-		-
Pentaklorbensen				-							-		-
Hexaklorbensen				-							-		-
Summa klorbensener				2,0							-		-

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

Tabell 11.2 Sammanställning av analysresultat för lakvatten och lakvattensediment A-L. Det.gräns avser detektionsgränsen för den använda analysmetoden (forts.).

LAKVATTEN- SEDIMENT	Enhet	Det. gräns	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
<i>Klorerade kolväten*</i>	mg/kgTS	0,1	-								-		-
<i>Klorfenoler*</i>				-							-		-
<i>Bekämpningsmedel, fenoxisyror*</i>	mg/kg TS	0,05		-							-		-
<i>Bekämpningsmedel, klorerade *</i>	mg/kg TS	0,001		-							-		-
<b>PCB</b>	mg/kg TS	0,001-0,003											
PCB 28				0,19							-		-
PCB 52				0,19							0,004		-
PCB 101				0,22							0,007		-
PCB118				0,14							0,002		-
PCB 138				0,16							0,007		-
PCB 153				0,14							0,008		-
PCB180				0,062							0,005		-
Summa PCB				1,1							0,030		-

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

\* Ingående föreningar i de angivna ämnesgrupperna som ej kunde detekteras var:

Klorerade alifater: Diklormetan, 1,1-Dikloretan, 1,2-Dikloretan, E-1,2-Dikloretan, z-1,2-Dikloretan, 1,2-Diklorpropan, Triklormetan, Tetraklormetan, 1,1,1-Trikloretan, 1,1,2-Trikloretan, Trikloreten och Tetrakloretan.

Klorfenoler: 2-Monoklorfenol, 3-Monoklorfenol, 4-Monoklorfenol, 2,6-Diklorfenol, 2,4- + 2,5-Diklorfenol, 2,3-Diklorfenol, 3,4-Diklorfenol, 3,5-Diklorfenol, 2,4,6-Triklorfenol, 2,3,6-Triklorfenol, 2,3,5-Triklorfenol, 2,4,5-Triklorfenol, 2,3,4-Triklorfenol, 3,4,5-Triklorfenol, 2,3,4,6- och 5,6-Tetraklorfenol, 2,3,5,6-Tetraklorfenol, 2,3,4,5-Tetraklorfenol, Pentaklorfenol och Summa klorfenoler.

Bekämpningsmedel, fenoxisyror: 2,4-D, MCPA, MCPP, 2,4,5-T, 2,4-DP, 2,4,5-TP, MCPB och 2,4-DB.

Bekämpningsmedel, klorerade: Hexaklorbensen, o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin, Telodrin,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH (lindan), Heptaklor, cis-Heptaklorepoxyd, trans-Heptaklorepoxyd, a-Endosulfan, Hexaklorbutadien, Hexakloretan, Pentaklorbensen och Summa pesticider.

## 11.4 Diskussion av resultat

Resultaten från studien jämförs med Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för miljö-kvalitet (Naturvårdsverket 1999a).

- Klorerade kolväten, bensen, fenol, kresol, klorbensen, monoklorfenol, pentaklorfenol, PCB och cyanid förelåg i lakvattnen koncentrationerna som klassas som ”mindre allvarliga” vid jämförelse med förorenade områden.
- Toluen förelåg i vissa vatten i ”måttligt allvarliga” koncentrationer enligt kanadensisk klassning av akvatisk miljö.
- Koncentrationer av etylbensen och PAH klassas som ”måttligt allvarliga” vid förorening av grundvatten från bensinstationer.
- Xylener förekom i koncentrationer som betecknas som ”allvarliga” vid förorening av grundvatten från bensinstationer.
- Diklorfenol förekom i koncentrationer som i Kanada klassas som ”allvarlig” i akvatisk miljö.

I Tabell 11.3 presenteras en jämförelse mellan resultat från föreliggande studie och uppmätta koncentrationer in och ut från reningsverk samt i avloppsvatten från industriområden och bostadsområden (Stockholm Vatten 1990 och 1990-91).

Tabell 11.3 Sammanställning av vissa resultat från lakvatten i föreliggande studie presenterat som lägsta och högsta uppmätta koncentrationer (min och max), medianvärde (median) och antal provtagna avfallsupplag. Dessutom presenteras uppmätta koncentrationer i vatten till och från Henriksdals reningsverk och Bromma reningsverk samt i avloppsvatten från två industriområden Kista (norra och södra) och Johanneslund och dessutom avloppsvatten från fem bostadsområden Stora Essingen, Fagersjö, Bandhagen, Gröndal och Vasastaden (Stockholm Vatten 1990 och 1990-91). Enheten är µg/l.

Organiska föreningar	Lakvatten från avfallsupplag			Reningsverk			Industriområden			Bostadsområden				
	Min	Max	Median	Henriksdal	Bromma		Kista	Kista	Johannes-	Stora	Fager-	Band-	Grön-	Vasa-
			Antal	In	Ut	In	Norra	Södra	lund	Essing	sjö	hagen	dal	staden
<b>Klorerade alifater</b>														
Diklorometan	-	-	11	0,30	0,20	9,4*	3,0*	5,0*	8,0*	7,7*	<1	<1	<1	<1
1,2-Diklorethan	-	-	11			0,72	<0,3	1,0	5,4	5,5	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Triklormetan	-	-	11	0,30	0,20						0,75	0,17	0,18	1,30
Tetraklorometan	-	-	11	0,01	0,05						0,10	<0,008	0,03	0,13
1,1,1-Triklorethan	-	-	11	0,20	0,15	0,98	<1	3,3	<1	<1	0,06	0,70	1,90	1,60
1,1,2-Triklorethan	-	-	11								<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Trikloretan	-	-	11	0,75	0,25	6,0	0,08	0,015	0,60	0,27	0,09	0,04	0,25	0,09
Tetraklorethan	-	-	11	2,60	1,65						0,04	0,02	1,60	1,40
<b>Monocykliska kolväten</b>														
Bensen	-	3,8	11			2,9	<1	1,8	<1	<1				
Toluen	-	4,5	11			<12	<12	<12	19,0	<12				
Etylbensen	-	54	11			14	<1	<1	S	15				
Summa xylener	-	130	11			110	<2	<2	<9	220				
Summa aromater	-	190	11											

- Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

\* Avser halogenerade alifater

Tabell 11.13 Sammanställning av vissa resultat från lakvatten i föreliggande studie presenterat som lägsta och högsta uppmätta koncentrationer (min och max), medianvärde (median) och antal provtagna avfallsupplag. Dessutom presenteras uppmätta koncentrationer i vatten till och från Henriksdals reningsverk och Bromma reningsverk samt i avloppsvatten från två industriområden Kista (norra och södra) och Johanneslund och dessutom avloppsvatten från fem bostadsområden Stora Essingen, Fagersjö, Bandhagen, Gröndal och Vasastaden (Stockholm Vatten 1990 och 1990-91). Enheten är µg/l (forts.).

Organiska föreningar	Lakvatten från avfallsupplag			Reningsverk			Industriområden			Bostadsområden				
	Min	Max	Median	Henriksdal	Bromma		Kista	Kista	Johanneslund	Stora Essing	Fager-sjö	Bandhagen	Gröndal	Vasastaden
<b>Fenoler</b>														
Fenol och kresoler	-	-	-	11	6,6	<6	<6	<6	<6					
Nonylfenol	-	-	-	5	24	0,43	13	12	37					
<b>PAH</b>														
Naftalen	-	8,0	0,2	11	0,93	0,005	0,6	1,6	0,2	0,6	0,6	0,2	0,2	0,2
Fenantren	-	2,6	0,2	11						0,2	0,5	0,7	0,3	0,2
Fluoranten	-	0,3	0,1	11						0,5	0,2	-	0,3	0,3
Pyren	-	0,2	-	11						0,3	0,2	-	0,3	0,2
Indeno(123cd)-pyren	-	-	-	11	3	<0,003	<6	s	2,9					
Summa 16 PAH	-	11	0,7	11	0,2	<0,1	<12	<5	6,3	0,2	1,7	0,7	0,9	0,2

- Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

Tabell 11.13 Sammanställning av vissa resultat från lakvatten i föreliggande studie presenterat som lägsta och högsta uppmätta koncentrationer (min och max), medianvärde (median) och antal provtagna avfallsupplag. Dessutom presenteras uppmätta koncentrationer i vatten till och från Henriksdals reningsverk och Bromma reningsverk samt i avloppsvatten från två industriområden Kista (norra och södra) och Johanneslund och dessutom avloppsvatten från fem bostadsområden Stora Essingen, Fagersjö, Bandhagen, Gröndal och Vasastaden (Stockholm Vatten 1990 och 1990-91). Enheten är µg/l (forts.).

Organiska föreningar	Lakvatten från avfallsupplag			Reningsverk			Industriområden			Bostadsområden						
	Min	Max	Median	Antal	Henriksdal	Bromma	Kista	Kista	Johanneslund	Stora Essing	Fager-sjö	Band-hagen	Grön-dal	Vasa-staden		
<b><i>Ftalater</i></b>																
Dimetylftalat	-	-	-	11		0,44	0,0049	0,19	0,29	0,97						
Dietylftalat	-	5,0	-	11		11	0,057	3,4	2,9	2,3						
Di-n-butylftalat	-	1,0	-	11	3	<1		5,1	4,4	24	1,0	<1	10,0	3,0		
Butyl-bensylftalat	-	1,0	-	11		2,0	0,02	6,3	0,40	0,41						
Di-(2-etylhexyl)ftalat	-	31	-	11	6	<1	34	1,8	1800	28	55	6,0	3,0	4,0	6,0	9,0
<b><i>Klorbensener</i></b>																
Hexaklorbensen	-	-	-	11	0,02	0,02					0,010	0,020	0,003	0,004	0,003	
Summa klorbensen	-	3,9	0,6	11	<0,2	<0,2	0,13	0,19	0,037	0,11	0,059	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	

- Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

Tabell 11.13 Sammanställning av vissa resultat från lakvatten i föreliggande studie presenterat som lägsta och högsta uppmätta koncentrationer (min och max), medianvärde (median) och antal provtagna avfallsupplag. Dessutom presenteras uppmätta koncentrationer i vatten till och från Henriksdals reningsverk och Bromma reningsverk samt i avloppsvatten från två industriområden Kista (norra och södra) och Johanneslund och dessutom avloppsvatten från fem bostadsområden Stora Essingen, Fagersjö, Bandhagen, Gröndal och Vasastaden (Stockholm Vatten 1990 och 1990-91). Enheten är µg/l (forts.).

Organiska föreningar	Lakvatten från avfallsupplag			Reningsverk			Industriområden			Bostadsområden						
	Min	Max	Median	Henriksdal	Bromma		Kista	Kista	Johannes-	Stora	Fager-	Band-	Grön-	Vasa-		
			Antal	In	Ut	In	Norra	Södra	lund	Essing	sjö	hagen	dal	staden		
<b>Klorfenoler</b>																
2,4-+2,5-Diklorfenol	-	1,6	0,2	11	0,18**	0,05**			0,35**	0,09**	0,35**	0,25**	0,45**			
2,4,6-Triklorfenol	-	0,1	-	11	0,03	0,01				0,06	0,03	0,03	0,04	0,09		
2,3,5-Triklorfenol	-	-	-	11						<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02		
2,3,4,6-Tetraklorfenol	-	-	-	11	0,05	0,06				0,15	0,06	0,11	0,12	0,13		
Pentaklorfenol	-	0,2	-	11	0,18	0,14				0,35	0,13	0,45	0,40	0,45		
Summa klorfenoler	-	43	0,4	11			0,20	0,10	0,08							
<b>PCB</b>																
Summa PCB	-	-	-	6	4,1	1,2	0,02	0,0004	0,004	0,003	0,14	2,1	0,1	7,6	0,1	14
<b>Klorerade bekämpningsmedel</b>																
Summa	-	-	-	6	0,15	0,08	<0,6	<0,2	<0,7	<0,6	<0,2	0,2	-	0,3	0,1	0,1
<b>Övriga</b>																
Cyanid, tot	-	-	-	6						<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	

- Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

\*\* Avser endast 2,4-diklorfenol



Av tabellen framgår att:

- De klorerade kolväten som ingick i Stockholm Vattens studie har ej detekterats i lakvatten från föreliggande studie. Föreningarna har påträffats i vatten in och ut från reningsverk samt i avloppsvatten från industriområden och från bostadsområden. Dock har dikloreten och diklorpropan detekterats i lakvatten (Tabell 11.2) men dessa föreningar ingick alltså inte i Stockholm Vattens studie.
- Monocykliska kolväten förelåg i lakvatten i högre koncentration än i renat vatten från Bromma reningsverk. Koncentrationerna av monocykliska kolväten var av samma storleksordning som vattnet in till reningsverket och som avloppsvatten från Kista och Johannelunds industriområden.
- Nonylfenol, PCB och klorerade bekämpningsmedel har ej hittats i lakvatten men i vatten in och ut från reningsverk. PCB har dock hittats i lakvattensediment (och i senare studier har även klorerade bekämpningsmedel påträffats i lakvattensediment, Öman et al. 2000) Nonylfenol, PCB kunde hittas i avloppsvatten från industriområdet. PCB och klorerade bekämpningsmedel har också spårats i vatten från hushållen.
- Polycykliska kolväten, PAH har vid några tillfällen uppmätts i förhållandevis höga koncentrationer i lakvatten men motsvarar i övrigt koncentrationer in till reningsverk och vatten från industri- och bostadsområden. Koncentrationerna verkar ofta överstiga koncentrationer i vattnet ut från reningsverken.
- Ftalater i lakvatten verkar förekomma i lägre koncentrationer än i vattnet från de här redovisade industriområdena och ungefär på samma nivåer som vatten in till reningsverken och hushållsvattnet. Koncentrationerna överskrider halter i vattnet ut från reningsverken.
- Koncentrationerna av klorbensener och klorfenoler i lakvatten är generellt högre än in och ut ur reningsverken och generellt något högre än i vatten från industri- och bostadsområdena. Koncentrationerna av klorbensener och klorfenoler verkar inte reduceras i reningsverken.
- Cyanid förekom ej i lakvatten och inte heller i vatten från bostadsområden.

## 11.5 Slutsatser av resultaten

Utifrån Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för miljö kvalitet förekom toluen, etylbensen och polycykliska kolväten i ”måttligt allvarliga” koncentrationer, medan xylener och diklorfenol förekom i ”allvarliga” koncentrationer. Monocykliska kolväten, polycykliska kolväten, ftalater, klorbensener och klorfenoler förelåg i lakvattnet i högre koncentration än i renat vatten från reningsverk.

## 12. Toxicitet

### 12.1 Allmänt om toxicitet

Kännedom om ämnens eller blandningar av ämnens toxiciteten, dvs giftighet för organismer, är viktig för att bestämma miljöfarligheten hos till exempel ett lakvatten eller ett ämne. Det finns inget ämne som är helt ogiftigt utan det är dosen som är avgörande. Ett tydligt exempel på detta är ammonium som i låga koncentrationer krävs för tillväxten hos alger, men i höga koncentrationer är giftigt. Ett annat exempel är förekomsten av essentiella metaller. Essentiella metaller är bland andra krom, koppar, järn, mangan, selen och zink. Dessa metaller är nödvändiga i låga koncentrationer för organismernas funktioner, medan de i höga koncentrationer är giftiga. Ämnen som redan vid låga koncentrationer orsakar negativa effekter brukar kallas för toxiska, medan man för de ämnen som kräver höga koncentrationer för att orsaka samma typer av negativa effekter brukar använda begreppet lågtoxiska.

### 12.2 Test av akut toxicitet

Toxiciteten hos ett ämne eller blandning av ämnen bestäms genom testning på olika organismer. Enligt många standarder för bedömning av akvatisk toxicitet bör toxiciteten för ett ämne testas på minst tre organismtyper; en alg, ett kräftdjur och en fisk. De vanligaste testerna undersöker den akuta toxiciteten dvs vid vilken koncentration ämnet orsakar kraftiga, i stort sett omedelbara effekter hos organismen. Normalt fastställs vid vilken koncentration 50 % av organismerna dör, vilken betecknas som  $LC_{50}$ , dvs letal koncentration för 50% av försöksorganismerna. Ofta används även beteckningen  $EC_{50}$  (effekt koncentration) vilken avser den koncentration där den sökta effekten i testet, t ex hämning av tillväxt eller ljusalstring, uppnår 50%. Fördelen med tester av akut toxicitet är att testerna pågår under ganska kort tid, cirka 24-96 timmar, vilket gör dem relativt billiga. Dessutom är de oftast standardiserade och relativt enkla att genomföra. Nackdelen är att steget mellan akuttoxiska effekter och subakuta toxiska effekter, såsom skador på reproduktion, immunförsvar och beteenderubbningar, kan vara långt. Organismen dör inte vid de koncentrationer som uppmäts vid ett utsläpp, men kanske störs till exempel dess reproduktionsförmåga vilket på sikt hotar artens fortbestånd.

De vanligaste akuta toxicitetstesterna är anpassade för vattenlösliga substanser. För svårlösliga ämnen kan det vara svårt att uppnå toxisk koncentration i vatten. Detta betyder dock inte att dessa ämnen är harmlösa om de kommer ut till exempel i en sjö. Dels är alltid en liten del av ämnet i lösning och dels binder svårlösliga ämnen ofta till organiskt material. Om ämnena dessutom är svårnedbrytbara stannar de länge i miljön och organismerna exponeras under lång tid för dem. Ämnen kan binda till fettvävnader i organismen, där de ackumuleras och på lång sikt kan orsaka stor skada. Exempel på sådana ämnen är PCB och DDT.

För att bedöma om ett ämne är toxiskt vid akuta tester i akvatisk miljö används skalan som presenteras i Tabell 12.1 (Kemikalieinspektionen 1995). Uttryck som ”otoxiskt” används inte eftersom det alltid går att dosera en substans i så hög koncentration att det orsakar toxiska effekter (om substansen är någorlunda vattenlöslig).

Tabell 12.1 Gradering av toxicitet med hänsyn till erhållna LC<sub>50</sub>- eller EC<sub>50</sub>-värden, dvs den koncentration av ett ämne som krävs för att döda 50% av försöksorganismerna eller för att uppnå 50% av den sökta effekten i testen (Kemikalieinspektionen 1995).

Grad av akut toxicitet	LC/EC <sub>50</sub> i mg/l
Låg	>100
Måttlig	10-100
Hög	1-10
Mycket hög	<1

Ämnen som orsakar akuttoxisk effekt (LC<sub>50</sub>, EC<sub>50</sub>) vid mindre än 10 mg inblandning per liter vatten bedöms som hög eller mycket högtoxiska. Om det krävs mer än 100 mg av ämnet för att orsaka samma akuttoxiska effekt bedöms ämnet som lågtoxiskt.

### 12.3 Test av subakut toxicitet

I subakuta/kroniska tester exponeras vanligtvis organismerna vid relevanta koncentrationer, dvs vid sådana koncentrationer som kan tänkas uppstå vid ett utsläpp i en recipient. Testerna pågår oftast under längre tid, till exempel under en hel reproduktionscykel och responsvariablerna är känsligare, vilket innebär att effekt kan iakttas vid lägre koncentrationer än vid akuttoxicitetstester. De subakuta testerna kan vara mer flexibla, dvs relevanta responsvariabler kan väljas från test till test. Man strävar även efter att fastställa högsta koncentration av ett ämne eller avloppsvatten utan observerad toxisk effekt (NOEC), samt den lägsta koncentrationen av ett ämne eller avloppsvatten med observerad toxisk effekt (LOEC). Nackdelar är att subakuta/kroniska tester ofta är tids- och arbetskrävande och att de därigenom blir dyra.

### 12.4 Test av lakvatten

Avloppsvatten eller lakvatten kan testas på samma sätt som enskilda substanser. I blandningar kan dock ingående komponenter förstärka, förminska eller helt ta bort enskilda komponenters effekter. Hänsyn måste dessutom tas till att lakvattnet förändras över tiden, det som vid ett provtagningstillfälle ger toxisk effekt, behöver inte vara det samma som orsakar toxiska effekter vid senare tillfällen.

Toxicitet hos avloppsvatten brukar anges som TU (Toxic Units), vilket beräknas som kvoten mellan 100 och den koncentration av avloppsvattnet (uttryckt i %) som är toxisk med avseende på den parameter som undersökts i testet, t ex EC<sub>50</sub> eller LC<sub>50</sub>. För ett avloppsvatten, som i ett akuttoxicitetstest har givit LC<sub>50</sub>-värdet 7,2 beräknas TU=100/7,2; TU=13,88, vilket avrundas till 14. TU betecknar även spädningsgraden, vilket kan användas vid t ex riskbedömning. Avloppsvattnet i exemplet måste spädas 14 gånger för att inte visa toxicitet. Detta sätt att ange toxicitet torde vara lämpligt även för lakvatten, eftersom de, liksom avloppsvatten, utgör blandningar av många ämnen och det sällan är känt exakt vad som orsakar de toxiska effekterna.

I föreliggande undersökning har emellertid de *primära toxicitetsvärdena* från testerna (LC<sub>50</sub>, EC<sub>50</sub>) använts vid bedömningen. Lakvatten som orsakar akuttoxisk effekt (LC<sub>50</sub>, EC<sub>50</sub>) vid mindre än 10 volymsprocent inblandning per volym (liter) vatten bedöms som hög eller mycket högtoxiska. Om det krävs mer än 100 vol/vol% av provvattnet för att orsaka samma akuttoxiska effekt bedöms det som lågttoxiskt.

## 12.5 Provtagning och analys

### Provtagningsutrustning

Prover för toxicitetstester togs i glasflaskor med teflonlock. Flaskorna maskindiskades, lindades in i aluminiumfolie och upphettades till 400°C i 8 timmar. Foliet behölls runt flaskan fram till provtagningen. Locket maskindiskades och sköljdes med avjoniserat vatten.

### Provtagning

Glasflaskorna sköljdes ur med lakvatten innan de toppfylldes med lakvattenproverna.

### Provhantering före test

Flaskorna transporterades toppfyllda i kyltransport (4 °C) till laboratoriet. Vid framkomst till laboratoriet hälldes 1/3 av innehållet ut så att endast 2/3 återstod i flaskan. Flaskorna frystes sedan in i liggande position. Dessa åtgärder gjordes för att så långt möjligt hindra att flaskorna skulle spricka på grund av volymökning vid infrysningen av lakvattnet. Proverna förvarades sedan frysta till analystillfället. Flaskorna tinades liggande i kyl (4°C) för att förhindra att en alltför snabb upptining spräckte flaskorna.

Viss förändring av provet inför biologiska tester är ofrånkomlig eftersom teststandarderna oftast föreskriver bestämda intervall för bl a pH och temperatur. pH-justeringen sker under omrörning och kan ta lång tid i anspråk eftersom lakvatten ofta är kraftigt buffrad. Förutom att ändrat pH i sig kan förändra provvattnet kan man t ex anta att flyktiga ämnen avgår vid lång justeringstid.

Testförhållandena för de i undersökningen ingående testerna beskrivs nedan under respektive test.

## 12.6 Testmetoder

Följande tester har utförts inom projektet.

- Nitrifikationshämmning enligt Vandkvalitetsinstitutet, 1993
- Microtox® enligt standardmetod (EC<sub>50</sub> -metoden)
- Microtox® enligt ”comparison” test (jämförelsemetoden)
- Tillväxthämning hos grönalgen *Raphidocelis subcapitata* (ISO 8692)
- Tillväxthämning hos grönalgen *Raphidocelis subcapitata* enligt MINALG-metoden
- Reproduktionshämmning hos rödalgen *Ceramium strictum* enligt ITM-rapport 40
- Akuttoxicitet (dödlighet) hos kräftdjuret *Ceriodaphnia dubia* (SS 02 82 14)
- Reproduktionshämmning hos kräftdjuret *Ceriodaphnia dubia* (EPA/600/4-89/001)
- Akuttoxicitet hos kräftdjuret *Nitocra spinipes* (SS 02 81 06)
- Akuttoxicitet (dödlighet) hos sebrafisk *Danio rerio* (US EPA metoden 600/4-91-021)
- Rottillväxt hos engelskt rajgräs, *Lolium perenne* enligt Nyffeler et al. (1982)
- Rottillväxt hos vitklöver, *Trifolium repens* enligt Nyffeler et al. (1982)
- Reproduktionshämmning hos ringmaskarten *Enchytraeus crypticus*, enligt Westheide and Bethke-Beilfuss (1991)

Dessutom har en undersökning av mutagenicitet hos lakvattnen, sk Umu-C-test, gjorts inom ett angränsande projekt.

## 12.7 Nitrifikationshämmning

Inom projektet utfördes mätning av nitrifikationshämmning (enligt Vandkvalitetsinstitutet 1993). Hämmningstestet (nitrifikationshämmande effekt på aktivt slam) genomförs i syfte att bedöma lakvattnens störning på en eventuell reningsmetod. Metoden avser bestämning av lakvattnets hämmande effekt på oxidationen av ammonium till nitrit och nitrat i aktivt slam från vattenreningsverk i förhållande till en referens med kranvatten. Nitrifikationshämmningstestet utfördes av Stockholm Vatten.

### Provbehandling

Lakvattnen justerades vid behov till pH 7,0.

### Metodik

En slamsuspension bereddes med ammoniumkoncentrationen 50 mg N/l, bikarbonatkoncentrationen 8 mM och slamkoncentrationen 2,0 g SS (slamsuspension)/l. pH i slamsuspensionen och i provvattnet kontrollerades och justerades vid behov med salt-

syra eller natriumhydroxid till 7,0. Lika delar slamsuspension och lakvatten (5 ml + 5 ml) blandades i 30 ml glaströr. Luften ovanför vätskefasen i röret mättades med ren syrgas, varefter röret förslöts med skruvlock och placerades horisontellt på skakbord. Parallellt med proven bereddes kontrollprover med 5 ml kranvatten och 5 ml slamsuspension. Efter en inkubationstid på 2 timmar stoppades reaktionen i rören genom filtrering och nedkylning. I sex av kontrollproven avbröts reaktionen före inkuberingen. Dessa utgjorde nollprov. Samtliga prover analyserades med Flow Injection Analysis (Tecator, applikation nr100-02/92 och 62/83).

## Resultat

Resultaten från undersökningen av den nitrifikationshämmande effekten hos lakvatten B, G, H, I, J, K och L redovisas i Tabell 12.2.

Tabell 12.2 Nitrifikationshämmning i aktivt slam, beräknad ur halten nitrit + nitrat före och efter inkubation, vid 50 vol/vol% lakvatteninblandning. Nitrifikationshämmningen anges i procent.

Lakvatten	Nitrifikationshämmning (%)
B	29
G	20
H	<10
I	23
J	10
K	27
L	11

För att inte störa reningsprocessen bör den nitrifikationshämmande effekten av avloppsvatten, som släpps till reningsverk, vid 20% spädning inte överstiga 20%. Inget av de undersökta lakvattnen översteg denna gräns och skulle således inte störa en reningsprocess. I samlingsvatten till reningsverk utgör lakvatten dessutom sällan mer än 10% av den totala vattenmängden, oftast är andelen lakvatten betydligt lägre.

Vid lokal behandling går oftast utspätt lakvatten in i en reningsanläggning. Enligt bedömningen för avloppsvatten skulle nitrifikationshämmningen av lakvatten B, I och K därvid vara för stor. Denna bedömning kan dock inte alltid anses vara tillämplig vid biologisk behandling av lakvatten. Organiska substanser i vattnen omvandlas ofta och hämmningen blir då betydligt lägre i det utgående vattnet och därmed också i behandlingen (Mats EK, IVL, muntlig information). Den nitrifikationshämmande effekten av lakvattnen i undersökningen bör i sådana fall inte störa processen. Vid biologisk behandling av lakvatten bör nitrifikationshämmning mätas på in och utgående vatten. Om kraftig hämning kvarstår efter biologisk behandling, bör vattnet analyseras. Exempelvis kan stabila organiska föreningar och extremt höga kloridhalter störa nitrifikationen.

## 12.8 Microtox®

Microtox är ett bakteriellt bioluminescencetest som ofta används som screeningmetod för akut akvatisk toxicitet. Den ljusalstrande processen, som är kopplad till cellens energiomvandling, störs av toxiska ämnen i testmediet. Inom projektet har två varianter av Microtox använts, standard metoden och ”comparison test” (jämförelsemetoden). Ytterligare en variant av Microtox har utvecklats vilken mäter bakteriernas tillväxt under 24 timmar. Den har dock inte bedömts vara aktuell för föreliggande undersökning, eftersom metoden ännu inte kan anses tillräckligt utvärderad. Microtoxtesterna har utförts av IVL, Stockholm (standardtest) och VVL/Vattenvårdslaboratoriet, Stockholm (comparison-test).

### Provbehandling

På testdagen tinades proverna i vattenbad och tempererades till 15 °C. Det justerades därefter till pH 7,3±0,05 och salthalt 2 %. Salthaltsjustering är nödvändig eftersom bakterierna i Microtox-testet är saltvattens organismer.

### Standardmetod

Bakterierna exponeras för prov av fyra olika koncentrationer under 5 och 15 minuter. Ur dos-effektsambandet beräknas med statistiska metoder EC<sub>50</sub> och EC<sub>20</sub>, dvs de effektnivåer som motsvarar 50 respektive 20 procents minskning av ljusintensiteten. För att bedöma toxicitet med Microtox används nedanstående skala (Svenson, 1993). EC<sub>50</sub> värdena anges som vol/vol% inblandat lakvatten dvs 100 % innebär endast lakvatten och 50 % innebär att lakvattnet är spätt till hälften (tabell 12.3).

Tabell 12.3 Gradering av toxicitet mot Microtox m a p EC<sub>50</sub> värden. EC<sub>50</sub> värdena är angivna som vol/vol% inblandat lakvatten.

EC <sub>50</sub>	Toxicitet
< 45	Medel-högtoxiska
> 45	Lågtoxiska
>> 100	Icketoxiska, ingen dosberoende effekt

För medel- och högttoxiska prover (EC<sub>50</sub> < 45%) används *normalmetoden*, varvid provet testas i duplikat med intensitetsmätning före provtillsats, efter 5 minuter och slutligen efter 15 minuter. Högsta koncentration, som testas enligt normalmetoden, är 45 volymprocent provvatteninblandning beroende på tillsatser i samband med salthaltsjustering (NaCl-lösning) och bakterieymp. Lågtoxiska prover (EC<sub>50</sub> > 45%) testas i triplikat enligt *hundra procent-metoden*. Hundraprocent-metoden innebär att salthalten justeras med natriumklorid i fast form i stället för i löst form så att högsta testkoncentrationen blir nära 100 % (98,4 %). Vid test av färgade eller grumliga provvatten måste förutom

standardtestet ett särskild färgkorrektions test utförs. Härvid beräknas hur mycket provets färg/grumlighet påverkar mätvärdet av ljusintensiteten, varefter standardtestets resultat kan korrigeras. Härigenom undviks att provets toxicitet överskattas. För mer detaljer i utförande och utvärdering hänvisas till Svenson (1993).

Microtox standardmetoden användes vid följande studier:

- Bestämning av toxiciteten hos samtliga lakvatten (A – K).
- Metodens känslighet för ammoniumkväve.

Vid bedömning av metodens känslighet för ammoniumkväve användes en stamlösning som var beredd av NH<sub>3</sub>.

### Resultat från standardmetod

Resultaten från Microtox testerna presenteras i Tabell 12.4.

Tabell 12.1 Resultat från Microtox standardtest efter 5 och 15 minuters exponeringstid. Resultaten anges som vol/vol% inblandat lakvatten.

Avfallsupplag	EC <sub>20</sub>		EC <sub>50</sub>	
	5 min	15 min	5 min	15 min
A <sup>1)</sup>	>100	>100	>100	>100
B	18	31	63	78
C <sup>1)</sup>	66	64	>100	>100
D	55	86	>100	>100
E	19	21	47	53
F	>100	>100	>100	>100
G	21	29	71	85
H	>100	>100	>100	>100
I	>100	>100	>100	>100
J	>100	>100	>100	>100
K	30	44	>100	>100

<sup>1)</sup> Färskt (ej fruset) prov

Alla lakvatten var lågtoxiska mot Microtox. Totalt sex vatten (B, C, D, E, G och K) gav utslag på EC<sub>20</sub>-nivån, varav B, E och G även hade effekt på EC<sub>50</sub>-nivån.

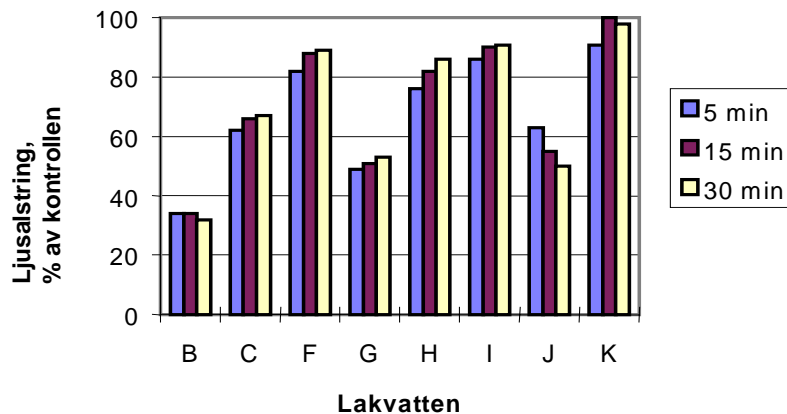


### “Comparison” test

För prov som uppvisar låg toxicitet vid test enligt standardmetoden kan ”comparison” test användas. Testet utförs enligt “Microtox M500 Manual, Version 1994-12-09, Comparison Test”. Endast en högkoncentration (90 vol/vol%) av provet testas i 5 replikat och jämförs med en kontroll. Att högkoncentrationen är 90 % och inte 100 % beror på tillsatser i samband med salthaltsjustering och bakterieymp. Ljusintensiteten avläses vid teststart och efter 5, 15 och 30 minuter. Resultatet anges i procentuell hämning av ljusalstringen jämfört med kontrollen. Med “comparison” metoden erhålls således inte EC-värden utan jämförelsevärden, som grundas på test av en koncentration (90 vol/vol% provinblandning). ”Comparison”-metoden användes för test av toxiciteten hos åtta lakvatten B,C och F - K.

### Resultat från ”comparison” test

Resultaten redovisas i Figur 12.1. Effekten av lakvatten (vid koncentrationen 90 vol/vol%) anges som procentuell ljusalstring jämfört med kontrollen.



Figur 12.1 Resultat från Microtox, “comparison”-metoden. Procentuell ljusalstring relativt kontrollens vid exponering för lakvatten B, C och F – K.

### Diskussion av resultat

Resultat från Microtox standardtest ligger till grund för en indelning i kategorier (Svenson 1993) enligt tabell 12. 5.

Tabell 12.5 Kategorisering avseende toxicitet med hänsyn till resultat från Microtox standardtest.

Testresultat	Resultatsangivelse, EC-värde	Kategori
Icke-toxisk ingen dosberoende effekt	>>100	0
Lågtoxisk, effekt lägre än EC20 nivån	>100	1
Lågtoxisk, effekt lägre än EC50-nivån	Numeriskt EC20-värde EC50 >100	2
Toxisk	Numeriskt EC20-värde Numeriskt EC50-värde	3

Med denna indelning skulle de undersökta lakvattnen fördelas som framgår av Tabell 12.6.

Tabell 12.6 Toxicitetskategorisering av de undersökta lakvattnen med hänsyn till resultaten från Microtox standardtest.

Kategori	0 - 1	2	3
Lakvatten	A	C	B
	F	D	E
	H	K	G
	I		
	J		
Antal lakvatten	5	3	3

Indelningen av lågtoxiska lakvatten i kategorier kan emellertid vara osäker beroende på att skillnader i provhantering kan påverka testresultaten. Lakvatten utgörs oftast av komplexa blandningar av till stor del ej identifierade föreningar, är ofta färgade och grumliga och kan behöva justeras inför test. Justeringar kan dock förändra vattnet. Många av dem är dessutom kraftigt buffrade vilket gör det svårt att justera pH till en stabil nivå. Skillnaderna mellan kategori 0 och 1 och även kategori 2 kan därför vara subtila.

Resultaten från standard- och "comparison"testerna ger något olika rangordning beträffande toxiciteten hos de åtta testade lakvattnen. I båda testerna är B och G de mest toxiska. Det tredje i ordningen är emellertid olika mellan metoderna. "Comparison" testen placerar här lakvatten J, som i standardtesten inte ger något utslag utan placerar sig bland de minst toxiska. På tredje plats i standardtesten kommer lakvatten K, som i "comparison" testen uppvisar den lägsta effekten av de testade vattnen. Det bör dock betonas att samtliga vatten är lågtoxiska. Orsaken till skillnader i resultaten kan som tidigare nämnts bero på att t ex små skillnader vid provhanteringen skapar osäkerhet i analysresultaten.

### Ammonium- och salttolerans

Tidigare undersökningar har visat att ammoniak tycks svara för den största delen av toxiciteten i lakvatten från deponier (Bernard et al. 1995 och 1997). I föreliggande undersökning återfanns de högsta halterna ammoniumkväve i lakvatten K och D, i vilka 870 resp 800 mg/l uppmättes. För båda vattnen kunde EC<sub>20</sub> fastställas, medan EC<sub>50</sub> låg över 100 % lakvatteninblandning. För att utreda om de uppmätta halterna kan ge toxiska effekter undersöktes Microtox-testets känslighet mot ammoniumkväve. På grund av ökad salthalt, eftersom ammoniumklorid bildas i samband med pH justeringen med

HCl, utfördes testen med och utan i testet föreskriven salthaltsjustering till 2 %. Resultaten presenteras i Tabell 12.7.

Tabell 12.7 Resultat från Microtox standardtest mot ammoniumkväve. Testerna har utförts med och utan salthaltsjustering vid teststart. Resultaten angivna i mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l.

Exponeringstid, min	<u>EC</u> <sub>20</sub>		<u>EC</u> <sub>50</sub>	
	5	15	5	15
Med salthaltsjustering	2500	1400	5100	4600
Utan salthaltsjustering	4300	1200	7900	8800

Av tabellen framgår att EC<sub>20</sub> och EC<sub>50</sub>-värdena för ammoniumkväve är höga, dvs Microtox testet har mycket hög ammoniumkvävetolerans. EC- värdena ligger över de högst uppmätta halterna i de undersökta lakvattnen (800 och 870 mg/l). Lakvattnens toxicitet mot Microtox torde således inte vara orsakad av ammoniumkväve.

Microtox testet har stor salthaltstolerans och kan utföras vid halter mellan cirka 1,8 – 4% (Svenson 1993), vilket motsvarar cirka 12000 – 25000 mg klorid per liter. I den Microtox-test av ammoniumkväve, som salthaltsjusterades enligt normalmetoden, uppgick salthalten till 2,3 – 4,5 %. Det högre värdet överstiger toleransgränsen och skulle därför kunna bidra till den toxiska effekten. Eftersom en del av toxiciteten i provet skulle kunna hänföras till provets höga salthalt kan ammoniumkväves toxicitet mot Microtox vara något överskattad i denna undersökning. Många av lakvattnen har hög kloridhalt. De överstiger emellertid inte Microtox toleransgräns och bör inte ha påverkat resultaten av de utförda lakvattentesterna. Det högsta värdet, 4900 mg klorid/l, uppmättes i lakvatten J, som inte gav någon effekt i Microtox standardtest.

## 12.9 Grönalger

I föreliggande projekt användes två metoder för test av tillväxthämning hos grönalgen *Raphidocelis subcapitata*, standardmetoden ISO 8692 (svensk standard SS-EN 28692) och MINALG-metoden. Testet med grönalgen (*Raphidocelis subcapitata* tidigare *Selenastrum capricornutum*) utvärderar provens (lakvattnens) inverkan på tillväxten hos en encellig alg. Testet mäter förändringar i algens normala tillväxtmönster, vilka framträder vid odling i ett definierat näringsmedium vid tillsats av olika provkoncentrationer. Testerna med grönalger har utförts av AB Thalassa, Uppsala.

### Provbehandling

Efter upptining tempererades lakvattnet till cirka 20°C och pH justerades till 8,15 ± 0,1.

### Standardmetod

Provet tempererades till cirka 20 °C. Salthalten kontrollerades varefter provet späddes till lämplig koncentrationsserie. Testlösningarnas pH-värden uppmättes och justerades till pH 8,15 ±0,1. Till de sålunda förberedda testlösningarna sattes algen, *Raphidocelis subcapitata*, som under tre dygn odlats i ISO-medium och därmed var logaritmiskt växande. Begynnelsekoncentrationen av alger i föreliggande tester var 0,8-0,9 x 10<sup>7</sup> algceller/l. Tillväxten i de olika provlösningarna följdes sedan genom att antalet algceller registrerades med hjälp av partikelräknare under tillväxtkurvans logaritmiska fas (dygn 1 till 3). Fullständig tillväxtkurva erhöles därvid inte utan enbart tillväxthastighet beräknades, i överensstämmelse med ISOs förslag. Erhållna tillväxtvärden användes för att med hjälp av regressionsanalys (logfit) i dos-responsdiagram beräkna provets effekt på alg-tillväxten; dvs EC<sub>50</sub> (50% tillväxthämning). Alternativt kan även EC<sub>20</sub> (20% tillväxthämning) samt EC<sub>10</sub> och NOEC (No observed effect concentration, dvs den högsta provkoncentrationen som inte ger någon observerad effekt) bestämmas.

Standardmetoden användes i föreliggande studie för följande studier:

- Test av toxicitet hos lakvatten A och C – F.
- Test av toxiciteten hos lakvatten I och K med modifierat pH. Vid dessa tester justerades pH till 7,15±0,05 i stället för 8,15 ±0,1, som standarden anger, i avsikt att hålla andelen ammoniak låg. (Rapporten från Thalassa bifogas; Bilaga 2)
- Som komplement till testerna av ammoniumkväve enligt MINALG-metoden och vid de mätningar av effekten på fotosyntesen (mätt som O<sub>2</sub>-produktion) som då gjordes. Fotosyntesen hos algerna mättes med ljuspipett efter 4, 7 och 24 timmars inkubering, enligt en metod som är under utveckling hos Thalassa.

### Resultat från standardmetod

Toxicitet hos lakvatten A och C-F varierade mellan måttlig toxicitet för vatten A, C och F, till hög toxicitet för vatten D och E (Tabell 12. 8) Resultatet är uttryckt som vol/vol%, dvs volym inblandat lakvatten per volym (liter) testmedium (alger och näringslösning). Ju lägre inblandningsprocent som krävs för effekt desto mer toxiskt är lakvattnen.

Tabell 12.8 Resultat från tillväxthämning hos algen *Raphidocelis subcapitata* exponerad vid studier av fem lakvatten. EC<sub>50</sub>-, EC<sub>20</sub>-, EC<sub>10</sub>- och NOEC värden uttryckts i vol/vol% inblandat lakvatten.

Avfallsupplag	EC <sub>50</sub>	EC <sub>20</sub>	EC <sub>10</sub>	NOEC
A	19	-	2,2	<1,0
C	10	-	2,7	1,1
D	3,1	-	1,2	1,0
E	5,7	3,7	3,2	2,8
F	15	9,5	8,2	7,0

- Ej uppmätt

Eftersom samtliga prover var mer eller mindre färgade kontrollerades ljusstillgången i provkolvarna med sfärisk ljusreceptor. Lakvattnens effekt på alg tillväxten kunde dock inte förklaras med en försämrad ljusstillgång, eftersom toxiska effekter i samtliga prover uppstod även när ljusstillgången var mer än 90 % jämfört med kontrollens.

### MINALG-metod

Denna metod utförs enligt samma principer som standardmetoden ISO 8692, men i mikroskala. I stället för standardtestets 50 ml kolvar eller kuvetter använder MINALG-metoden mikrotiterplattor som testkärl, vilket kräver mindre mängd testmedium, endast 250 µl/replik. Metoden tar därför mindre utrymme i anspråk och ett större antal prover (lakvatten) kan utvärderas samtidigt. Antalet algceller registreras endast vid start och efter tre dygns inkubering. Den genomsnittliga tillväxthastigheten vid olika provkoncentrationer beräknas varefter hämning relativt kontrollens tillväxt beräknas.

MINALG-metoden användes för att fastställa toxiciteten av ammoniumkväve och kloridjoner enligt följande: Proverna placerades på mikrotiterplattor. Ett inoculum med *Raphidocelis subcapitata* från en tre dygn gammal exponentiellt växande ympkultur och näring tillsattes därefter provlösningarna. Tillsats av tre olika buffertsubstanter gjordes för reglering av pH vid testerna med ammoniumkväve, som testade vid fem olika pH: 7,0, 7,5, 8,0, 8,5 och 9,0. Buffertsubstanserna var MOPS (pH 7,0), HEPES (pH 7,5; 8,0) och TRIS-HCl (8,5; 9,0). På varje platta inkuberades samtidigt kontrollbrunnar med endast alger och näring och blankprover utan alger för bakgrundskorriger. Plattorna förseglades med plastfilm och inkuberades sedan på skakbord i termostaterat odlingsrum (23-25°C) vid kontinuerligt ljus.

MINALG-metoden användes vid följande studier:

- Metodens känslighet för ammoniumkväve.
- Metodens känslighet för klorid.
- Bestämning av toxicitet hos lakvatten A och C efter fraktionering (Kap 23).

Vid bestämning av metodens känslighet för ammoniumkväve bereddades stamlösningen av  $\text{NH}_4\text{Cl}$  och vid testerna av känsligheten för klorid av  $\text{NaCl}$  och  $\text{KCl}$ . (Rapporten från *Thalassa bifogas*; Bilaga 2).

### Ammonium- och salttolerans

Eftersom de höga klorid- och ammoniumkvävehalterna i lakvattnen misstänktes störa algtesterna gjordes en noggrann undersökning av toleransen hos algen *Raphidocelis subcapitata* mot klorid och ammonium/ammoniak. Testresultaten presenteras i Tabell 12.9.

Tabell 12.9 Resultat från försök med natrium- och kaliumklorid samt med ammoniumklorid. Salterna och jonerna är angivna i mg/l och saliniteten i ‰.

	NaCl			KCl			NH <sub>4</sub> Cl
	NaCl	Cl <sup>-</sup>	Salinitet	KCl	Cl <sup>-</sup>	Salinitet	N-NH <sub>3</sub>
EC <sub>10</sub>	460	280	0,5	475	230	0,5	1,1
EC <sub>50</sub>	3300	2000	3,5	5500	2600	5,7	8,7

Vid testerna framkom att dos-responskurvan för båda salterna  $\text{NaCl}$  och  $\text{KCl}$  först är mycket flack, men att den vid cirka 1000 mg Cl<sup>-</sup> per l visar kraftigt uppgång (Bilaga 2). Natriumklorid är något mer toxisk än kaliumklorid, vilket eventuellt kan förklaras av natriums kraftigare joneffekt (A. Pettersson, *Thalassa*, muntlig information).

För att kunna utvärdera resultaten från testerna med varierande pH och  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -koncentrationer beräknades den teoretiska N-NH<sub>3</sub>-koncentrationen vid de uppmätta pH-värdena i testerna enligt formeln:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{x_b/1}{1 - x_b} \right) \quad (12.1)$$

$$\text{pK}_a = 9,25$$

$x_b$  = kvoten mellan koncentrationen av  $\text{NH}_3$  och totalkoncentrationen av tillsatt  $\text{NH}_4^+$ .

En tydlig korrelation mellan beräknade N-NH<sub>3</sub>-koncentration och tillväxthämning erhöles. Även mätningarna av fotosynteshämningen (mätt som O<sub>2</sub> produktion) uppvisade samstämmiga resultat beträffande ammoniaks toxicitet.

MINALG-försöken stördes av att ammoniak tenderade att diffundera och kontaminera närliggande brunnar på mikrotiterplattan. Detta ledde till att tillväxten i dessa brunnar påverkades negativt och att effekten på tillväxten inte kunde beräknas utifrån den tillsatta  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -N-koncentrationen. En tydlig pH-drift var också noterbar i brunnar med hög koncentration  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . pH-driften uppträdde trots tillsats av buffert. Dessa komplikationer måste bedömas som en begränsning av MINALG-metodens användbarhet vid test av lakvatten med hög halt ammoniumkväve.

Resultaten från ammonium/ammoniak studien indikerar att den tillväxthämmande effekten av ammoniumkväve är helt beroende av hur stor andel som föreligger som ammoniak och därmed av pH-värdet under försöken. Vid algtesterna erhöles ett linjärt samband mellan tillväxthämning och  $\text{NH}_3$ -koncentration. Troligen avges ammoniak till atmosfären vid höga koncentrationer i provlösningen. Vid föreliggande undersökning har hänsyn inte tagits till förlust av ammoniak från provlösningen.

I tabell 12.10 presenteras en sammanställning av teoretiskt beräknade totalhalter av ammoniumkväve, vilka kan förväntas ge toxiska effekter vid olika pH-värden.

Tabell 12.10 Teoretiskt beräknade toxicitetsvärden för ammonium-N mot *Raphidocelis subcapitata*.

Test-pH	pH 7,0	pH 7,5	pH 8,2	pH 8,5	pH 9,0
xb <sup>1)</sup>	0,0056	0,018	0,082	0,15	0,36
NOEC (mg N-NH <sub>4</sub> Cl/l)	160	51	11	6	2,5
EC <sub>10</sub> (mg N-NH <sub>4</sub> Cl/l)	200	63	13	7	3,1
EC <sub>50</sub> (mg N-NH <sub>4</sub> Cl/l)	1600	500	110	58	24

1) xb = kvoten mellan koncentrationen av  $\text{NH}_3$  och totalkoncentrationen av tillsatt  $\text{NH}_4^+$ .

### pH-modifierad standardmetod

Som framgår av ovanstående är den tillväxthämmande effekten vid algtesterna helt beroende av hur stor andel ammoniumkväve ( $\text{NH}_4^+$ -N) som föreligger som ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). Eftersom lakvatten innehåller höga halter ammoniumkväve och andelen ammoniak ökar med stigande pH gjordes ett försök att testa två lakvatten vid lägre pH än vad som föreskrivs i standarden. Försöket avsåg att undersöka möjligheten att beräkna det toxiska bidraget av ammoniumkväve för att kunna uppskatta eventuell toxicitet orsakad av andra komponenter i lakvatten. Standardmetoden användes för att eliminera risken för korskontaminering av testkärlen orsakad av diffunderande ammoniak. pH justerades vid teststart till  $7,15 \pm 0,05$  och en buffert (HEPES) tillsattes för att hålla pH konstant i provkoncentrationerna. I ett obuffrat replikat av varje provkoncentration justerades pH enligt standarden till  $8,25 \pm 0,05$ . Resultaten från testerna redovisas i tabell 12.11.

Tabell 12.11 NOEC-, EC<sub>10</sub>- och EC<sub>50</sub>-värden, uttryckta i vol/vol% inblandat lakvatten, för tillväxthastigheten hos algen *Raphidocelis subcapitata* (*Selenastrum capricornutum*) exponerad för lakvatten I och K. Tabellen visar även pH i kontrollen och i högsta provkoncentrationen vid testslut.

Lakvatten	I		K	
	Med buffert	Utan buffert	Med buffert	Utan buffert
NOEC	3,2	1,0	3,2	1,0
EC <sub>10</sub>	5,8	2,2	7,5	1,5
EC <sub>50</sub>	15	8,6	14	3,7
pH testslut, kontroll	7,2	8,3	7,2	8,3
pH testslut högkonc	9,0	9,4	9,3	9,5

Resultaten visar att toxiciteten hos de båda lakvattnen var hög vid normalt test-pH (8,3). När testerna utfördes vid sänkt pH (7,3) minskade toxiciteten till måttlig. Det visade sig emellertid svårt att hålla pH på konstant låg nivå under testerna även med tillsats av buffert. Vid testslut låg pH på 9,0 och 9,3 i de högsta buffrade testkoncentrationerna av vatten I respektive K, vilket var något lägre än i motsvarande obuffrade koncentrationer där pH låg på 9,4 respektive 9,5.

Utifrån uppmätta pH halter vid testslut och totalhalt av ammoniumkväve beräknades halten NH<sub>3</sub>, enligt Ekvation 12.1 och plottades sedan mot procentuell tillväxthämning (Bilaga 2). Med detta förfarande erhöles NH<sub>3</sub>-halterna cirka 8 mg/l för lakvatten I och cirka 13 mg/l för K vid EC<sub>50</sub> för resp lakvatten (Tabell 12.12). EC<sub>50</sub> för ammoniak har beräknats till 8,7 mg/l (se ovan).

Tabell 12.12 Beräknade ammoniak- och kloridhalter vid EC<sub>50</sub> för lakvatten I och K i test med buffert-tillsats. I tabellen visas även EC-värden för ammoniak och klorid. Enheten är mg/l.

Lakvatten	I	K
Beräknad NH <sub>3</sub> halt vid EC <sub>50</sub>	ca 8	ca 13
EC <sub>50</sub> ammoniak	8,7	8,7
Beräknad klorid halt vid EC <sub>50</sub>	525	77
EC <sub>50</sub> klorid	2000	2000
EC <sub>10</sub> klorid	280	280

Trots att pH driften under testerna och eventuell förlust av ammoniak vid höga pH-värden ger osäkra värden, torde ammoniak även i de buffrade testerna vara den dominerande toxiska faktorn och troligen överskugga eventuell toxicitet hos andra komponenter i de båda lakvattnen. Kloridhalten hos lakvatten I, som vid lakvattnets EC<sub>50</sub>-nivå nästan dubbelt överstiger EC<sub>10</sub>-värdet för klorid, bidrar möjligen till toxiciteten hos



vattnet. För lakvatten K är kloridhalten vid den aktuella koncentrationen så låg att den torde sakna betydelse.

## 12.10 Rödalger

I föreliggande projekt utfördes reproduktionstest med rödalgen *Ceramium strictum*. Testorganismen är en marin, röd makroalg (storlek 2-10 cm), som växer fastsittande på underlaget (sten, växter). Den förekommer i Sverige längs Västkusten. Testet omfattar ett led i algens reproduktion och effektvariabeln är antal bildade cystocarper (fruktkroppar). Testerna utfördes av ITM, Institutionen för Tillämpad Miljöforskning, Stockholms Universitet.

### Provbehandling

Proverna tinades över natt vid 4°C och tempereras till 22±2°C. Salthalt och pH mättes och justerades till 2 ± 0,1% resp 8 ± 0,2.

### Metodik

Testet utförs enligt en metod utvecklad av Eklund (1995). Testet utförs i klimatkammare vid 22 ± 2°C och en dygnsrytm av 16 timmar ljus och 8 timmar mörker. Provkoncentrationerna bereds i fyra och kontrollen i sex replikat. Som spädvatten används artificiellt havsvatten. Han- och honplantor sammanförs och exponeras under 24 h i petriskålar på skakbord. Efter exponeringen överförs honplantorna till nytt medium (utan hanar och testsubstans) och cystocarperna får växa till. Efter cirka sex dygn räknas cystocarperna på varje planta i varje koncentration och EC<sub>50</sub>-värdet beräknas statistiskt med ett datorbaserat dos-respons-program. För detaljerad beskrivning av metoden hänvisas till Eklund, 1995.

Vid testerna i föreliggande undersökning gjordes följande avvikelser från manualen:

- I. Exponeringstiden minskades från 24 till 4 timmar för att minska risken för förändring av proverna. Cirka 80% av effekten uppnås på den kortare tiden (B. Eklund, muntlig information).
- II. Exponeringen, som normalt sker i petriskålar, utfördes i scintburkar av glas med skruvlock för att minska risken för förlust av flyktiga substanser från lakvattnet.
- III. Spädvattnet utgjordes av naturligt havsvatten (från Kristinebergs marinbiologiska forskningsstation) för att bättre simulera en recipientsituation.

Reproduktionstest med *Ceramium strictum* användes vid följande studier:

- Bestämning av toxicitet hos lakvatten I och K.
- Bedömning av metodens känslighet för ammoniumkväve.

Vid studier av metodens känslighet för ammoniumkväve utgjordes stamlösningen av 0,001 M NH<sub>4</sub>Cl.

## Resultat

I testerna med *Ceramium strictum* uppvisade lakvatten I och K hög toxicitet (Tabell 12.13).

### Ammonium- och salttolerans

I studierna av känslighet för ammoniumkväve visade resultaten att toxiciteten hos ammoniumkväve var måttlig (Tabell 12.13). I tabellen visas också halten ammoniumkväve i lakvattnen vid EC<sub>50</sub>-nivån beräknad utifrån totalhalten ammoniumkväve i lakvattnen och spädningsgraden vid EC<sub>50</sub>.

Tabell 12.13 Test av två lakvatten och ammoniumkväve mot *Ceramium strictum* reproduktionstest. EC<sub>50</sub>-värdena redovisas som vol/vol% inblandning för lakvattnen och som mg/l för ammoniumkväve (95% konfidensintervall). I tabellen visas även pH och salthalt (‰) vid testslut för kontroll och 100% provlösning samt beräknad halt ammoniumkväve (mg/l) i lakvattnen vid EC<sub>50</sub>.

	I	K	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
EC <sub>50</sub>	7,7 (5,8 - 8,5)	3,6 (1,7 - 4,3)	22 (16 - 40)
pH testslut kontroll	8,0	8,2	8,0
pH testslut 100%	8,2	7,9	8,0
Salthalt testslut kontroll	21	20	20
Salthalt testslut 100%	20	20	20
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vid EC <sub>50</sub>	18	31	

Enligt beräkningen innehåller lakvatten K så hög halt ammoniumkväve vid EC<sub>50</sub>-nivån att det är teoretiskt möjligt att ammoniumkväve svarar för hela toxiciteten. Eventuella toxiska effekter av andra komponenter i lakvattnet skulle därigenom överskuggas. Den beräknade halten ammoniumkväve hos lakvatten I ligger vid den aktuella koncentrationen inom konfidensintervallet för EC<sub>50</sub>-nivån. Intervallet är emellertid stort, varför viss del av toxiciteten hos lakvatten I eventuellt skulle kunna orsakas av andra komponenter.

Salthalten bör inte påverka resultaten, eftersom den vid båda lakvattentesterna ligger runt 20 ‰, rekommenderat testvärde för *Ceramium strictum*.

## 12.11 Kräftdjur

Inom projektet har tester utförts med två olika kräftdjur; sötvattensarten *Ceriodaphnia dubia* och brackvattensarten *Nitocra spinipes*.

### **Ceriodaphnia dubia**

*Ceriodaphnia dubia* tillhör kräftdjursgruppen vattenloppor. Den kan vid testning ersätta *Daphnia*-arter. Två testmetoder användes, dels ett reproduktionstest vars responsvariabel är antalet producerade ungar vid en exponeringstid av 7 dygn, dels ett akuttoxicitetstest som mäter dödligheten efter 24 och 48 timmars exponering. Inledande studier gjordes med *Ceriodaphnia dubia* reproduktionstest. De höga halterna klorid och ammoniumkväve i lakvattnen bedömdes emellertid vara akuttoxiska för *C. dubia*, varför fortsatta studier inriktades på akuttoxicitetstestet. Testerna med *Ceriodaphnia dubia* har utförts av VVL/Vattenvårdslaboratoriet, Stockholm. Den fullständiga rapporten biläggs (Bilaga 2).

### **Provbehandling**

Efter upptining tempererades proverna till  $25^{\circ}\text{C}\pm 0,5$  och pH justeras till  $7,8\pm 0,2$  (akuttoxicitetstest) och till  $8,0\pm 0,2$  (reproduktionstest).

### **Reproduktionsstest**

Reproduktionstestet med *Ceriodaphnia dubia* utfördes enligt metoden EPA/600/4-89/001. Stamlösningar av NaCl och  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bereddes och pH justerades till 8,1 för NaCl-lösningen och för  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -lösningen till 7,4 för att hålla andelen ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) låg. Vid beredning av provkoncentrationerna användes spädvattnet "Moderatly hard" (USEPA, 1989). Testet omfattar 6 provkoncentrationer och kontroll i 10 replikat med ett djur i varje testbägare (totalt 10 djur per koncentration). Varje dag överförs testdjuren till nytt medium, de utfodras med 0,15 ml YTC suspension (Yeast, Trout chow, Cerophyll) och ungar som fötts räknas och avlägsnas. Testet avslutas efter 7 dygn då minst 60 % av kontroldjuren fött sin tredje kull. Vid testslut summeras antalet födda ungar per koncentration och med utgångspunkt härav görs en statistiskt beräkning enligt ett databaserat analysprogram (BOOTSTRAP, USEPA; 1989) av  $\text{IC}_{50}$  dvs den koncentration av provet som hämmar produktionen av ungar med 50 %.

Reproduktionstest med *Ceriodaphnia dubia* användes vid följande studier:

- Metodens känslighet för ammoniumkväve.
- Metodens känslighet för klorid.

Vid studier av metodens känslighet för ammoniumkväve bereddes stamlösningen av  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Vid studier av metodens känslighet för klorid bereddes stamlösningen av NaCl.

### **Akuttoxicitetstest**

Testet avseende akut toxicitet utfördes enligt metoden SS 02 82 14. Vid beredning av provkoncentrationerna användes spädvattnet "Soft" enligt EPAs standard (USEPA, 1989). Varje provkoncentration och kontrollen omfattade fyra styrenbägare med fem

djur per 20 ml medium. Djurens ålder vid teststart var 16-24 timmar. Testen omfattade minst sju provkoncentrationer och kontroll. pH, syrehalt och konduktivitet kontrollerades före och efter exponeringen. Antalet orörliga djur per koncentration registrerades efter 24 timmars exponering. Resultaten, EC<sub>50</sub>(24h), har beräknats med ett databaserat analysprogram (Probit, Version 2.1, preliminary C; SNV, 1989-01-31).

Akut toxicitet med *Ceriodaphnia dubia* användes vid följande studier:

- Bestämning av toxicitet hos lakvatten I och K.
- Metodens känslighet för ammoniumkväve.
- Metodens känslighet för klorid.

Vid studier av metodens känslighet för ammoniumkväve bereddades stamlösningen av (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 850 mg/l). Vid studier av metodens känslighet för klorid bereddades stamlösningen av NaCl (8 235 mg/l).

### Resultat från lakvattentesterna med *Ceriodaphnia dubia* samt ammonium- och salthalts tolerans

Toxiciteten hos ammoniumkväve var måttlig mot *Ceriodaphnia dubia* både i akuttoxicitets- och reproduktionstesten, medan klorid var lågtoxiskt i akuttoxicitetstesten och måttlig i reproduktionstesten (Tabell 12.14).

Tabell 12.14 Toxicitetsvärden angivna i mg/l (95% konfidensintervall) för *Ceriodaphnia dubia* mot klorid och ammoniumkväve. I tabellen visas även pH vid testslut i kontroll och i högsta provkoncentration.

	<u>Klorid</u>		<u>Ammoniumkväve</u>	
	Akut	Reproduktion	Akut	Reproduktion
NOEC*	150*		4*	
EC <sub>10</sub>	340 (230-430)		9,9 (4,9-13)	
EC <sub>50</sub>	640 (560-780)	82 (38 - 100)	24 (20-29)	35 (30 - 40)
pH testslut kontroll	7,7	8,2	7,6	7,9
pH testslut högkonc	7,9	8,1	7,7	7,5

\* Grafiskt bestämt värde

Vid akuttoxicitetstesterna av lakvattnen mot *Ceriodaphnia dubia* uppvisar lakvatten I hög och lakvatten K mycket hög toxicitet (tabell 12.15). Tabellen visar även halten av ammoniumkväve och klorid i lakvattnen vid EC<sub>50</sub>-nivån, beräknad utifrån totalhalten ammoniumkväve i lakvattnen och spädningsgraden vid EC<sub>50</sub>.

Tabell 12.15 Toxicitetsvärden, angivna i vol/vol% inblandat lakvatten (95% konfidensintervall), för lakvatten I och K mot *Ceriodaphnia dubia*. I tabellen visas även pH vid testslut för kontroll och högsta provkoncentration samt beräknade ammoniumkväve- och kloridhalter (mg/l) vid EC<sub>50</sub> för lakvatten I och K. Akut toxiska EC-värden för ammoniumkväve och klorid har medtagits för jämförelse.

	Lakvatten I	Lakvatten K	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Klorid
NOEC*	4,0	0,5		
EC <sub>10</sub>	4,7 (3,2-5,6)	0,5 (0,3-0,6)	9,9 (4,9-13)	340 (230-430)
EC <sub>50</sub>	6,7 (5,9-7,5)	0,9 (0,8-1,0)	24 (20-29)	640 (556-780)
pH testslut kontroll	7,8	7,8		
pH testslut högkonc	8,7	8,6		
Beräknad klorid halt vid EC <sub>50</sub>	240	5		
Beräknad N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> halt vid EC <sub>50</sub>	15,4	7,8		

Av tabellen framgår att kloridhalten i lakvatten I vid dess EC<sub>50</sub>-värde tangerar den nivå som ger 10% effekt. Klorid borde därför svara för högst 10% av toxiciteten i lakvattnet. Halten ammoniumkväve ligger under konfidensintervallet för EC<sub>50</sub>-nivån. Ammoniumkväve och till viss del även klorid torde bidra till men inte svara för hela toxiciteten i lakvattnet. Andra komponenter i lakvattnet kan sannolikt vara orsak till en del av dess toxicitet. Lakvatten K uppvisar kraftig toxisk effekt redan vid låga koncentrationer, vilket innebär att vattnet vid EC<sub>50</sub>-nivån är mycket utspädd. Halten ammoniumkväve och speciellt klorid blir därigenom mycket låg, som framgår av tabellen. Varken ammoniumkväve eller klorid torde ha stor inverkan på toxiciteten som därför till största delen kan orsakas av andra toxiska komponenter i lakvattnet. Eftersom lakvattnen har bedömts vara akut toxiska mot *C. dubia* finns inget behov att i föreliggande undersökning använda det känsligare och mer tidskrävande reproduktionstestet.

### Nitocra spinipes

*Nitocra spinipes* är ett litet (0,6 – 0,8 mm) kräftdjur, som förekommer längs hela Sveriges kust. Djuret har stor salthalts- och temperaturlöslighet och kan tolerera salinitet från 0,1 – 3,5% och temperaturer från 0 – 30°C. Akuttoxicitetstesten mäter dödlighet efter 48 och 96 timmars exponering. Testerna med *Nitocra spinipes* har utförts av IVL, Stockholm.

### Provbehandling

Provvattnet tinas och tempereras till 20±1°C, salthalten justeras till 9±2 ‰ och pH till 8±0,3.

### Akut toxicitetstest

Akut toxicitetstestet med *Nitocra spinipes* utfördes enligt metoden SS 028106. Vid beredning av provkoncentrationerna användes naturligt brackvatten (från Stockholms skärgård, salinitet cirka 0,6%). Testerna omfattade 7 provkoncentrationer och kontroll, samtliga i fyra replikat med 5 djur i vardera. Testdjurens ålder var vid teststart tre till fyra veckor. Dödligheten kontrollerades dagligen under fyra dygn (96h). pH och syremättnad mäts vid testens start och slut. EC<sub>50</sub> värden för 48 och 96h beräknas statistiskt med ett databaserat analysprogram (Probit, Version 2.1, preliminary C; SNV 1989-01-31).

Akut toxicitet med *Nitocra spinipes* användes vid följande studier:

- Bestämning av toxicitet hos lakvatten I och K.

### Resultat från *Nitocra spinipes*

Vid testerna mot *Nitocra spinipes* uppvisar de båda lakvattnen hög toxicitet (Tabell 12.16).

Tabell 12.16 EC-värden av två lakvatten för *Nitocra spinipes*. Värdena är angivna i vol/vol% inblandat lakvatten (95% konfidensintervall). I tabellen visas även EC<sub>50</sub>-värdet för N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> och beräknad halt ammoniumkväve (mg/l) vid lakvattnens EC<sub>50</sub> samt pH vid testslut i kontroll och i högsta provkoncentration.

	I	K	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
EC <sub>50</sub> (48h)	22 (19 - 26)	6,2 (4,5 - 9,6)	
EC <sub>10</sub> (96h)	6,1(4,0 - 7,4)	1,7 (-0,13 - 2,6)	
EC <sub>50</sub> (96h)	9,9 (8,5 - 12)	3,3 (2,4 - 5,1)	70*
Beräknad halt N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vid EC <sub>50</sub>	23	29	
Beräknad halt klorid vid EC <sub>50</sub>	350	18	
pH testslut kontroll	8,1	8,1	
pH testslut högkoncentration	8,7	8,6	

\*Värdet hämtat från Lindén et al. 1979.

Den beräknade halten ammoniumkväve vid EC<sub>50</sub> för lakvatten I och K ligger betydligt under EC<sub>50</sub>-värdet för ammoniumkväve. Även om ammonium kan svara för viss del, torde även andra komponenter i lakvattnen bidra till toxiciteten hos lakvattnen.

Kloridhalten i lakvattnen ligger under normal salthalt för *N. spinipes*, och bör inte påverka toxiciteten.

## 12.12 Fisk

Inom projektet har akuttoxicitetstest med sebrafisk utförts. Testet avser överlevnad hos yngel av sebrafisk under en exponeringstid av minst 7 dygn. Testerna med sebrafisk har utförts av IVL, Stockholm.

### Provbehandling

Lakvattnen tinas över natt vid 4°C och tempereras därefter långsamt till 24°C. pH justeras med koncentrerad H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> till 7,5 och syrehalterna kontrolleras, varefter testlösningarna bereds.

### Metodik

Försöken utfördes med 2-3 dygn gamla yngel av sebrafisk (*Danio rerio*) som utvecklats i rent sötvatten (utan lakvatteninblandning) under embryo/yngelstadiet. Exponeringen av försöksfiskarna - 10 st slumpmässigt valda yngel per koncentration- utfördes i petriskålar av glas innehållande 50 ml testlösning. Det av standarden föreskrivna spädvattnet användes. Spädvattnet bereds genom att salter tillsätts vatten som behandlats med omvänd osmos samt jonbyte, vilket ger ett sötvatten med endast spår av metaller och organisk substans. Spädvattnets pH-värde vilket normalt hamnar runt 7,5 efter luftning, justerades till 7,0 med konc. svavelsyra. Testlösningarna bereddes genom blandning av tempererat (25°C) och pH justerat (7,0) lakvatten till avsedda koncentrationer. Försöken startade med 6 olika koncentrationer inom intervallet 100-20 vol/vol% och kompletterades med ytterligare 8-10 lägre koncentrationer ned till 0,5 vol/vol% p.g.a. de kraftiga toxiska effekter som uppstod.

Inledande kemiska analyser av lakvattnen visade höga koncentrationer av ammonium samt hög salinitet. Parallellt med lakvattentesterna utfördes därför försök med ammoniak och havssalt för att bestämma de toxiska gränsvärdena för effekt på sebrafiskyngel. Testerna med ammoniak och havssalt utfördes under samma betingelser som försöken med lakvatten. Ammoniak (Pro Analysi kvalitet) löstes i spädvatten till en koncentration motsvarande 20,6 g/l som förvarades i en helt sluten glaskolv vid 4°C. Testlösningarna späddes snabbt upp från en delmängd av stamlösningen som pH justerats till 7,0 och ynglen flyttades över så fort som möjligt till de nyberedda lösningarna. Ammoniak koncentrationen minskar under perioden mellan bytena p.g.a. dess flyktighet. Alla toxicitetsberäkningar är dock utförda på nominella startkoncentrationer. Testlösningarna för bestämning av havsaltstoxicitet bereddes från en stamlösning motsvarande 20 g/l. Alla försök pågick under minst 7 dygn och lösningarna förnyades dagligen genom att alla levande yngel överflyttades med flampolerade pastuerpipetter till nyberedda lösningar. Samtidigt med bytet kontrollerades antalet döda eller på annat sätt påverkade yngel. pH och syremättnad kontrollerades dagligen för att verifiera att inte dessa faktorer påverkat yngelns överlevnad. Mortalitetsdata behandlades sedan med Probit analys enligt Litchfield och Wilcoxon vilket ger LC<sub>50</sub> värden (median letal koncentration) efter olika

exponeringstider. Denna försöksmetodik harmoniserar med US EPA metoden 600/4-91-021 "Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and surface water to fresh water organisms".

Sebrafisk test användes vid följande studier:

- Bestämning av toxicitet hos lakvatten B, I och K.
- Metodens känslighet för ammoniumkväve.
- Metodens känslighet för klorid.

Vid studier av metodens känslighet för ammoniumkväve bereddes stamlösningen av NH<sub>3</sub>. Vid studier av metodens känslighet för klorid bereddes stamlösningen av havssalt. Testerna startades vid ett lägre pH än brukligt, 7,0 jämfört med 7,5, med hänsyn till lakvattnens höga ammoniumkväveinnehåll.

### Resultat från laktesterna med sebrafisk samt ammonium- och salthaltstolerans

Resultaten från testerna med yngel av sebrafisk redovisas i Tabell 12.17, där LC<sub>50</sub> värden efter olika exponeringstider anges. LC<sub>50</sub> värdet dvs. den koncentration som dödar hälften av försöksdjuren anges i vol/vol % inblandning av lakvatten med 95% konfidensintervall som spridningsmått för varje enskilt resultat. Vidare anges LC<sub>10</sub> och LC<sub>0</sub> värdet vilka är de faktiska koncentrationerna där 10 resp 0 % mortalitet registrerades. Resultat från testerna av ammoniak och havssalt redovisas som jämförelse.

Tabell 12.17 LC<sub>50</sub>, LC<sub>10</sub> och LC<sub>0</sub> värden för sebrafiskyngel vid test av lakvatten från tre olika upplag. Resultaten är uttryckta i vol/vol % lakvatten efter exponering

Avfallsupplag	LC <sub>50</sub> 4 dygn	LC <sub>50</sub> 7 dygn	LC <sub>10</sub> 7 dygn	LC <sub>0</sub> 7 dygn
B	2,9 (2,9-2,9)	1,5 (1,8-1,3)	1,3	0,8
I	5,50 (6,6-4,6)	3,1 (3,5-2,7)	2,2	2,0
K	2,0 (2,3-1,8)	1,2 (1,5-0,9)	0,72*	0,42*
N-NH <sub>3</sub> mg/l	0,52 (0,62-0,43)	0,1 (0,15-0,07)	0,04	0,03
Havssalt Cl <sup>-</sup> mg/l	4600 (-)**	2400 (3000-1900)	1900	1400

\* Grafiskt framtaget värde

\*\* Otillräcklig partiell dödlighet för beräkning av 95% konfidensintervall

I tabell 12.18 redovisas de pH och O<sub>2</sub> värdena som uppmätts för respektive försök.



Tabell 12.18 pH värden och O<sub>2</sub> halter uppmätta efter 24 timmars exponering vid tester med sebrafisk-yngel mot lakvatten från tre olika upplag. Resultaten är uttryckta som medelvärden med max-min värden inom parentes. Medelvärdet av pH under hela 7 dygns testperioden anges för varje enskilt försök.

Avfallsupplag	pH	O <sub>2</sub> , % av mättnad	Medel pH, 7 dygn
B	7,9 (8,1-7,3)	94 (91-97)	7,4
I	8,0 (8,2-7,5)	96 (94-99)	7,5
K	7,8 (8,1-7,6)	95 (92-98)	7,4
N-NH <sub>3</sub> mg/l	7,3 (6,8-7,5)	95 (92-99)	7,1
Havssalt Cl <sup>-</sup> mg/l	7,4 (7,3-7,8)	98 (97-99)	7,3

Testerna med sebrafiskyngel visade att kraftiga toxiska effekter kunde registreras för alla de tre undersökta lakvattnen. LC<sub>50</sub> värdena efter 7 dygns exponering varierade inom intervallet 3,05 till 1,18 volymprocent inblandat lakvatten. En stor del av toxiciteten kan tillskrivas ammoniak NH<sub>3</sub> och en mindre del de förhållandevis höga salthalterna. I tabell 12.19 redovisas toxiciteten som de relativa bidragen av ammoniak och klorid som andelar av den totala toxiska effekten. pH värdena steg sakta, trots justering med koncentrerad H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mot lakvattnens ursprungsvärde under 24 timmars perioden mellan bytena av testlösning. För att erhålla en uppfattning av t.ex. ammoniaks toxiska bidrag beräknades medel pH värdet ut för de koncentrationer som ingick i LC<sub>50</sub> beräkningarna.

Tabell 12.19 De toxiska bidragen av ammoniak (NH<sub>3</sub>), totalsalthalt (salinitet) samt klorid (Cl<sup>-</sup>) uttryckt som % av den totala toxiska effekten vid tester med sebrafiskyngel.

Lakvatten	N-NH <sub>3</sub>	Salinitet	Cl <sup>-</sup>	Övrigt
B	57	3	0,46	40
I	63	6	1,5	31
K	69	1	0,44	30

## 12.13 Växter

Inom projektet har växttest avseende rot- och skotttillväxt utförts. Testet mäter tillväxten av rot och skott hos förgrodda frön efter tre dygns exponering. Som testväxter användes engelskt rajgräs och vitklöver. Testerna utfördes vid IVL i Stockholm.

### Provbehandling

Efter upptining vid 4°C tempereras provet till rumstemperatur, cirka 20°C. pH uppmättes i provvattnet och i testjorden lakvattentillsats.

## Metodik

Testet utfördes enligt en testmetod, använd bland andra av Nyffeler et al. (1982). Till försöken användes frön av engelskt rajgräs (*Lolium perenne*) och vitklöver (*Trifolium repens*). Fröna förgroddes vid 20°C i mörker ett till två dygn före teststart. Som testkärn användes grunda, rektangulära plastskålar. 25 g artificiell jord med 35 % fuktighetsgrad, pH  $6,2 \pm 0,2$ , beredd enligt OECD's guidelines (1993), lades i ett tunt lager i skålen varefter 15 ml vätska tillsattes. Vätsketillsatsen i den högsta provkoncentrationen utgjordes av rent lakvatten vilket motsvarar en provkoncentration av 920 ml lakvatten per kg jord (torrvikt) och i den lägre provkoncentrationen av lakvatten, spätt till 10 % med avjoniserat vatten, vilket motsvarar en provkoncentration av 92 ml lakvatten per kg jord (torrvikt). I kontrollen utgjordes vätskan av avjoniserat vatten. Efter vätsketillsatsen täcktes innehållet i skålen med ett filterpapper, på vilket fem förgrodda frön av testväxten placerades. Skålen täcktes med ett tättslutande lock och inkuberades vid 25°C i mörker i tre dygn, varefter rot- och skottlängd uppmättes. Varje koncentration omfattade 20 frön fördelade på fyra replikat.

De numeriska resultaten har behandlats statistiskt enligt "Student's" t-test.

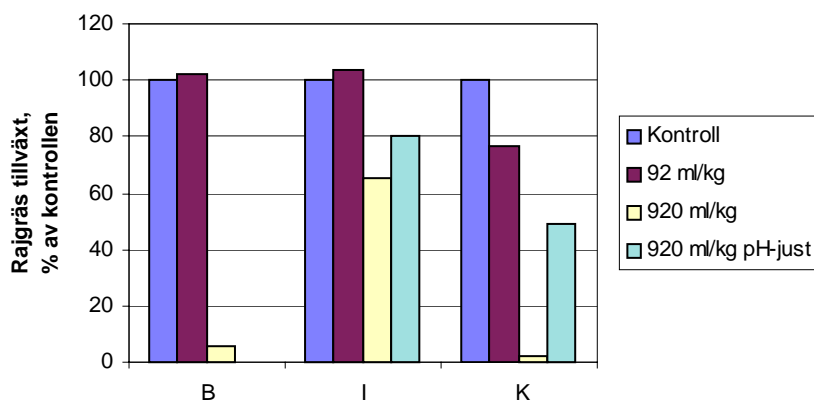
Rot- och skotttillväxttesten användes vid test av:

- Toxicitet hos lakvatten B, I och K.

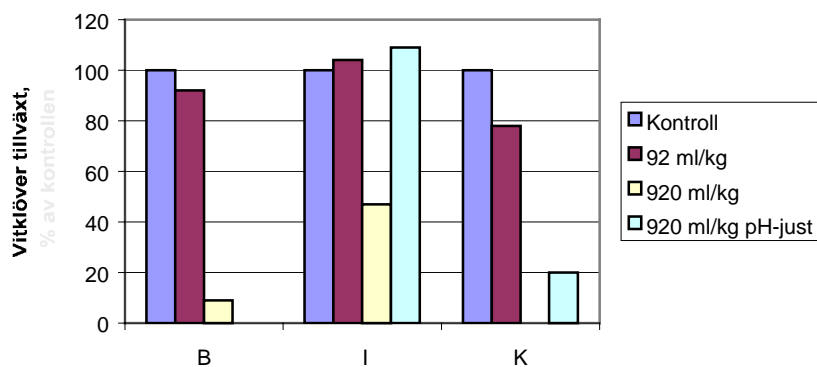
Vid test av lakvatten I och K prövades högsta testkoncentration även med justerat pH, varvid pH sänktes till samma nivå som kontrollens, 6,2 respektive 6,3.

## Resultat

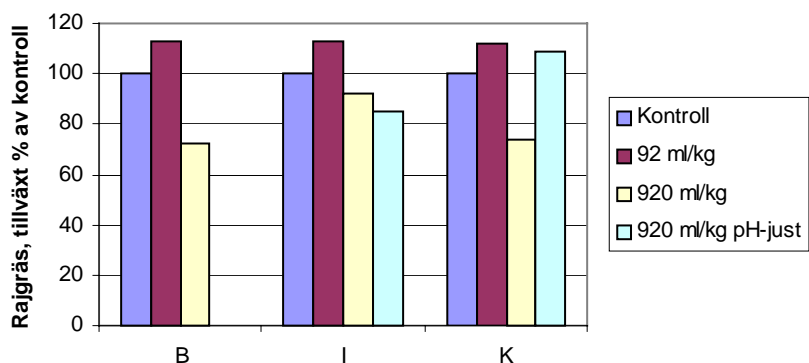
Resultaten från rottillväxttesterna med engelskt rajgräs och vitklöver redovisas i Figurerna 12.2 - 12.5. Resultaten anges som procentuell tillväxt i förhållande till kontrollen.



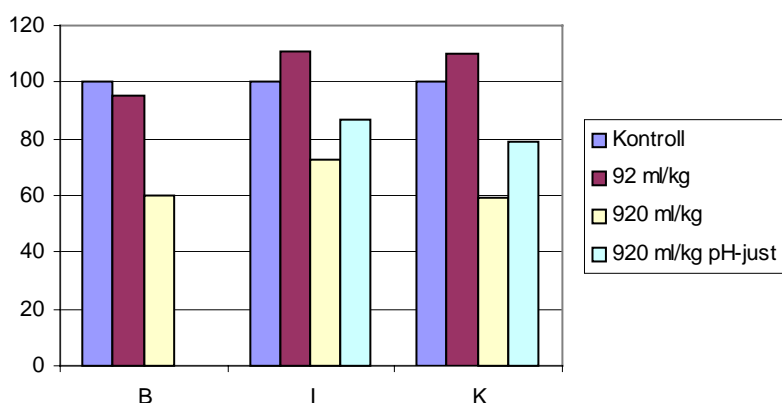
Figur 12.2 Rotttillväxt hos engelskt rajgräs vid exponering av tre lakvatten jämfört med kontroll. Kontrollens tillväxt är satt till 100 %. Lakvattnen testades i två koncentrationer, 92 och 920 ml lakvatten/kg jord (torrvikt). Dessutom testades den högre koncentrationen efter pH-justering till 6,2-6,3. Vid test av lakvatten B gjordes ingen pH-justering.



Figur 12.3 Rotttillväxt hos vitklöver vid exponering av tre lakvatten jämfört med kontroll. Kontrollens tillväxt är satt till 100 %. Lakvattnen testades i två koncentrationer, 92 och 920 ml lakvatten/kg jord (torrvikt). Dessutom testades den högre koncentrationen efter pH-justering till 6,2-6,3. Vid test av lakvatten B gjordes ingen pH-justering.



Figur 12.4 Skotttillväxt hos engelskt rajgräs vid exponering av tre lakvatten jämfört med kontroll. Kontrollens tillväxt är satt till 100 %. Lakvattnen testades i två koncentrationer, 92 och 920 ml lakvatten/kg jord (torrvikt). Dessutom testades den högre koncentrationen efter pH-justering till 6,2-6,3. Vid test av lakvatten B gjordes ingen pH-justering.



Figur 12.5 Skotttillväxt hos vitklöver vid exponering av tre lakvatten jämfört med kontroll. Kontrollens tillväxt är satt till 100 %. Lakvattnen testades i två koncentrationer, 92 och 920 ml lakvatten/kg jord (torrvikt). Dessutom testades den högre koncentrationen efter pH-justering till 6,2-6,3. Vid test av lakvatten B gjordes ingen pH-justering

Av figurerna framgår att K var det mest toxiska av de tre testade lakvattnen med signifikant effekt på rottillväxten hos båda växterna i den lägsta koncentrationen. Den högsta koncentrationen av vatten K hade kraftiga effekter. Rottillväxten hos vitklöver inhiberades helt och hos engelskt rajgräs var tillväxten mindre än fem procent av kontrollens. Effekten minskade vid pH justering, men den kvarstod dock och rotlängden efter exponering av pH justerat lakvatten var hos engelskt rajgräs cirka 50% och hos vitklöver cirka 20% av kontrollens. Lakvatten K hade effekt på skotttillväxten hos båda växterna i den högsta koncentrationen. Efter pH justering kvarstod signifikant effekt på skotten hos vitklöver medan engelskt rajgräs visade normal tillväxt.

Lakvatten I var minst toxiskt för växterna. Det hade dock tydlig effekt i högsta testkoncentrationen där rottillväxten hos gräset var cirka 70% och hos vitklöver cirka 50% jämfört med kontrollens. Efter pH justering av högsta testkoncentrationen kunde ingen effekt noteras på rottillväxten hos vitklöver, medan en liten påverkan tycktes kvarstå på engelskt rajgräs. Den kunde emellertid inte fastställas statistiskt. Lakvatten I påverkade skotttillväxten endast hos vitklöver. I den högsta koncentrationen erhöles signifikant effekt. Efter pH justering kunde dock ingen påverkan noteras.

Lakvatten B var i högsta koncentrationen mycket toxiskt för båda växterna med kraftiga effekter på rottillväxten. Även skotttillväxten påverkades signifikant men i mindre grad än rottillväxten. I den lägre koncentrationen kunde emellertid ingen effekt konstateras.

En sammanställning av uppmätta pH-värden efter avslutade växttester mot lakvatten B, I och K visas i tabell 12.20.

Tabell 12.20 pH vid testslut i de olika lakvattenkoncentrationerna och kontroll vid test mot engelskt rajgräs och vitklöver.

Lakvatten koncentration	B		I		K	
	Gräs	Klöver	Gräs	Klöver	Gräs	Klöver
Kontroll	6,5	6,5	6,6	6,5	6,7	6,3
10%	6,8	6,7	6,9	6,8	6,8	6,6
100%	7,9	7,9	7,4	7,3	7,8	7,7
100% justerat	e u	e u	6,6	7,0	7,1	7,1

e u - ej undersökt

Lakvatten är, som tidigare påpekats, komplexa blandningar av olika ämnen och ingående föreningar kan, liksom ammoniumkväve, påverkas av ändrat pH. Växtarterna som ingår i undersökningen har inte testats mot ammoniumkväve. Det kan här endast konstateras att en sänkning av pH i högsta provkoncentrationen av lakvatten I och K minskar toxiciteten för växterna.

## 12.14 Ringmaskar

Inom projektet har reproduktionstest med ringmasken *Enchytraeus crypticus* utförts. *E. crypticus*, som tillhör gruppen daggmaskar är en vit, cirka 1 cm lång mask. Testet mäter reproduktion i form av antal lagda kokonger och deras kläckningsfrekvens.

Testerna med *Enchytraeus crypticus* utfördes av IVL i Stockholm.

### Provbehandling

Efter upptining tempereras provet till 20°C och pH justeras till 5,5.

### Metodik

Testet utfördes enligt en metod utarbetad av Westheide and Bethke-Beilfuss (1991). Maskarna odlas på agarplattor och utfodras med havregrynsgrot. För testen bereddes agarplattor, i vilka olika koncentrationer av lakvatten samt havregryn göts in, och kontrollplattor med endast agar och havregryn. Fem maskar överfördes till varje testplatta, varefter plattorna inkuberades vid 20°C. Efter fem dygn räknades de lagda kokongerna och testdjuren flyttades till nya plattor. Detta upprepades tre gånger. De gamla plattorna med äggkokonger sparades och 10 dagar efter det att kokongerna räknats noterades antalet helt tomma kokonger, dvs de som övergetts av samtliga nykläckta maskar. Testen mäter överlevnad och reproduktion i form av antal lagda kokonger och deras kläckningsfrekvens.

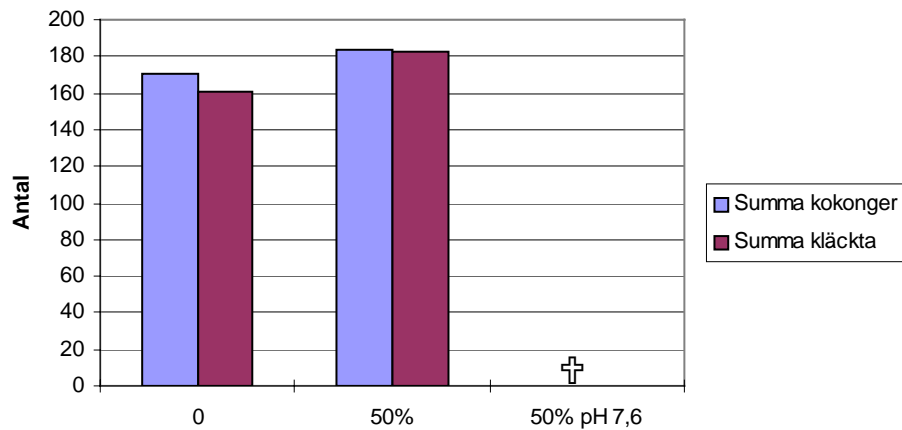
Lakvatten testades i koncentrationerna 5 och 50 volym% vid rekommenderat test-pH (5,5). Den högsta lakvattenkoncentrationen testades även ojusterad (pH cirka 7), varför även en kontroll med pH 7,5 testades. Varje koncentration omfattar 20 maskar fördelade på fyra replikat. De numeriska resultaten har behandlats statistiskt enligt "Student's" t-test.

Reproduktionstesten med *Enchytraeus crypticus* användes vid test av:

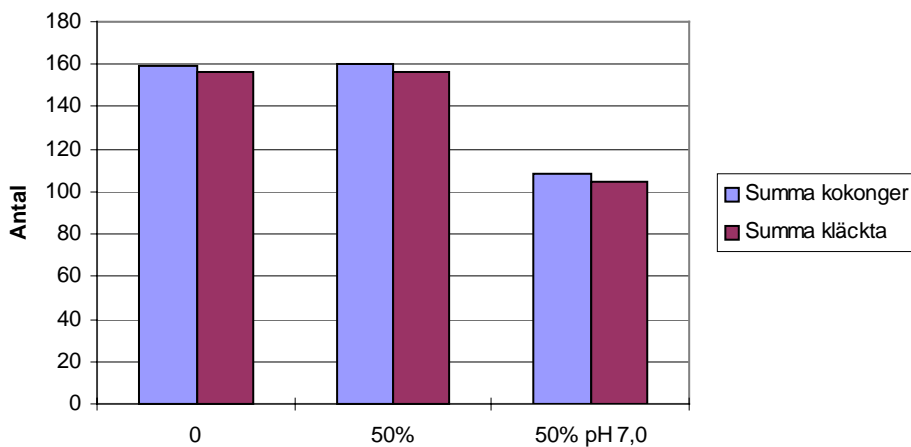
- Toxicitet hos lakvatten B, I och K.

## Resultat

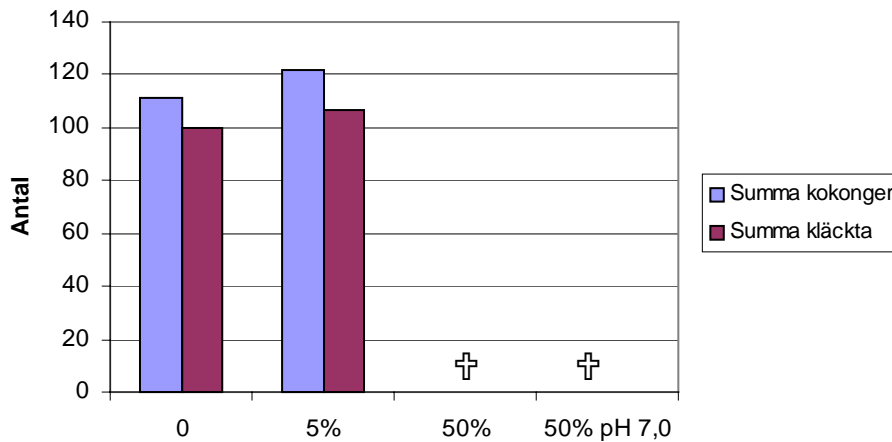
Resultaten av testerna med *Enchytraeus crypticus* redovisas i Figurerna 12.6 – 12.8.



Figur 12.6 *Enchytraeus crypticus*: Antal lagda och kläckta kokonger jämfört med kontroll efter exponering för 50 volymprocent inblandning av lakvatten B med och utan pH-justering. † anger total dödlighet



Figur 12.7 *Enchytraeus crypticus*: Antal lagda och kläckta kokonger jämfört med kontroll efter exponering för 50 volymprocent inblandning av lakvatten I med och utan pH-justering.



Figur 12.8 *Enchytraeus crypticus*: Antal lagda och kläckta kokonger jämfört med kontroll efter exponering för 5 och 50 volymprocent inblandning av lakvatten K samt efter 50 procent inblandning av pH-justerat lakvatten. † anger total dödlighet.

Lakvatten K var det mest toxiska av de testade vattnen. Samtliga maskar dog i den högsta koncentrationen vid test av såväl pH-justerat som ej pH-justerat lakvatten. Lakvatten B och I hade ingen toxisk effekt när testen utfördes vid rekommenderat test-pH (5,5). Kraftiga effekter erhöles emellertid vid test av ojusterat lakvattnen B (pH 7,6), där samtliga maskar dog. I den ojusterade koncentrationen av vatten I (pH 7,0) överlevde maskarna, men de producerades färre äggkokonger än i den justerade koncentrationen (pH 5,5). Skillnaden kunde emellertid inte fastställas statistiskt.

Kontrollen vid pH 7,5 skilde sig inte från kontrollen vid normalt test-pH (5,5). Den noterade effekten vid testerna av de ej pH-justerade lakvatten torde därför inte bero på det höga pH-värdet i sig. Däremot kan det högre pH-värdet påverka ämnen/föreningar i lakvattnen så att de blir mer toxiska för maskarna. Maskarnas känslighet mot ammoniumkväve har inte testats i undersökningen.

## 12.15 Mutagenicitet

### Metod

Mutagenicitetstestet utfördes av Kristinebergs Marina Forskningsstation utanför detta projekt men på samma lakvatten (May et al. 1998). Metoden som användes kallas Umu-C-metoden och kommer att bli en ISO-standard. Umu-C-metoden använder genetiskt modifierade bakterier av stammen *Salmonella typhimurium* och bygger på det faktum att det i alla celler finns många så kallade reparationsenzymer, umuC, som reparerar skador på DNA. Ämnen som aktiverar produktionen av dessa enzymer misstänks kunna orsaka speciellt allvarliga skador hos organismen. Dessa skador kan registreras genom att mäta en specifik gulfärgad nedbrytningsprodukt (orthonitrofenol). Mätningen görs spektrofotometriskt.

För att undersöka lakvattnets innehåll av mutagena substanser testas proven direkt med enbart bakterier (genetiska system) samt efter tillsats av ett metaboliserande enzym (metaboliserande system) och bakterier. Principen med testet är att göra en jämförelse mellan den effekt som provvattnet har på induktionshastigheten av umuC, i förhållande till den spontana aktiviteten hos umuC. Skillnaden i aktivitet utgör ett mått på provets genotoxicitet.

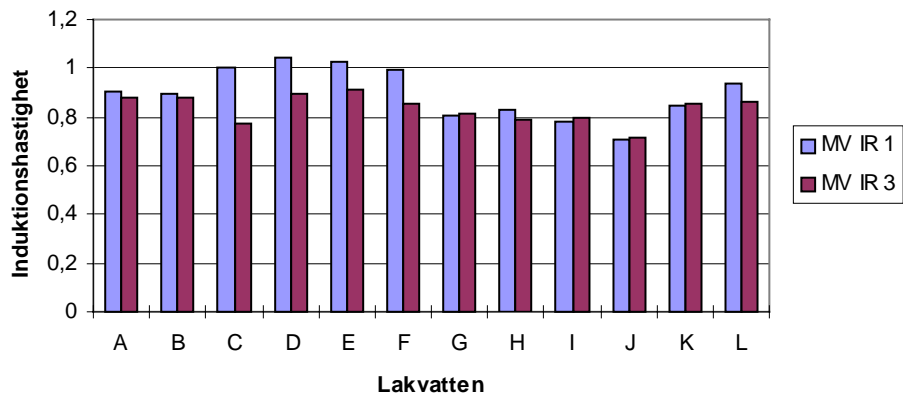
Elva lakvatten och ett behandlat lakvatten undersöktes med Umu-C-metoden. En delmängd av samtliga prover filtrerades genom ett 0,2µm hydrofilt sterilfilter och analyserades utan tillsats av avgiftningsenzymer (S9) parallellt med ofiltrerade prover. Detta gjordes för att utröna om eventuella skillnader vad gäller mutagenicitet och tillväxt berodde på partikelförekomst i provvattnet. Prov med spädningsfaktor 1 innehöll en del lakvatten och 0,5 delar bakterieymp och näringslösning, medan prov med spädningsfaktor 3 innehöll en del lakvatten och 2 delar bakterieymp och näringslösning.

## Resultat

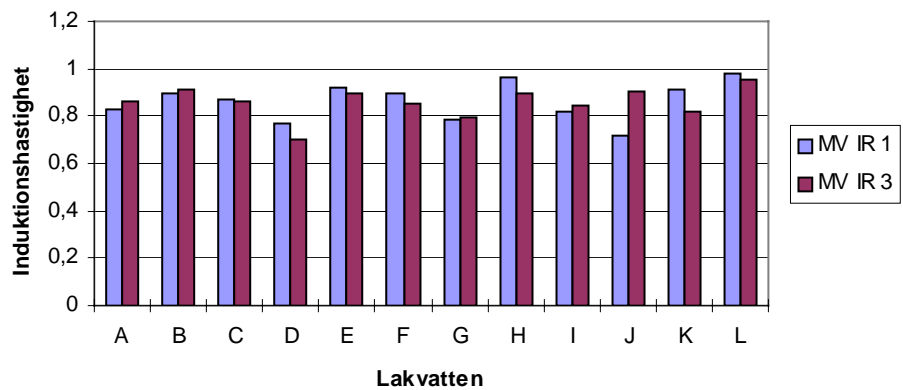
I figur 12.9 – 12.11 presenteras resultaten från genotoxikologisk Umu-C-test. Inget av vattnen bedömdes som mutagent (genotoxiskt). För att ett prov med statistisk säkerhet ska anses mutagent ska den relativa induktionshastigheten (IR) av umuC-genen vara lika med eller högre än 1,5. Om detta värde överstiger 1,2 kan det finnas antydning till mutagena effekter i provet.

Hos några lakvatten finns emellertid signifikant skillnad i relativ induktionshastighet mellan det koncentrerade och det spädda provet, vilket kan tolkas som viss antydning till mutagenicitet. Detta gäller för ofiltrerade prover med S9 av lakvatten C, D, E och F (Figur 12.9), ofiltrerat prov utan S9 av lakvatten H (Figur 12.10), och filtrerade prover utan S9 av lakvatten B, D, E, F och L (Figur 12.11).

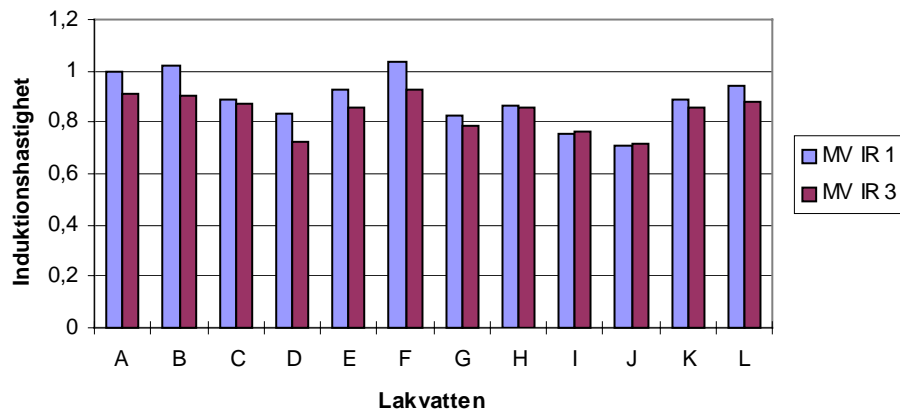




Figur 12.9 Induktionshastighet (IR) hos elva ofiltrerade lakvatten och ett behandlat lakvatten med metaboliserande enzym (S9). För att ett vatten ska kunna anses mutagent ska IR vara lika med eller högre än 1,5. Hos vatten C, D, E och F finns en signifikant skillnad i IR mellan det koncentrerade och det spädda provet, vilket kan antyda mutagenicitet.



Figur 12.10 Induktionshastighet (IR) hos elva ofiltrerade lakvatten och ett renvatten utan metaboliserande enzym (S9). För att ett vatten ska kunna anses mutagent ska IR vara lika med eller högre än 1,5. Hos vatten H finns en signifikant skillnad i IR mellan det koncentrerade och det spädda provet, vilket kan antyda mutagenicitet.



Figur 12.11 Induktionshastighet (IR) hos filtrerade prover av elva lakvatten och ett renvatten utan metaboliserande enzym (S9). För att ett vatten ska kunna anses mutagent ska IR vara lika med eller högre än 1,5. Hos vatten B, D, E, F och L finns en signifikant skillnad i IR mellan det koncentrerade och det spädda provet, vilket kan antyda mutagenicitet

## Diskussion

Umu-C-test är likvärdig med Ames test, som är den vanligaste metoden för att testa mutagenicitet. Umu-C-testet ger utslag vid samma koncentrationer, för samma ämnen, till och med för något fler ämnen. Fördelen med Umu-C-testet är att det bara behövs en typ av bakteriestam medan det i Ames test behövs flera olika stammar som visar olika typer av mutationer. En ytterligare fördel är att Umu-C-testet är snabbare än Ames test (Oda et al. 1985).

Mutagenicitetstester på lakvatten från avfallsupplag har tidigare utförts av bland andra Omura et al. (1992). I den studien användes Ames test som testmetod och det var endast den organiska delen av lakvattnet som undersöktes. Det organiska materialet adsorberades först på en kolonn för att sedan elueras ut i sur och en neutral fas. Försöket visade att mutageniciteten var korrelerad till mängden organiskt material, mätt som COD, BOD och TOC.

## 12.16 Diskussion av resultat

Lakvattnens höga halter av ammoniumkväve och salt kan ge problem vid biologisk testning, eftersom de har kraftiga effekter på många organismer. För att kunna bedöma möjligheten att använda vanliga standardtester för karakterisering av lakvatten har toxiciteten av ammoniumkväve och klorid testats mot olika organismer. Resultaten har sammanställts i tabell 12.21.

Tabell 12.21 Sammanställning av erhållna EC<sub>50</sub>-värden (mg/l) för ammoniumkväve och klorid av inom projektet. Tillämpade exponeringstider och pH-värden vid teststart anges.

Test	Exponeringstid	pH	EC <sub>50</sub>	
			N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Microtox	15 min	7,3	4600	*
Grönalger	<i>Rhaphidocelis</i>	72h	8,7 <sup>1)</sup>	2000
Rödalger	<i>Ceramium</i>	4h	22,3	*
Kräftdjur	<i>Ceriodaphnia</i>	24h	7,4 <sup>2)</sup>	640
”	<i>Nitocra</i>	96h	70 <sup>3)</sup>	*
Fisk	Sebrafisk	7dygn	0,1 <sup>1)</sup>	2400

\* Marin eller brackvattensart, som tål lakvattens kloridhalt.

<sup>1)</sup> Värdet avser N-NH<sub>3</sub>.

<sup>2)</sup> Det rekommenderade värdet är 7,8±0,2.

<sup>3)</sup> Uppgift hämtad från litteraturen (Lindén et al. 1979).

<sup>4)</sup> Det rekommenderade värdet är 7,5.

Resultaten visar att ammoniumkväve är mycket lågtoxiskt för Microtox och måttligt toxiskt för *Ceramium*, *Ceriodaphnia* och *Nitocra*. Värdena för grönalger och sebrafisk avser ammoniak. De visar att toxiciteten hos denna förekomstform är mycket hög för sebrafisk och hög för grönalger. Motsvarande halt ammoniumkväve kan, med utgångspunkt från pH i testerna och pKa-värdet för ammonium, mycket grovt uppskattas till för grönalger cirka 90 och för sebrafisk cirka 20 mg/l, vilket skulle betyda att ammoniumkväve är måttligt toxiskt även mot dessa organismer. Osäkerheten i beräkningen är emellertid stor på grund av pH-drift i testerna och flyktigheten hos ammoniak.

Klorid är lågtoxiskt för samtliga testorganismer. Det var inte meningsfullt att testa klorid mot Microtox eller mot salt- och brackvattensorganismer *Ceramium* och *Nitocra* eftersom de högsta kloridhalterna i lakvattnen ligger under de normala för ifrågavarande organismer.

Två lakvatten (I och K) har testats med samtliga metoder, som ingår i undersökningen. Resultaten har sammanställts i tabell 12.22. För att ge en uppfattning om halterna ammoniumkväve och klorid vid de aktuella lakvattenkoncentrationerna har de beräknade värdena medtagits i tabellen.

Tabell 12.22 Sammanställning av EC<sub>50</sub>-värden från tester med två lakvatten. I tabellen visas den beräknade halten ammoniumkväve och klorid vid EC<sub>50</sub> för respektive lakvatten. Värdena anges i vol/vol% för lakvattnen och mg/l för ammoniumkväve och klorid.

Test	pH	Lakvatten I			Lakvatten K		
		EC <sub>50</sub>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	EC <sub>50</sub>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Microtox	7,3	>100	230	3500	>100	870	550
Grönalger <i>Rhaphidocelis</i>	8,3	8,6	20	301	3,7	32	20
” ”	7,2	15	8 <sup>1)</sup>	530	14	13 <sup>1)</sup>	77
Rödalger <i>Ceramium</i>	8,0	7,7	18	270	3,6	31	20
Kräftdjur <i>Ceriodaphnia</i>	8,1	6,7	15	240	0,9	9	5
” <i>Nitocra</i>	8,0	9,9	23	350	3,3	29	18
Fisk Sebrafisk	7,0	3,1	7	110	1,2	11	7

<sup>1)</sup> N-NH<sub>3</sub>

Av tabellen framgår att båda lakvattnen är mycket lågtoxiska mot Microtox, men högtoxiska mot övriga testorganismer. Mycket hög toxicitet återfinns endast hos lakvatten K i testen mot *Ceriodaphnia*. Vidare framgår att sänkt pH i testen mot grönalger (*Rhaphidocelis*) minskar toxiciteten till måttlig för båda lakvattnen.

En jämförelse av de beräknade halterna ammoniumkväve vid lakvattnens EC<sub>50</sub>-nivå och organismernas känslighet mot ammoniumkväve enligt tabell 12.22 indikerar att ammoniumkväve och klorid i vissa fall svarar för en stor del av effekterna i testerna. Eventuell toxicitet, orsakad av andra komponenter i lakvattnet, skulle därigenom döljas. En uppskattning av hur stor del av toxiciteten som beror på ammoniumkväve och klorid skulle teoretiskt kunna göras genom att subtrahera toxicitetsvärdena för ammoniumkväve och klorid från respektive lakvattens totala toxicitet. Återstoden skulle då representera bidrag från andra toxiska komponenter i lakvattnet. Härvid är det viktigt att pH har kontrollerats under testerna eftersom förekomstformen av ammoniumkväve har betydelse för toxiciteten. Ammoniak är som regel betydligt mer toxisk mot organismer än ammonium, dess andelen ökar med stigande pH och den förgasas lätt. Det är därför svårt att beräkna andelen ammoniak i testerna vilket torde behövas för uppskattning av det toxiska bidraget. Det skall också framhållas att beräkningen av toxiska bidrag är helt teoretisk och bortser från eventuella samverkande och motverkande faktorer i den komplexa blandning som lakvattnen utgör.

## **Framtida karakteriseringspaket**

### ***Inledande undersökningar***

Karakterisering av lakvatten avseende toxicitet bör föregås av en allmän karakterisering i vilken halten ammoniumkväve och salter i lakvattnet bestäms. Är halterna höga kommer de sannolikt vara utslagsgivande vid flertalet standardtester. För sådana vatten kan Microtox rekommenderas, eftersom testet visat sig väl tolerera de halter som i föreliggande undersökning uppmätts i lakvatten. Eventuell toxicitet hos andra komponenter i lakvattnet skulle härigenom kunna upptäckas. Det bör dock påpekas att även om provet inte ger utslag i Microtoxtestet, kan det vara toxiskt mot andra organismer, varför resultaten måste användas med försiktighet.

### ***Bastestpaket***

För lakvatten, i vilka ammoniumkväve- och salthalt ligger under toxiska nivåer för testorganismerna, kan ett testpaket, innehållande Microtox, grönalger och akuttoxicitetstest med kräftdjur (*Ceriodaphnia* eller *Daphnia*) eventuellt kompletterad med autotoxicitetstest med fisk, användas. En fördel med dessa tester är att de är allmänt använda varför jämförelsematerial från andra eller liknande områden kan finnas.

### ***Komplettering***

Om salthalten i lakvattnen är för hög för sötvattensorganismer, eller om den tänkta recipienten har salt eller bräckt vatten kan paketet kompletteras eller delvis ersättas med tester mot rödalgen *Ceramium* och kräftdjuret *Nitocra*.

Lakvattnet som ska ledas till markområden kan med fördel testas mot marklevande organismer som växter och maskar. Toleransen hos dessa organismer mot ammoniumkväve och klorid har emellertid inte undersökts i projektet. Test av marklevande organismer bör inte ersätta de akvatiska testerna då det finns risk för att lakvattnet förr eller senare når grundvatten, sjöar eller vattendrag.

### ***Behandlade lakvatten***

I projektets studier av toxicitet har endast obehandlade lakvatten testats. Om ammoniumkväve och salt kan avlägsnas är det möjligt att de behandlade lakvattnen inte ger några akuta effekter. I sådana fall fordras ett utvidgat testpaket, som undersöker mer långsiktiga effekter. I ett dylikt system skulle de reproduktionstester som prövats i projektet, *Ceramium* och *Ceriodahnia* reproduktion, kunna utgöra en del liksom reproduktionstester med fisk. Det kan också vara nödvändigt att undersöka andra typer av långsiktiga effekter t ex hormoniella och mutagena effekter.

Mutagenicitetstester (Umu-C-tester) gjordes inom ett angränsande projekt på de lakvatten som ingår i föreliggande undersökning (Kap 12.12). Ingen mutagen effekt kunde konstateras hos något av vattnen, A - L.

## 13. Bedömning av risk för kontaminering i fält

I syfte att bedöma risken för kontaminering av lakvattenprover i fält gjordes analyser av okontaminerat vatten.

### 13.1 Metod

Glasflaskor (borsilikat) maskindiskades, lindades in i folie och upphettades till 400°C i 8 timmar. Teflonlocket maskindiskade och sköljdes med avjoniserat vatten. Flaskorna toppfylldes på laboratorier med vatten som hade behandlats med jonbyte, omvänd osmos samt passerat genom ett kolfilter (Milli-Q vatten). Teflonlocket sattes på och mellan locket och vattenprovet lades ren folie. Foliet runt flaskan behölls fram till provtagningen.

Vid provtagningsplatsen hälldes vattnet över till andra glasflaskor som också hade behandlats enligt ovan. Flaskorna transporterades toppfyllda i kyltransport (4 °C) till laboratoriet. Vid framkomst till laboratoriet hälldes 1/3 av innehållet ut så att endast 2/3 återstod i flaskan. Flaskorna frystes sedan in i liggande position. Upptining av flaskorna skedde över natt liggande i kyl (+4°C). Specifika organiska föreningar och organiska summaparametrar analyserades med samma metoder som använts för lakvatten samt vid samma laboratorium.

### 13.2 Resultat

Resultaten visade att trots den noggranna hanteringen av proverna så förelåg en signifikant kontaminering av två ftalater (dietylfталat och di-isobutylyftalat), en svag kontaminering av fenantren samt en störning av analysen för naftalen som visade att koncentrationen av naftalen var lika med eller mindre än 2,8 µg/l (Tabell 13.1).

### 13.3 Slutsats

Slutsatsen av delstudien var att hantering av prov är av största vikt och att det trots mycket noggrann hantering ändå föreligger risk för kontaminering av proverna.

Tabell 13.1 Resultat från analys av rent vatten som exponerats i fält. Enheten är µg/l.

Parameter	Det. gräns	Lak-vatten	Parameter	Det. gräns	Lak-vatten	Parameter	Det. gräns	Lak-vatten
<i>Organiska summparametrar</i>			<i>Polycykliska kolväten</i>	0,01-0,1		<i>Klorfenoler</i>	0,01-0,1	
EGOM	50	-	Naftalen		<=2,8 S	2-Monoklorfenol		-
EOX	1	-	Acenaftylen		-	3-Monoklorfenol		-
Tot extr alifater	100	-	Acenaften		-	4-Monoklorfenol		-
Opolära alifater	100	-	Fluoren		-	2,6-Diklorfenol		-
Tot extr aromater	200	-	Fenantren		0,03	2,4- + 2,5-Diklorfenol		-
<i>Klorerade alifater</i>	0,1-1		Antracen		-	2,3-Diklorfenol		-
Diklormetan		-	Fluoranten		-	3,4-Diklorfenol		-
1,1-Dikloreten		-	Pyren		-	3,5-Diklorfenol		-
1,2-Dikloreten		-	Bens(a)antracen		-	2,4,6-Triklorfenol		-
t-1,2-Dikloreten		-	Krysen		-	2,3,6-Triklorfenol		-
c-1,2-Dikloreten		-	Bens(b)fluoranten		-	2,3,5-Triklorfenol		-
1,2-Diklorpropan		-	Bens(k)fluoranten		-	2,4,5-Triklorfenol		-
Triklormetan		-	Bens(a)pyren		-	2,3,4-Triklorfenol		-
Tetraklormetan		-	Dibens(ah)antracen		-	3,4,5-Triklorfenol		-
1,1,1-Trikloreten		-	Benso(ghi)perylene		-	2,3,4,5-Tetraklorfenol		-
1,1,2-Trikloreten		-	Indeno(123cd)pyren		-	2,3,4,6-Tetraklorfenol		-
Trikloretan		-	Summa 16 PAH		0,03	2,3,5,6-Tetraklorfenol		-
Tetrakloreten		-				2,3,4,6+2,3,5,6-Tetraklorfenol		-
Trikloretan		-				2,3,5,6-Tetraklorfenol		-
Tetrakloreten		-				2,3,4,6+2,3,5,6-Tetraklorfenol		-
						Pentaklorfenol		-
						Summa klorfenoler	0,22	-

- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.

S = Analysen av naftalen var störd och resultatet angavs som mindre än eller lika med 2,8 µg/l.

Tabell 13.1 Resultat från analys av rent vatten som exponerats i fält. Enheten är µg/l (forts.).

Parameter	Det. gräns	Lak- vatten	Parameter	Det. gräns	Lak- vatten	Parameter	Det. gräns	Lak- vatten
<b>Monocykliska kolväten</b>	0,1-0,2		<b>Klorbensener</b>	0,05-0,4		<b>Fenoxisyror</b>	0,05	
Bensen		-	Monoklorbensen	0,4	-	2,4-D		-
Toluen		-	1,2-Diklorbensen		-	MCPA		-
Etylbensen		-	1,3-Diklorbensen		-	MCPP		-
Summa xylenener		-	1,4-Diklorbensen		-	2,4,5-T		-
<b>Fenol, kresol, alkylfenol</b>	0,1		1,2,3-Triklorbensen		-	2,4-DP		-
Fenol		-	1,2,4-Triklorbensen		-	2,4,5-TP		-
Cresol		-	1,3,5-Triklorbensen		-	MCPB		-
Alkylfenoler		-	1,2,3,4-Tetraklorbensen		-	2,4-DB		-
<b>Ftalater</b>	1		1,2,3,5-Tetraklorbensen		-	<b>Organiskt tenn</b>	0,01	
Dimetylftalat		-	1,2,4,5-Tetraklorbensen		-	Tributyltenn		-
Dietylftalat		2	Pentaklorbensen		-	Dibutyltenn		-
Di-n-propylftalat		-	Hexaklorbensen		-	Dicyklohexyltenn		-
Di-isobutylftalat		2	Summa klorbensener	0,45	-	Difenyltenn		-
Di-n-butylftalat		-				Tricyklohexyltenn		-
Di-pentylftalat		-				Trifenyltenn		-
Butylbensylftalat		-						
Di-(2-etylhexyl)ftalat		-						
Di-cyklohexylftalatftalat		-						

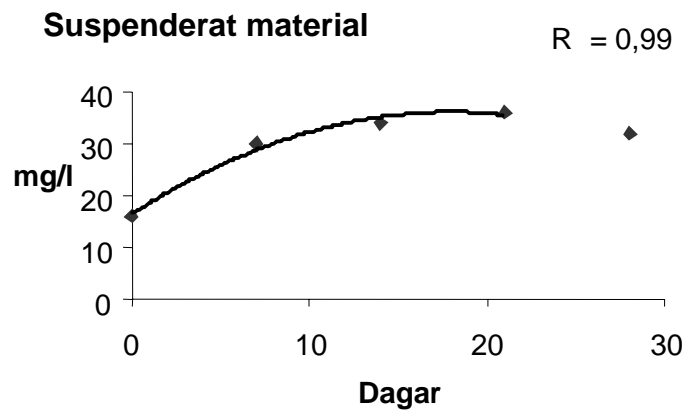
- = Parametern har analyserats och koncentrationen låg under detektionsgränsen.



## 14. Jämförelser mellan förvaringsmetoder

### 14.1 Förvaring i kyl av suspenderat material

Påverkan på mängden suspenderat material studerades vid förvaring i kyl (+ 4 °C) (Ribbenhed 1998). Lakvatten B analyserades på suspenderat material direkt efter provtagning samt var sjunde dag i fyra veckor. Resultaten beskrivs översiktligt i Figur 14.1 samt i detalj i Ribbenhed (1998). De fyra första punkterna interpolerades med ett polynom av andra graden med en korrelationskoefficient ( $R^2$ ) lika med 0,99.



Figur 14.1 Förändring av mängden suspenderat material i lakvatten som förvaras i kyl under fyra veckor.

Vid beräkning av mängden suspenderat material efter 1 dag erhöles 19 mg/l vilket motsvarade ett fel på knappt 20 %. Efter två dygn hade felet ökat till 40 %. Därmed var slutsatsen att suspenderat material bör analyseras direkt och måste analyseras inom 24 h.

### 14.2 Förvaring i frys före analys av allmänna parametrar

Lakvatten B analyserades på BOD, COD och TOC direkt och efter frysning (Ribbenhed 1998). Förändringarna var mindre än 10 % och därmed bedömdes resultaten visa att dessa parametrar ej påverkades av frysningen. Även pH och konduktivitet bestämdes före och efter frysning av lakvatten B. Ej heller dessa parametrar påverkades av frysningen. Förändringen var mindre än 5 %.

### 14.3 Jämförelse mellan förvaring i kyl och i frys

Analysresultat efter förvaring av lakvatten i kyl (4 °C) och i frys (-18 °C) under olika perioder jämfördes för två olika lakvattenprover (Tabell 14.1). Kyllda prover förvarades under 2 dygn, under 1 vecka (Lakvatten 1) och under tre veckor (Lakvatten 2).

Tabell 14.1 Jämförelse mellan analysresultat för allmänt karakteriserande parametrar och organiska föreningar vid förvaring i kyla (4 °C) och i frys (-18 °C). De kyllda proverna har förvarats i 2 dygn, 1 vecka och i tre veckor. Relativ standardavvikelse har beräknats för de kyllda proverna jämfört med de frysta.

Parameter	Enhet	Det. gräns	Lakvatten 1			Lakvatten 2		Rel st.av. %		
			Kylt 2d	Kylt 1v	Fryst	Kylt 3v	Fryst	2d	1v	3v
<i>Allmänt karakteriserande</i>										
pH						7,6	7,6			0
Konduktivitet	mS/m	1				1287	1258			1
TOC	mg/l	1				820	810			1
DOC	mg/l	1				780	800			1
DOC/TOC	%					95	99			2
<i>Monocykliska kolväten</i>										
Bensen	µg/l	0,1-0,2	0,22	-	0,23	1,3	0,7	2	*	30
Toluen			1,0	-	0,71	1,4	0,8	17	*	27
Etylbensen			2,2	-	1,6	1,7	1,2	16	*	17
summa xylener p-, m-, o-			7,7	2,6	5,46	14,0	5,1	17	36	47
m-, + p- xylener			6,7	1,8	4,7			18	45	
o-xylen			1,0	0,75	0,76			14	1	
Summa aromater			11	2,6	8,0	18,0	7,8	16	52	40
isopropylbensen			0,20	-	0,15			14	*	
n propylbensen			0,31	-	0,13			41	*	
1,3,5-trimetylbenzen			0,30	0,23	0,22			15	2	
1,2,4-trimetylbenzen			0,88	0,17	0,72			10	62	
p.isopropyl toluen			0,35	0,25	0,27			13	4	
<i>Polycykliska kolväten</i>										
Naftalen	µg/l	0,01-2	0,12	-	-	0,69	0,97	*	*	17
Acenaften					-	1,20	1,30			4
Fluoren					-	2,20	2,50			6
Fenantren					-	2,80	2,70			2
Antracen					-	0,30	0,30			0
Fluoranten					-	0,89	0,87			1
Pyren					-	0,51	0,50			1
Bens(a)antracen					-	0,08	0,07			7
Bens(k)fluoranten					-	0,02	0,01			33

- = Föreningen har analyserats men förelåg i koncentrationer under detektionsgränsen.

\* = Relativ standardavvikelse kunde ej beräknas eftersom någon koncentration var lägre än detektionsgränsen.

Tabell 14.1 Jämförelse mellan analysresultat för allmänt karakteriserande parametrar och organiska föreningar vid förvaring i kyla (4 °C) och i fryns (-18 °C). De kylda proverna har förvarats i 2 dygn, 1 vecka och i tre veckor. Relativ standardavvikelse har beräknats för de kylda proverna jämfört med de frysta (forts.).

Parameter	Enhet	Det. gräns	Lakvatten 1			Lakvatten 2		Rel st.av. %		
			Kylt 2d	Kylt 1v	Fryst	Kylt 3v	Fryst	2d	1v	3v
Bens(a)pyren					-	0,06	0,04			20
Benso(ghi)perylene					-	0,03	0,09			50
Indeno(123cd)pyren					-	0,03	0,03			0
Summa 16 PAH					-	8,80	9,40			3
<b>Ftalater</b>	µg/l	1								
Di-isobutylftalat						0	1			*
Di-n-butylftalat						3	4			14
Di-(2-etylhexyl)ftalat			13	3	1	27	24	86	50	6
<b>Klorbensener</b>	µg/l	0,05-0,4								
1,2-Diklorbensener						0,08	0,09			6
1,3-Diklorbensener						0,05	0,05			0
1,4-Diklorbensener			0,19	0,19	0,14	0,09	0,14	15	15	22
Summa klorbensener						0,22	0,28			12
<b>Klorfenoler</b>	µg/l	0,01-0,1								
2,4- + 2,5-Diklorfenol			0	0,07	0	0,02	0,20	*	*	82
2,3-Diklorfenol			0	0,05	0			*	*	
3,4-Diklorfenol			0	0,06	0	-	0,12	*	*	*
3,5-Diklorfenol						0,05	0,15			50
2,4,6-Triklorfenol			0,02	0,02	0,02	-	0,05	0	0	*
2,4,5-Triklorfenol						-	0,03			*
3,4,5-Triklorfenol						-	0,01			*
2,3,5,6-Tetraklorfenol			0,02		0,02			0		
2,3,4,6- + 2,3,5,6-Tetraklorfenol				0,03						
Pentaklorfenol						0,07	0,98			87
Summa klorfenoler				0,23		0,14	1,54			83
<b>Fenoxisyror</b>	µg/l	0,05								
MCPA			0	0,07	0,09	0,30	0,34	*	13	6
MCPP			0,15	0,29	0,33	1,70	1,40	38	6	10
2,4-DP			0	0,31	0,36			*	7	
<b>Alkoholer och lösningsmedel</b>										
Metanol		0,5				0,90	1,0			5
t-Butanol		0,1				0,40	0,20			33

- = Föreningen har analyserats men förelåg i koncentrationer under detektionsgränsen.

\* = Relativ standardavvikelse kunde ej beräknas eftersom någon koncentration var lägre än detektionsgränsen.

Bedömning av resultaten utgår från att förändringar som är större än 20 % antas vara signifikanta. Generellt visade resultaten inga signifikanta skillnader vid kylning och frysning av allmänt karakteriserande parametrar (pH, konduktivitet, TOC, DOC och

kvoten DOC/TOC). Resultaten visade generellt på signifikanta förluster av organiska föreningar vid förvaring i kyl under längre tid än två dygn. Det föreligger dessutom signifikanta förluster av monoaromatiska föreningar, naftalen och diklorbensen vid frysning av prover.

#### 14.4 Jämförelse mellan frysning i glas och frysning i Teflon

Infrysning av lakvattenprov i glasflaskor inkluderar att 1/3 av provet hålls av före frysningen (i syfte att förhindra att glaset spricker) och därmed att flaskan innehåller luft under tiden som provet tinas (normalt under ett dygn i kyl). Därför gjordes en jämförelse mellan infrysning i glas och infrysning i Teflon (Tabell 14.2). Teflonflaskor spricker inte vid frysning och därmed behöver lakvattenprov ej hållas av. Däremot utgör Teflon ett mer poröst material än glas vilket kan innebära en risk för förlust av flyktiga föreningar vid förvaring i Teflon. Nackdelen med teflonflaskor är vidare att de ej kan upphettas till 400 °C för rengöring och att de är dyra. Studien gjordes för två olika lakvatten (Lakvatten 1 och 2).

Tabell 14.2 Jämförelse mellan analysresultat för allmän karakteriserande parametrar och organiska föreningar vid frysning i glasflaskor och i Teflonflaskor. Relativ standardavvikelse har beräknats för jämförelse.

Parametrar	Enhet	Det. gräns	Lakvatten 1			Lakvatten 2		
			Glas	Teflon	Rel st.av.%	Glas	Teflon	Rel st.av.%
<i>Allmän karakteriserande</i>								
Suspenderat material GF/A	mg/l	1				10	9,2	4
pH						7,6	7,6	0
Konduktivitet	mS/m	1				1258	1288	1
TOC	mg/l	1				810	830	1
DOC	mg/l	1				800	780	1
DOC/TOC	%					99	94	2
<i>Monocykliska kolväten</i>								
Bensen	µg/l	0,1-0,2	0,23	0,18	12	0,7	0,5	17
Toluen			0,71	0,54	14	0,8	0,5	23
Etylbensen			1,6	1,2	14	1,2	0,6	33
Summa xylener p-, m-, o-			5,5	4,1	14	5,1	2,7	31
m-, + p- Xylener			4,7	3,5	15			
o-Xylen			0,76	0,58	13			
Summa aromater			8,0	6,0	14	7,8	4,3	29
Isopropylbensen			0,15	0,11	15			
n Propylbensen			0,13	0,10	13			
1,3,5-Trimetylbensen			0,22	0,17	13			
1,2,4-Trimetylbensen			0,72	0,56	13			
p Isopropyl toluen			0,27	0,35	13			

- = Föreningen har analyserats men förelåg i koncentrationer under detektionsgränsen.

\* = Relativ standardavvikelse kan ej beräknas eftersom någon koncentration var lägre än detektionsgränsen.

Tabell 14.2 Jämförelse mellan analysresultat för allmän karakteriserande parametrar och organiska föreningar vid frysning i glasflaskor och i Teflonflaskor. Relativ standardavvikelse har beräknats för jämförelse (forts).

Parametrar	Enhet	Det. gräns	Lakvatten 1			Lakvatten 2		
			Glas	Teflon	Rel st.av.%	Glas	Teflon	Rel st.av.%
<b>Polycykliska kolväten</b>	µg/l	0,01-2						
Naftalen						0,97	0,71	15
Acenaften						1,3	0,85	21
Fluoren						2,5	2,0	11
Fenantren						2,7	2,0	15
Antracen						0,30	0,20	20
Fluoranten						0,87	0,64	15
Pyren						0,50	0,41	10
Bens(a)antracen						0,07	0,05	17
Bens(k)fluoranten						0,01	-	*
Bens(a)pyren						0,04	-	*
Benso(ghi)perylen						0,09	-	*
Indeno(123cd)pyren						0,03	-	*
Summa 16 PAH						9,4	6,9	15
<b>Ftalater</b>	µg/l	1						
Di-isobutylftalat						1	2	33
Di-n-butylftalat						4	7	27
Di-(2-etylhexyl)ftalat						24	32	14
<b>Klorbensener</b>	µg/l	0,05-0,4						
1,2-Diklorbensener						0,09	-	*
1,3-Diklorbensener						0,05	-	*
1,4-Diklorbensener			0,14	0,10	17	0,14	-	*
<b>Klorfenoler</b>	µg/l	0,01-0,1						
2,4- + 2,5-Diklorfenol						0,20	0,14	18
3,4-Diklorfenol						0,12	0,33	47
3,5-Diklorfenol						0,15	0,17	6
2,4,6-Triklorfenol						0,05	0,04	11
2,4,5-Triklorfenol						0,03	0,01	50
3,4,5-Triklorfenol						0,01	-	*
Pentaklorfenol						0,98	0,69	17
Summa klorfenoler						1,54	1,38	5
<b>Fenoxisyror</b>	µg/l	0,05						
MCPA						0,34	-	*
MCPP						1,40	2,90	35
<b>Alkoholer och lösningsmedel</b>								
Metanol		0,5				1,00	3,90	59
t-Butanol		0,1				0,20	0,10	33

- = Föreningen har analyserats men förelåg i koncentrationer under detektionsgränsen.

\* = Relativ standardavvikelse kan ej beräknas eftersom någon koncentration var lägre än detektionsgränsen.

Bedömning av resultaten utgår från att förändringar som är större än 20 % antas vara signifikanta. Generellt visade resultaten inga signifikanta skillnader vid frysning i glas och Teflon av allmänt karakteriserande parametrar (suspenderat material, pH, konduktivitet, TOC, DOC och kvoten DOC/TOC). Resultaten indikerade förluster av monocykliska kolväten vid frysning i Teflon i jämförelse med frysning i glas. Eventuellt

förelåg även svaga förluster av PAH, klorbensener och klorfenoler vid infrysning i Teflon. Ftalater visade istället förhöjda koncentrationer vid infrysning i Teflon vilket kan antas bero på kontaminering från Teflonflaskorna. Därmed bedöms Teflon som mindre lämpligt för provtagning och förvaring av organiska ämnen.

## 14.5 Jämförelse mellan förvaring i kyl och konservering med natriumazid

En studie har utförts för jämförelse mellan förvaring av obehandlat lakvatten och förvaring av lakvatten som var konserverat med 0,2 vikts-% natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) (Tabell 14.3). De obehandlade och de konserverade proverna förvarades i kyl (4 °C) under 2 dygn och under en vecka. Lakvatten från två olika upplag studerades (Lakvatten 1 och 2).

Tabell 14.3 Sammanställning av resultat från förvaring av obehandlat lakvatten och lakvatten konserverat med natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) under olika tidsperioder; 2 dygn och en vecka. Två olika lakvatten jämförs (Lakvatten 1 och 2) och den relativa standardavvikelsen (Rel. st.av.) har beräknats.

Parameter	Enhet	Det. gräns	Lakvatten 1			Lakvatten 1			Lakvatten 2		
			Kylt 2d	$\text{NaN}_3$ +kylt 2d	Rel. st. av, %	Kylt 1 v	$\text{NaN}_3$ +kylt 1 v	Rel. st. av, %	Kylt 1 v	$\text{NaN}_3$ +kylt 1 v	Rel. st. av, %
<b>Monocykliska kolväten</b>											
Bensen	µg/l	0,1-0,2	0,22	0,23	2	-	0,39	*	-	0,3	
Toluen			1,0	1,0	0	-	1,2	*	-	0,9	
Etylbensen			2,2	2,4	4	-	2,5	*	0,3	2	74
Summa xylener p-, m-, o-			7,7	7,9	1	2,6	8,4	53	0,5	7,3	87
m-, + p- Xylener			6,7	6,8	1	1,8	7,2	60			
o-xylen			1,0	1,1	5	0,75	1,2	23			
Summa aromater			11	12	2	2,6	12	66	0,8	10	85
Isopropylbensen			0,20	0,21	2	-	0,23	*			
n Propylbensen			0,31	0,35	6	-	0,20	*			
1,3,5-Trimetylbensen			0,30	0,30	0	0,23	0,33	18			
1,2,4-Trimetylbensen			0,88	0,93	3	0,17	1,10	73			
p Isopropyl toluen			0,35	0,36	1	0,25	0,38	21			
<b>Polycykliska kolväten</b>											
Naftalen	µg/l	0,01-2	0,12	0,13	4	-	0,13	*	-	0,06	*
<b>Ftalater</b>											
Di-(2-etylhexyl)ftalat	µg/l	1							3	-	*
<b>Klorbensener</b>											
1,4-Diklorbensen	µg/l	0,05-0,4	0,19	0,19	0,0	0,19	0,20	2,6			
<b>Klorfenoler</b>											
2,4- + 2,5-Diklorfenol	µg/l	0,01-0,1							0,07	0,09	13
2,3-Diklorfenol									0,05	0,06	9
3,4-Diklorfenol									0,06	0,06	0
2,4,6-Triklorfenol									0,02	0,02	0
2,3,4,6+2,3,5,6- Tetraklorfenol									0,03	0,01	50
Summa klorfenoler									0,23	0,22	2

- = Föreningen har analyserats men förelåg i koncentrationer under detektionsgränsen.

\* = Relativ standardavvikelse kan ej beräknas eftersom någon koncentration var lägre än detektionsgränsen.

Bedömning av resultaten utgår från att förändringar som är större än 20 % antas vara signifikanta.

Förvaring under två dygn visade inga signifikanta skillnader mellan förvaring av obehandlade prover och prover med natriumazid. Dock fanns indikationer på förluster av monocykliska kolväten och naftalen.

Förvaring under en vecka utan natriumazid visade signifikanta förluster av monocykliska kolväten och indikerade förluster av naftalen, diklorbensen och tetraklorfenol.

Resultaten indikerade därmed att natriumazid kunde användas för konservering av proverna. Dock fanns ett resultat för en ftalat som indikerade förluster vid förvaring med natriumazid under en vecka i förhållande till obehandlade prov.

## 14.6 Jämförelse mellan alla studerade metoder

Jämförelse mellan alla studerade metoder kan göras för monocykliska kolväten, naftalen och diklorbensen (Tabell 14.4).

Tabell 14.4 Sammanställning av resultat från analys av Lakvatten 1 efter förvaring med olika metoder: Förvaring i glas i kyla under 2 dygn av obehandlade prov och prov behandlade med natriumazid, förvaring i glas i kyla under 1 vecka av obehandlade prov och prov behandlade med natriumazid  $\text{NaN}_3$ , frysning i glasflaska samt frysning i Teflonflaska.

Parameter	Enhet	Det gräns	Kylt glas, 2d	Kylt glas+ $\text{NaN}_3$ , 2d	Kylt glas, 1v	Kylt glas+ $\text{NaN}_3$ , 1v	Fryst glas	Fryst Teflon
<b>Monocykliska kolväten</b>								
Bensen	$\mu\text{g/l}$	0,1-0,2	0,22	0,23	-	0,39	0,23	0,18
Toluen			1,0	1,0	-	1,2	0,71	0,54
Etylbensen			2,2	2,4	-	2,5	1,6	1,2
Summa xylener p-,m-, o-			7,7	7,9	2,6	8,4	5,5	4,1
m-, + p- xylener			6,7	6,8	1,8	7,2	4,7	3,5
o-xylen			1,0	1,1	0,75	1,2	0,76	0,58
Summa aromater			11	12	2,6	12	8,0	6,0
Isopropylbensen			0,20	0,21	-	0,23	0,15	0,11
n Propylbensen			0,31	0,35	-	0,20	0,13	0,10
1,3,5-Trimetylbensen			0,30	0,30	0,23	0,33	0,22	0,17
1,2,4-Trimetylbensen			0,88	0,93	0,17	1,10	0,72	0,56
p Isopropyl toluen			0,35	0,36	0,25	0,38	0,27	0,35
<b>Polycykliska kolväten</b>								
Naftalen	$\mu\text{g/l}$	0,1	0,12	0,13	-	0,13	-	-
<b>Klorbensener</b>								
1,4-Diklorbensen		0,05	0,19	0,19	0,19	0,20	0,14	0,10

- = Föreningen har analyserats men förelåg i koncentrationer under detektionsgränsen.

Vid jämförelse av alla studerade behandlingsmetoder för monocykliska kolväten, naftalen och diklorbensen visade det sej att konservering med natriumazid och förvaring

under 2 dygn eller 1 vecka gav de hösta koncentrationerna. Obehandlat prov som förvarats i kyla under 2 dygn gav små förluster medan obehandlat prov som förvarats i kyla under 1 vecka gav signifikanta förluster. Även frysning i glas gav betydande förluster. Dessa var dock mindre än förvaring av obehandlat prov en vecka. Frysning i Teflon gav generellt större förluster än frysning i glas.

## 14.7 Slutsatser

Resultaten visade att olika typer av förvaring av vattenprover före analys signifikant påverkar analysresultaten. I föreliggande studie var variationer på 50 – 100 % inte ovanliga och variationer på 1000 % förekom. Därmed bör analysresultat av specifika organiska föreningar tills vidare bedömas som approximativa.

Följande slutsatser kunde dras:

- Suspenderat material bör analyseras direkt och måste analyseras inom 24 h.
- BOD, COD, TOC pH och konduktivitet påverkades ej av frysning, vare sig infrysningen skedde i glas eller i Teflon.
- Resultaten visade små förluster av monocykliska kolväten och naftalen vid förvaring i kyl under två dagar. Förvaring i kyl en vecka gav signifikanta förluster av monocykliska kolväten och indikerade förluster av naftalen, diklorbensen och tetraklorfenol.
- Frysning gav signifikanta förluster av monoaromatiska föreningar, naftalen och diklorbensen. Frysning i glas gav dock lägra förluster än förvaring av obehandlat prov i kyl en vecka. Förluster av monocykliska kolväten var större vid frysning i Teflon än vid frysning i glas. Eventuellt förelåg även svaga förluster av PAH, klorbensener och klorfenoler vid infrysning i Teflon i förhållande till frysning i glas.
- Ftalater visade istället förhöjda koncentrationer vid infrysning i Teflon vilket kan antas bero på kontaminering från Teflonflaskorna.
- Vid jämförelse mellan alla studerade behandlingsmetoder gav konservering med natriumazid och förvaring under 2 dygn eller 1 vecka de hösta koncentrationerna för monocykliska kolväten, naftalen och diklorbensen. Dock fanns dock ett resultat för en ftalat som indikerade förluster vid förvaring med natriumazid under en vecka i förhållande till obehandlade prov.

Därmed rekommenderas konservering med natriumazid och förvaring i kyla i maximalt en vecka för lakvattenprov före analys av organiska föreningar. Även förvaring i kyla av obehandlade prov under maximalt 2 dygn ger förluster som kan anses vara försumbara. Förvaringskärlet bör utgöras av glas och inte av Teflon.



## 15. Jämförelser mellan analyslabb

I syfte att jämföra resultat från analyser som utförts vid olika laboratorier lämnades identiska lakvattenprover till två olika ackrediterade laboratorier för analys. Laboratorierna var SGAB Analytica och VVL. Resultaten presenteras i Tabell 15.1.

Tabell 15.1 Jämförelse mellan analysresultat av specifika organiska föreningar som analyserats vid två olika laboratorier. Analyserna har skett efter två olika slags förvaringsmetoder, frysning i glasflaskor samt konservering med natriumazid före förvaring i kyl under en vecka. Enheten är  $\mu\text{g/l}$ . Relativ standardavvikelse har beräknats för de två analysvaren.

Organisk förening	Frysning i glas		Rel. st. av. %	NaN <sub>3</sub> samt kyl 1v.		Rel. st. av. %
	SGAB Analytica	VVL		SGAB Analytica	VVL	
<i>Monocykliska kolväten</i>						
Bensen	0,30	0,23	13	0,30	0,39	13
Toluen	0,80	0,71	6	0,90	1,2	14
Etylbensen	1,7	1,6	3	2,0	2,5	11
Summa xylener	6,8	5,5	11	7,3	8,4	7
Summa aromater	9,6	8,0	9	10	12	11
<i>Polycykliska kolväten</i>						
Naftalen				0,06	0,13	37
<i>Klorbensener</i>						
Monoklorbensen	-	-				
1,2-Diklorbensen	0,05	-				
1,3-Diklorbensen	-	-				
1,4-Diklorbensen	0,26	0,14	30			

Jämförelsen av resultaten grundas på att en relativ standardavvikelse större än 20 % anses vara signifikant. Därmed visade resultaten att båda laboratorierna angav analysresultat av fyra monocykliska kolväten efter två olika förvaringsmetoder utan signifikanta skillnader. För diklorbensen och naftalen skilde resultaten 30 respektive 37 % vilket är en signifikant skillnad vilket indikerar att analysvaren kan skilja sej mellan olika laboratorier vid dessa låga koncentrationsnivåer.

### 15.1 Slutsats

Slutsatsen var därmed att de båda laboratorierna redovisade analysresultat utan signifikanta skillnader med några undantag.

## 16. Jämförelse mellan analysresultat och avfallsslag

En sammanställning av avfallsslag som deponerats på de studerade avfallsupplagen gjordes i syfte att bedöma om det var möjligt att härleda samband mellan lakvattnens karaktär och avfallsslag (Tabell 16.1).

Tabell 16.1 Beskrivning av avfallet i de provtagna avfallsupplagen (eller delar av upplagen). Andel avfallsslag anges i vikts-%. Dessutom anges upplagens ålder och storlek.

Deponi	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
<u>Avfallsslag</u>											
Hushåll	0,3	15	x		30	57	x	x	x		20
Industri och bygg	17									x	
Industri		30	x	30	40	9	x	x			50
Bygg		20	x	40			x	x			
Aska och slagg	66 <sup>1)</sup>	25	x <sup>2)</sup>	5		9 <sup>1)</sup>	x	x	65	100	10
Slam	7	10	x	5	15	16	x	x	15		20 <sup>4)</sup>
Schakt och rivning	8 <sup>3)</sup>			10 <sup>3)</sup>	15	9	x	20-30 <sup>3)</sup>			
Kalk				10				x			
Övrigt	2					1			x		
Brännbart										8	
Obrännbart										4	
Handel, grov, sediment, latrin			x				x	x			
<u>Ålder (år)</u>	0-26	0-20	0-20	20	5-12	0-23	0-40	0-45	0-23		0-22
<u>Storlek</u>											
Ytarea (ha)	28	20			14	9,1	16	50	22		
Höjd (m)					20	16	20	15-30	1m		

x) Beräkningar på fördelning av avfallet föreligger ej.

<sup>1)</sup> Enbart aska

<sup>2)</sup> Enbart slagg

<sup>3)</sup> Enbart schaktmassa

<sup>4)</sup> Fiberslam och industrislam

### 16.1 Resultat och diskussion

Upplag J innehöll endast aska och slagg och upplag A och I innehöll 65 % aska och slagg. Resultaten indikerade att aska och slagg i upplagen gav förhöjda värden av konduktivitet (Tabell 3.1), mängd suspenderat material (Tabell 4.2), glödgningsrest (Tabell 4.2), salinitet och kloridhalt (tabell 7.2) samt lägre värden av TOC, DOC (tabell 5.2), vätekarbonathalt (Tabell 7.2) och lägst andel av definierad salinitet. Resultaten indikerade vidare att lakvatten från upplag med stor andel aska och slagg hade förhöjd temperatur (Tabell 3.1).

Upplag D innehöll 10 % kalk och lakvatten därifrån hade högst pH (Tabell 3.1). Därmed fanns indikationer på att pH i lakvattnet hade förhöjts vid deponering av kalk.

I övrigt var det svårt att se några samband. (För övriga kemiska analyserna se Tabellerna 6.3, 8.4, 9.1, 10.2 och 11.2, och för toxiska resultat se Tabellerna 12.8, 12.13, 12.15, 12.16, 12.17, 12.18, 12.19, 12.20 och 12.22.)

## 17. Jämförelse mellan analysresultat och nederbörd

Lakvattnets sammansättningen kan förväntas bero på den rådande väderleken på platsen, till exempel kan nederbördsmängden före och under provtagningen påverka lakvattnets sammansättning. I Tabell 17.2 presenteras nederbördssituationen före och under provtagningar i föreliggande studie.

Tabell 17.1 Nederbörd i mm före och under provtagningar. Uppgifterna är hämtade från SMHI.

<b>Avfallsupplag</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>	<b>J</b>	<b>K</b>
Provtagningsdatum	961031	971022	961105	961009	961126	961218	971023	971027	971028	971103	971027
Sammanlagd nederbörd under: juni, juli och augusti	145	144	89	206	275	194	124	114	279	171	261
Veckan före provtagningen	12	8,6	32	6,1	28	24	7,5	15	7,6	-	16
Provtagningsdagen	3,2	2,4	4,8	-	-	0,5	-	-	-	-	-

- = Ingen registrerad nederbörd

### 17.1 Resultat och diskussion

För upplag C var nederbörden störst veckan före provtagning och på provtagningsdagen. För upplag D, G, I och J var nederbörden lägst under veckan före provtagning. För upplag C var nederbörden lägst under tre månader före provtagningen. Det var inte möjligt att se några samband mellan nederbörd och analysresultat i föreliggande studie.

## 18. Jämförelse mellan provtagningar på samma plats vid två tillfällen

Upplag C provtogs vid två tillfällen, dels i november 1996 och dels i september 1998. Provtagningsmetoderna, provhanteringen och analyserande laboratorium var desamma. Proverna förvarades frysta i glas före analys. Resultaten presenteras i Tabell 18.1

### 18.1 Resultat

Analysresultaten presenteras i Tabell 18.1.

Tabell 18.1 Resultat från analys av organiska föreningar i lakvatten från två olika provtagningar vid avfallsupplag C. Enheten är µg/l. Dessutom anges den relativa standardavvikelsen i % mellan de två provtagningarna.

Parameter	Nov. 1996	Sept. 1998	Rel.st. av., %	Parameter	Nov. 1996	Sept. 1998	Rel.st. av., %
<i>Klorerade kolväten -12 st</i>	-	-		<i>Klorbensener</i>			
<i>Monocykliska kolväten</i>				Monoklorbensen	-	-	
Bensen	1,2	0,70	26	1,2-Diklorbensen	0,16	0,09	28
Toluen	0,90	0,80	6	1,3-Diklorbensen	-	0,05	*
Etylbensen	1,7	1,2	17	1,4-Diklorbensen	0,17	0,14	10
Xylen	6,4	5,1	11	1,2,3-Triklorbensen	-	-	
Summa aromater	10	7,8	12	1,2,4-Triklorbensen	-	-	
<i>Polycykliska kolväten</i>				1,3,5-Triklorbensen	-	-	
Naftalen	-	0,97	*	1,2,3,4-Tetraklorbensen	-	-	
Acenaftilen	-	-		1,2,3,5-Tetraklorbensen	-	-	
Acenaften	-	1,3	*	1,2,4,5-Tetraklorbensen	-	-	
Fluoren	-	2,5	*	Pentaklorbensen	-	-	
Fenantren	-	2,7	*	Hexaklorbensen	-	-	
Antracen	-	0,30	*	Summa klorbensener	0,33	0,28	8
Fluoranten	-	0,87	*	<i>Klorfenoler</i>			
Pyren	-	0,50	*	2-Monoklorfenol	-	-	
Bens(a)antracen	-	0,07	*	3-Monoklorfenol	-	-	
Krysen	-	-		4-Monoklorfenol	-	-	

- = Föreningen har analyserats men förelåg i koncentrationer under detektionsgränsen.

\* = Relativ standardavvikelse kan ej beräknas eftersom någon koncentration var lägre än detektionsgränsen.

Tabell 18.1 Resultat från analys av organiska föreningar i lakvatten från två olika provtagningar vid avfallsupplag C. Enheten är µg/l. Dessutom anges den relativa standardavvikelsen i % mellan de två provtagningarna (forts.)

Parameter	Nov. 1996	Sept. 1998	Rel.st. av., %	Parameter	Nov. 1996	Sept. 1998	Rel.st. av., %
<i>Polycykliska kolväten</i> (forts.)				<i>Klorfenoler</i> (forts.)			
Krysen	-	-		4-Monoklorfenol	-	-	
Bens(b)fluoranten	-	-		2,6-Diklorfenol	-	-	
Bens(k)fluoranten	-	0,01	*	2,4- + 2,5-Diklorfenol	0,17	0,20	8
Bens(a)pyren	-	0,04	*	2,3-Diklorfenol	-	-	
Dibens(ah)antracen	-	-		3,4-Diklorfenol	-	0,12	*
Benso(ghi)perylene	-	0,09	*	3,5-Diklorfenol	-	0,15	*
Indeno(123cd)pyren	-	0,03	*	2,4,6-Triklorfenol	-	0,05	*
Summa 16 PAH	-	9,4	*	2,3,6-Triklorfenol	-	-	
<i>Ftalater</i>				2,3,5-Triklorfenol	-	-	
Dimetylfthalat	-	-		2,4,5-Triklorfenol	-	0,03	*
Dietylfthalat	5,0	-	*	2,3,4-Triklorfenol	-	-	
Di-n-propylfthalat	-	-		3,4,5-Triklorfenol	-	0,01	*
Di-isobutylfthalat	-	1,0	*	2,3,4,5-Tetraklorfenol	-	-	
Di-n-butylfthalat	-	4,0	*	2,3,4,6-Tetraklorfenol	-	-	
Di-pentylfthalat	-	-		2,3,5,6-Tetraklorfenol	-	-	
Butylbensylfthalat	-	-		Pentaklorfenol	-	0,98	*
Di-(2-etylhexyl)fthalat	-	24	*	Summa klorfenoler	0,32	1,5	66
Di-cyklohexylfthalat	-	-		<i>Fenoxisyror</i>			
				MCPA	-	0,34	*
				MCPP	0,88	1,4	23
				2,4-DP	0,91	-	*

- = Föreningen har analyserats men förelåg i koncentrationer under detektionsgränsen.

\* = Relativ standardavvikelse kan ej beräknas eftersom någon koncentration var lägre än detektionsgränsen.

Resultaten visade att antalet föreningar som förelåg i koncentrationer över detektionsgränsen var större vid provtagningen i september 1998. För de 8 föreningar som förekom vid båda provtagningstillfällena förelåg 3 i signifikant skilda koncentrationer (relativ standardavvikelse > 20 %). Dessa var bensen, 1,2-diklorbensen och MCPP.

## 18.2 Slutsats

Organiska föreningar kan skilja signifikant i koncentration vid provtagningar från samma plats med två års mellanrum.

## 19. Jämförelse mellan obehandlat lakvatten och lakvatten behandlat med SBR teknik

Ett lakvatten har karakteriserats före och efter behandling med SBR (Sequence Batch Reactor) teknik. Lakvatten K utgör obehandlat vatten och lakvatten L är behandlat. Provtagningen skedde vid samma tillfälle och med samma metoder. Utomhustemperaturen var 0 °C.

### 19.1 Resultat

Analysresultaten presenteras i Tabell 19.1.

Tabell 19.1 Sammanställning av resultaten från analys av lakvatten före och efter behandling med SBR teknik. Lakvatten K utgör obehandlat vatten och lakvatten L är behandlat. Dessutom presenteras den relativa standardavvikelsen mellan de båda proven, angivet i %.

Parameter	Enhet	K	L	Rel.st.	Parameter	Enhet	K	L	Rel.st.
			Behandlat	av. %				Behandlat	av. %
<i>Allmän karakterisering</i>					<i>Organiska summaparametrar</i>				
pH	-	7,7	8,3	4	EOX	mg/l	0,030	0,007	62
Konduktivitet	mS/m	900	430	35	<i>Metaller och andra grundämnen</i>				
Temp vatten	°C	13	7	30		mg/l			
Suspenderat material	mg/l	68	40	26	Ca		21	34	24
Glödgningsrest	mg/l	37	8,0	64	Fe		8,2	0,5	89
Glöd. rest / Susp.		54	20	46	K		110	120	4
COD (Cr)	mg O <sub>2</sub> /l	1 200	550	37	Mg		39	39	0
TOC	mg/l	440	210	35	Na		290	300	2
DOC (0,45 µm)	mg/l	430	190	39	S		25	15	25
POC	mg/l	2,0	1,5	14		µg/l			
DOC/TOC	%	98	90	4	Al		170	89	31
POC/TOC	%	0,5	1	33	As		1,3	1,5	7
Salinitet	‰	5,2	2,2	41	Ba		110	20	69
Klorid (Cl <sup>-</sup> )	mg/l	550	540	1	Cd		0,42	0,19	38
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/l	190	120	23	Co		10	6,6	20
Fluorid (F <sup>-</sup> )	mg/l	12	11	4	Cr		38	23	25
Vätekarbonat (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg/l	5100	1500	55	Cu		80	22	57
Andel identifierat av saliniteten	%	110	99	5	Hg		0,0203	-	*
N-Ammonium (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/l	870	19	96	Mn		2400	160	88
N-Kjeldahl	mg/l	860	42	91	Ni		34	32	3
N-Nitrit+nitrat (N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg/l	2,0	14	75	Pb		3,2	2,5	12
N-Totalt (N-KJ+N-NO <sub>23</sub> )	mg/l	860	56	88	Zn		22	13	26
N-Ammonium / N-Totalt	%	100	34	49					
P-Fosfat (P-PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/l	2,0	0,74	46					
P-Totalt	mg/l	2,2	1,1	33					

- = Föreningen har analyserats men förelåg i koncentrationer under detektionsgränsen.

\* = Relativ standardavvikelse kan ej beräknas eftersom någon koncentration var lägre än detektionsgränsen.

## 19.2 Diskussion av resultat

Bedömningen av resultaten utgår ifrån att en förändring av lakvattnen har skett om den relativa standardavvikelsen överstiger 20 %. Följande parametrar reducerades efter behandling av lakvattnet: Konduktivitet, lakvattnets temperatur, mängd suspenderat material, glödningsrest, COD, TOC, DOC, salinitet, koncentrationen av sulfat, vätekarbonat, ammonium, totalkväve, fosfat, totalfosfor, EOX, kalcium (Ca), järn (Fe), svavel (S), aluminium (Al), barium (Ba), kadmium (Cd), kobolt (Co), krom (Cr), koppar (Cu), mangan (Mn) och zink (Zn).

Även kvicksilver (Hg) har reducerats och kunde ej detekteras efter behandling. Mängden av nitrit och nitrat (mätt som summan av dessa båda) ökade.

## 20. Möjlighet att avlägsna ammoniak före bestämning av toxicitet

Ammoniak är akut toxiskt mot många organismer. Därmed kommer höga ammoniakhalter i lakvatten att försvåra en bedömning av förekomst och effekt av andra toxiska substanser i lakvattnet. Därför gjordes i föreliggande studie en genomgång av möjligheterna att avlägsna ammoniumkväve i lakvattnet före toxicitetstester. Ett nödvändigt krav på metoden var att andra parametrar inte förändrades på ett okontrollerat sätt.

### 20.1 Metod

De teoretiskt möjliga metoder som bedömdes var avdrivning och jonbyte.

*Avdrivning* av ammoniak från provet föregås av pH justering till höga pH-värden (alkalinisering). Detta görs för att öka andelen ammoniak i förhållande till andelen ammonium. Effekten är temperaturberoende och bör ske vid olika temperaturer. Därefter sker en avdrivning med kväve under 24 timmar. Bedömningen gjordes att pH justering i kombination med temperaturförändringar och avdrivning med kväve i 24 timmar kunde förväntas att avsevärt förändra ett stort antal parametrar i provet. Metoden provades därför inte experimentellt.

Före *jonbyte* justeras vattnet till ett lågt pH för att öka andelen ammonium i förhållande till ammoniak. Jonbytet sker här med en oorganisk jonbytarmassa i form av zeoliter eftersom zeoliter har dokumenterat god upptagningsförmåga för ammonium. Vid jonbytet kommer vatten i kontakt med jonbytarmassan. Massan är laddad med joner som har lägre affinitet till jonbytarmassan än de joner som ska separeras. Därför kommer jonerna som ska separeras att adsorberas medan de joner som var adsorberade sätts fri.

Jonbyte med zeoliter provades experimentellt på två lakvatten C och F. För separation av ammonium användes en kolonn fylld med zeolit (2l jonbytarmassa per mol  $\text{NH}_4^+$ ). Ammonium byttes mot natrium. Innan separationen justerades pH-värdet i provvattnet till 5,5 med svavelsyra för att höja kvoten  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  då bara ammonium avlägsnas med hjälp av jonbyte. Efter jonbytesbehandlingen analyserades vattnet på ammoniumhalten. Dessutom testades vattnet med avseende på Microtox och på *Ceriodaphnia*. Ammoniumhalten analyserades fotometriskt (kyvett-test LCK 303, Dr. Lange). Lakvattnet testades före och efter jonbyte med avseende på Microtox och *Ceriodaphnia*.

## 20.2 Resultat och diskussion

Resultaten visade att halten av ammonium var lägre än 2 mg/l efter jonbytet. Resultaten visade vidare att toxiciteten hade *ökat* efter jonbytet för båda testorganismerna. En möjlig orsak till detta var att pH justerades med svavelsyra.

## 20.3 Slutsats

Slutsatsen var att det var möjligt att avlägsna ammonium från lakvatten med hjälp av jonbyte. Dock påverkades vattnet under proceduren på ett sådant sätt att toxiciteten inte sjönk och därmed bedömdes den föreliggande projekt använda metoden inte som lämplig.

# 21. Filtrering

Den mest accepterade metoden att operationellt avskilja löst material bygger på att ett helt vatten prov får passera genom ett 0,45  $\mu\text{m}$  membranfilter. I syfte att bedöma lämpligheten av att inkludera filtrerade prov i karakteriseringsprogrammet provades filtrering i fält.

## 21.1 Metod

Lakvatten från fem avfallsupplag filtrerades i fält genom 0,45  $\mu\text{m}$  filter. Från ett av upplagen filtrerades även ett lakvatten som hade genomgått behandling med SBR-teknik. Dessutom filtrerades avjoniserat vatten i fält. Vid samma tillfälle provtogs också ofiltrerade lakvattenprover för jämförelse. Filtrerade och ofiltrerade vatten analyserades med avseende på metaller.

### Provtagningsutrustning

LD-polyetenflaskor för lakvattenproverna syradiskades. Filtreringsutrustningen bestod av en steril engångsspruta som monteras på en filterhållare. Tre olika slag filter testa-



des; syradiskade filter från SGAB Analytica i engångshållare, filter från Scheicher & Schuell i engångshållare, samt Millipore engångsfilter som monterades i filterhållare.

### **Provtagning och provhantering**

Prov för analys av ofiltrerat lakvatten fylldes direkt i flaskorna och SUPRAPUR salpetersyra tillsattes för konservering till pH=1 eller lägre. Prover för analys av filtrerat lakvatten filtrerades i fält och efter filtrering tillsattes syra för konservering. Alla provtagningskärl toppfylldes och förslöts genast. Provtagaren bar plasthandskar för att förhindra kontaminering av proverna. Proverna transporterades till laboratoriet i kyltransport och förvarades frysta före analys. Upptining av de frysta proverna för analyser gjordes i kyl (+ 8°C).

### **Analys**

Efter provtagning får proverna stå minst 16 timmar med konserverande salpetersyra. 18 av metallerna har analyserats hos SGAB Analytica (Tabell 21.1). Före analys har proverna uppslutits. Uppslutning görs med fördel om provet innehåller organiskt material i syfte att frigöra den del av metallfraktionen som bedöms kunna vara biologiskt tillgänglig från det organiska materialet. Uppslutningen måste anpassas efter vilka metaller man är intresserad av. Proverna i föreliggande projekt uppslötts genom att de behandlades med salpetersyra i mikrovågsugn. Analysen hos SGAB har skett enligt deras paket V3b vilket innebär analys med ICP-AES (plasma-emissionsspektrometri) och ICP-MS (plasma-masspektrometri). Proverna har också analyserats på IVL.

Tabell 21.1 Sammanställning av analyserade metaller och andra grundämnen samt analysmetodens detektionsgräns.

	Det. gräns, µg/l		Det. gräns, µg/l
Aluminium (Al)	18	Silver (Ag)	0,0100
Arsenik (As)	1	Bismut (Bi)	0,0025
Barium (Ba)	1	Gallium (Ga)	0,0250
Kalcium (Ca)	200	Germanium (Ge)	0,0250
Kadmium (Cd)	0,05	Indium (In)	0,0100
Kobolt (Co)	0,2	Litium (Li)	1,00
Krom (Cr)	0,9	Platina (Pt)	0,0025
Koppar (Cu)	1	Palladium (Pd)	0,0050
Järn (Fe)	10	Rhodium (Rh)	0,0050
Kvicksilver (Hg)	0,002	Rubidium (Rb)	0,0200
Mangan (Mn)	0,9	Antimon (Sb)	0,0100
Kalium (K)	500	Selen (Se)	1,00
Magnesium (Mg)	80	Tellur (Te)	0,0100
Natrium (Na)	120	Tallium (Tl)	0,0010
Nickel (Ni)	0,6		
Bly (Pb)	0,6		
Zink (Zn)	4		
Svavel (S)	160		

## 21.2 Diskussion av resultat

Filtreringen i fält gav resultat som var mycket svårtolkade eftersom ett flertal av de analyserade metallerna visade högre totalkoncentration i det filtrerade lakvattnet än i det ofiltrerade. Resultatet från filtreringen i fält visar därmed att felkällor och risk för kontaminering i fält är stor. Därför bör eventuella filtreringar utföras på laboratoriet.

## 21.3 Slutsats

Utifrån resultaten från föreliggande studie dras slutsatsen att storleken på felkällor vid filtrering av lakvatten i fält är så stora att de skymmer mängden bortfiltrerad metall. Utifrån resultaten görs bedömningen att filtrering av lakvatten inte kan rekommenderas vid karakterisering enligt föreliggande projekt. Detta stämmer dessutom väl överens med tidigare publicerade resultat och rekommendationer. Tidigare publicerade resultat från filtrering i fält och på laboratorium indikerar att ett antal faktorer kan orsaka signifikanta variationer i koncentration av "lösta" element t ex diametern på filterytan, filtertillverkare, volym vattenprov och mängd suspenderat material i provet (Horowitz et al. 1996). Analytiskt kvantifierade koncentrationer av "lösta" element i filtrat som erhållits genom filtrering av vattenprov genom filtermembran med samma porstorlek därför inte

alltid är jämförbara. Därmed verkade inte en enkel filtrering genom 0,45 µm filter kunna representera en acceptabel metod för en operationell avskiljning av lösta element enligt Horowitz et al. Mer avancerade metoder för avskiljning ligger utanför föreliggande karakteriseringspaket.

## 22. Fraktionering med avseende på partikelstorlek

Fraktionering av lakvatten med avseende på partikelstorlek presenteras i detalj i Ribbenhed (1998) och i Ribbenhed et al. (1998).

### 22.1 Metod

Fraktionering med avseende på partikelstorlek har utförts på ett lakvatten (B). Provtagning utfördes vid två tillfällen ur samma lakvattenbrunn. Provtagningen utfördes enligt ovan beskriven metod för summaparametrar, metaller och toxicitet.

Fraktionering genomfördes genom avskiljning med filter som hade följande porstorlekar: 1,2 µm, 0,45µm, 100 000 Da, 10 000 Da, 1000 Da och 500 Da. Filtrering med 1,2 µm och 0,45µm filter utfördes med Büchnertratt och de övriga filtreringarna med Amiconceller. Amiconcellerna påfördes ett tryck av 350 kPa. Filtraten analyserades på konduktivitet, pH, BOD, COD, TOC, bly (Pb), krom (Cr), koppar (Cu), natrium (Na) och Microtox.

### 22.2 Resultat

För fullständig redovisning av resultaten hänvisas till Ribbenhed (1998). Resultaten visade att pH och konduktivitet inte nämnvärt påverkades av filtreringarna. Den största reduktionen av BOD skedde mellan ofiltrerat och 1,2 µm filtraten. BOD reducerades då med 54 %. COD reducerades mest efter filtrering genom 1000 Da (54 % återstod) och efter 500 Da (35 % återstod av det ursprungliga provet). TOD reducerades mest efter filtrering genom 1000 Da (59 %) och efter 500 Da (27 % återstod av det ursprungliga provet). Vidare visade resultaten att koppar reducerades till 20 % av den ursprungliga mängden efter filtrering genom 0,45 µm filter. För övriga metaller fanns inga signifikanta skillnader i filtraten före och efter filtrering genom 0,45 µm filter. För Microtox förekom ingen signifikant skillnad efter filtrering genom 0,45 µm filter.

## 22.3 Slutsats

Studien visade att för att kunna filtrera bort delar av det organiska materialet i det studerade lakvattnet krävdes filter med porstorlek 1000 Da eller mindre. Jämförelser med andra studier visade att detta gäller generellt för lakvatten. En stor del av lättnedbrytbart organiskt material (mätt som BOD) kunde filtreras bort med 1,2 µm filter i föreliggande studie.

Vid filtrering genom 0,45 µm erhöles en reduktion av koppar i filtratet men ingen signifikant reduktion av bly, krom eller natrium. För att kunna filtrera bort metaller från lakvattnen krävdes alltså filter med mindre porstorlek än 0,45 µm.

Vidare påverkades inte Microtox av filtrering genom 0,45 µm. Därmed utgjordes den toxiska fraktionen i det studerade lakvattnet av fraktioner som var mindre än 0,45 µm.

## 23. Fraktionering med avseende på toxicitet

Svenson et al. (1996) har utvecklat en metod med vilken ett förorenat vatten delas upp i olika fraktioner med olika egenskaper. I Svensons arbeten kallas fraktioneringen för ”primärkaraktisering”. Efter uppdelningen testas de olika fraktionernas toxicitet. Därmed erhålls information om vilken eller vilka fraktioner som är toxiska. I föreliggande studie har två lakvatten (A och E) använts för fraktionering med efterföljande test av toxicitet.

### 23.1 Provtagning och provhantering

Lakvattenproverna togs i 2,5 liters glasflaskor, som maskindiskats och sköljts med avjoniserat vatten. Flaskorna lindades därefter med aluminiumfolie över öppningen och upphettades till 400 °C i 12 timmar. Efter provtagning transporterades proven till laboratoriet i kylväskor och förvarades frysta före analys.

### 23.2 Fraktionering

Fraktioneringen har utförts enligt Svenson et al. (1996). Lakvattnen delades upp i 18 olika fraktioner som behandlades med olika metoder. Fraktionerna undersöktes sedan med avseende på toxicitet före och efter behandling. Lakvatten A och E undersöktes med test mot grönalgen *Raphidocelis subcapitata* enligt MINALG-metoden och lakvatten E undersöktes dessutom med Microtoxtest. Vid den första fraktioneringsstudien som gjordes på lakvatten A användes både glas och plastmaterial. Vid tolkning av resultaten bedömdes plasten vara en möjlig felkälla och vid nästa fraktioneringsstudie av lakvatten E användes därför endast glasmaterial.

De 18 olika behandlingsmetoderna var:

*pH:* pH justeras till 3 med saltsyra, till 11 med natriumhydroxid och till 7,3. Efter 15 minuter justeras pH till pH 7,3 (prov för Microtox test) eller 8,0 (prov för algtest).

*Katjonbyte:* Provet får passera en katjonbytare vilken utgörs av en kolonn packad med PRS-silika. Färdiga kolonner köptes och tvättades med syra, natriumhydroxid och sedan med destillerat vatten till neutralt pH, innan provet tillsattes. pH justeras till 7,3 eller 8,0 före toxicitetstestning.

*Anjonbyte:* Provet får passera en anjonbytare, vilket utgörs av en kolonn packad med SAX-silika. pH justeras till 7,3 eller 8,0.

*Kemisk reduktion:* Reduktion av kemiskt oxiderade föreningar erhöles genom tillsats av natriumtiosulfat (1 mg/ml). Efter 15 min justeras pH till 7,3 eller 8,0.

*Avdrivning av flyktiga föreningar:* Flyktiga föreningar drevs av från lakvattnet genom att bubbla provet med kvävgas i 25 minuter vid 20 °C. Tre delvolymmer av lakvattnet bubblades med kvävgas vid tre olika pH värden, 3,0, 7,3 och 11. pH justeras därefter till 7,3 eller 8,0.

*Obehandlat:* Tre delvolymmer av det ursprungliga lakvattnet justeras till olika pH inom ett smalt intervall, 7,2, 8,2 och 8,8 för vatten som undersöktes med alger, samt 7,09, 7,35 och 7,70 för vatten som undersöktes med Microtox. Sedan testades varje fraktion med avseende på toxicitet. Parallellt testas kontroller som är justerade till samma pH.

*Filtrering:* Tre delvolymmer justerades till pH 3, 7,3 och 11 och filtrerades sedan genom ett membran med porstorleken 0,8 µm. pH justeras därefter till 7,3 eller 8,0.

*Adsorption av hydrofoba föreningar.* Hydrofoba organiska föreningar reduceras i lakvattnet genom att delvolymmer får passera C-18 silika kolonner. Färdigköpta kolonner aktiverades med metanol och tvättades med destillerat vatten. Tre delvolymmer av lakvattnet justerades till pH 3, 7,3 och 11 och fick passera genom kolonnerna. pH justerades till 7,3 eller 8,0 före toxicitetstestet.

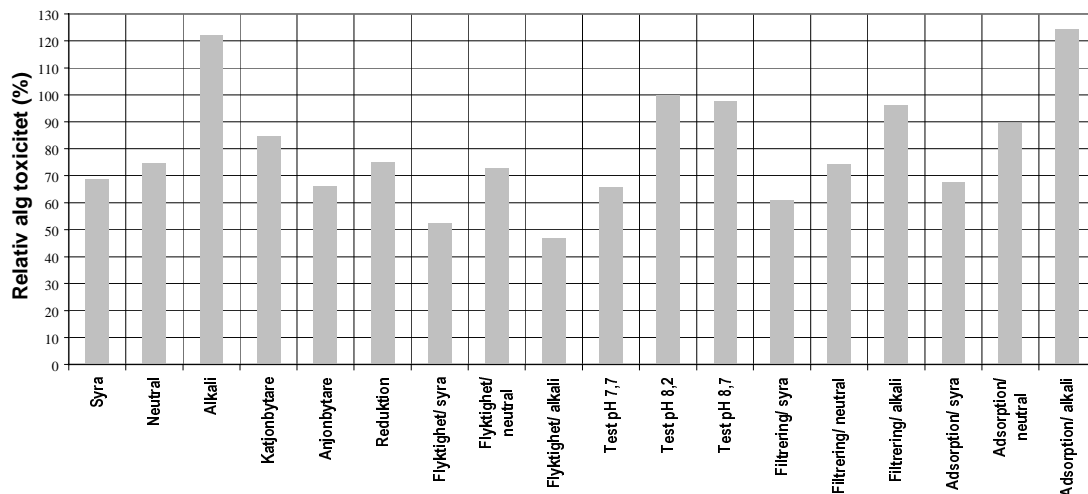
När lakvattnet var uppdelat i 18 olika behandlingar skickades det till Thalassa laboratorium för toxicitetstestning med MINALG. Lakvatten A skickades fryst och lakvatten E skickades omgående (ofryst) för omedelbar testning. Lakvatten E testades dessutom omgående med Microtox.

## 23.3 Resultat från lakvatten A

### Toxicitetstest med avseende på grönalg - MINALG-metoden

Från de inledande toxicitetstesterna med grönalgen *R. subcapitata*, erhöles följande data: EC<sub>10</sub> vid 2,2 % inblandning och EC<sub>50</sub> vid 18,8 % inblandning. Det beräknade EC<sub>20</sub> värdet blev 10,0 % eller 10,3 omräknat till toxiska enheter (TU-20).

Resultaten från MINALG-testerna för de 18 olika behandlingarna visade genomgående att toxiciteten hade avtagit jämfört med toxiciteten i den inledande testningen av lakvattnet (komplett test enligt ISO), cirka 73 % hade gått förlorad mellan detta inledande test och testet i serien av förbehandlade prover. Jämförelse görs med test vid optimalt pH. Med utgångspunkt i jämförelsen med startvärdet låg alla förbehandlade prov mellan 20-35 % lägre än den förväntade effekten av ett obehandlat startprov. Om istället test av prov vid optimalt pH normaliseras och sätts till 100 % erhålls mönstret i figur 23.1.



Figur 23.1 Resultat av toxicitetstest i MINALG-test på prov från lakvatten A efter olika behandlingar.

*pH*: Förvaring i alkalisk miljö gav en något högre effekt än kontrollen, medan förvaring i sur och neutral miljö minskade toxiciteten. Detta borde kunna observeras i alla prov som utgår från startprov och som ungefär lika lång tid förvarats vid dessa betingelser.

*Katjonfunktion*: En något minskad effekt på toxiciteten, troligen av samma orsak som observerats vid test av stabilitet i neutral miljö

*Anjonfunktion*: Minskad effekt på toxiciteten, troligen av samma orsak som observerats vid test av stabilitet i neutral miljö.

*Tiosulfat-reduktion*: Minskad effekt på toxiciteten, troligen samma orsak som observerats vid test av stabilitet i neutral miljö.

*Obehandlat*: Test vid optimalt pH har använts som referens, =100 %. Vid något förhöjt pH var den toxiska effekten lika med den vid optimalt pH. Vid något sänkt pH var den toxiska effekten påtagligt mindre.

*Filtrering, adsorption* och även *urgasning* vid tre olika pH-betingelser visade ett regelbundet mönster med avtagande toxisk effekt med avtagande pH. Endast *urgasning* i alkali avvek med något lägre toxicitet jämfört med test vid förvaring i olika pH.

*Adsorption*: Obetydlig inverkan av behandling med C18-substituerad kiselgel med avseende på toxicitet tyder på hydrofila egenskaper hos ämnen med effekt i algtest i detta prov.

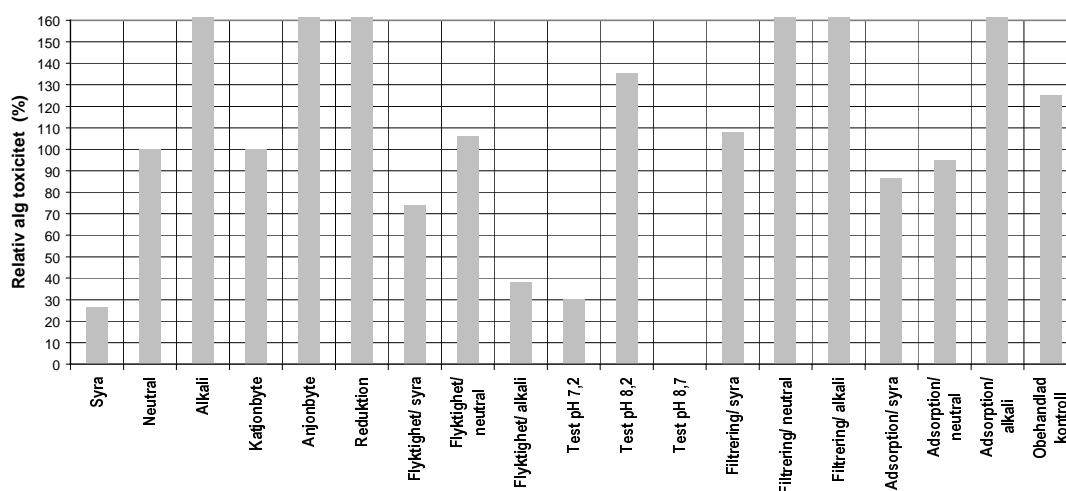
En orsak till den relativt komplexa tolkningen kan vara närvaron av flera bidragsgivare till effekten på algtoxicitet. Dessa bidragsgivare kan sinsemellan ha olika kemiska och fysikaliska egenskaper.

## 23.4 Resultat från lakvatten E

### Toxicitet med avseende på grönalg- MINALG

Innan effekten av de olika fraktioneringarna undersöktes uppmättes toxiciteten på hela provvattnet och följande toxicitetsdata erhöles: EC<sub>20</sub> vid 3,3 % inblandning och EC<sub>50</sub> vid 8,5 % inblandning. Tidigare uppmätta värden vid de inledande toxicitetstesterna var 3,7 % respektive 5,7 % (komplett test enligt ISO). Toxiciteten har avklingat obetydligt vid hanteringen av provet jämfört med vad som var fallet vid undersökningen av lakvatten A.

I figur 23.2 redovisas resultatet av test med MINALG-metoden.



Figur 23.2 Resultat av toxicitetstest i MINALG-test på prov från lakvatten E efter olika behandlingar.

Resultaten av toxiciteten i MINALG-test för de 18 olika behandlingarna visade genomgående att tolkningen av resultaten är komplicerad, bland annat beroende på att toxiciteten vid vissa behandlingar ökade. Resultaten har beräknats genom att  $EC_{20}$  har omformats till TU-20 (Toxic Unit beräknat från  $EC_{20}$ ) genom invertering. Sedan har relativ toxicitet beräknats med obehandlat prov som bas.

*pH*: Behandling i sur miljö ledde till minskning av provets toxicitet medan förvaring i alkalisk miljö ledde till ökad toxicitet. I neutral miljö var toxiciteten oförändrad.

*Katjonfunktion*: Oförändrad toxisk effekt.

*Anjonfunktion*: Starkt förhöjd toxisk effekt. Tolkningen är dock oklar, då alternativa sätt att beräkna toxiciteten ej visade förhöjd effekt.

*Tiosulfat-reduktion*: Behandling med tiosulfat ledde till en höjning av provets toxicitet. Iakttagelserna är osäkra då ett alternativt sätt att beräkna effekten istället visade minskning.

Resultaten antyder att provets toxiska ämnen är *lättflyktiga* särskilt i alkalisk miljö.

Test vid varierande *pH* antyder att toxiciteten är *pH* beroende och att toxiciteten är lägre vid lägre *pH*.

*Filtrering* i sur miljö påverkade ej toxiciteten, vid högre *pH* ökade filtreringen toxiciteten.

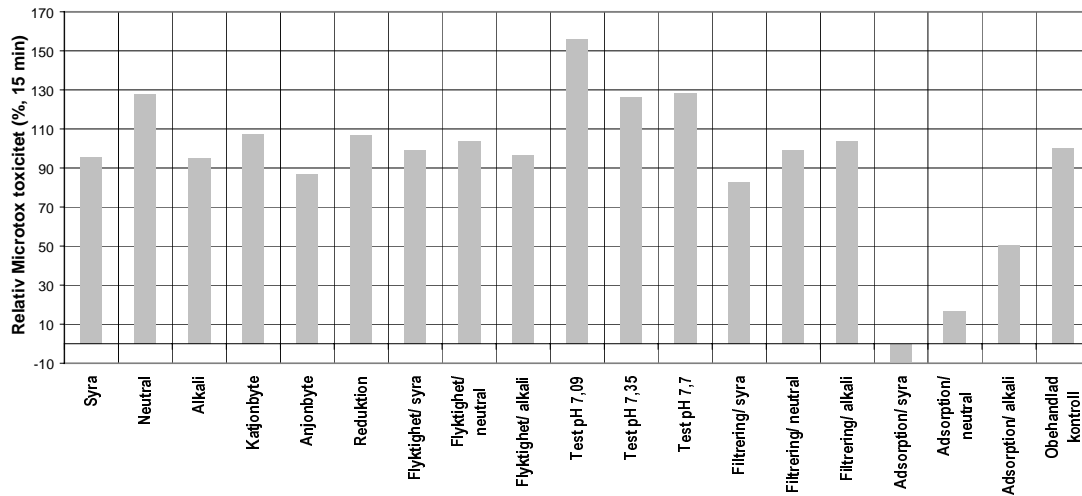
*Adsorption*: I sur och neutral miljö förblev toxiciteten opåverkad av behandling med adsorption. I alkalisk miljö ökade toxiciteten vid behandlingen.

Sammantaget finns flera indikationer på att ammoniak skulle kunna bidra till en större del av provets toxicitet i MINALG-test.

### **Toxicitet i Microtox-test**

Inverkan av de 18 olika behandlingarna studerades även med avseende på toxicitet i Microtox-test. Lakvatten E testades i Microtox-test i anslutning till provtagningen. Toxiciteten uppmättes till  $EC_{20}$  vid 13 % lakvatteninblandning och  $EC_{50}$  vid 43 % inblandning. Testet upprepades omedelbart före fraktioneringarna och toxiciteten uppgick då till  $EC_{20} = 21$  % respektive  $EC_{50} = 53$  %. Den lilla minskningen i toxicitet betyder att någon större förändring inte har skett med provet under förvaringen. Relativ ljusreduktion i Microtox-test (15 min exponering) har beräknats med obehandlat prov som bas. I figur 23.3 redovisas resultaten.





Figur 23.3 Resultat av Microtox-test från lakvatten E efter olika behandlingar.

Resultaten av Microtox-test efter 18 olika behandlingar visade genomgående att:

Alla förbehandlade prov utom adsorption till C18 gav en toxisk effekter på  $100 \pm 20\%$  av det obehandlade provets toxicitet. Adsorption till C18 var uppenbar och starkare i sur miljö än i neutral och alkalisk. Resultaten visar att lipofila egenskaper är de mest karakteristiska för de toxiska ämnen som dominerar effekterna i Microtox-testet. Skillnaden i lipofila egenskaper skiljer test med grönalga från test med Microtox på samma prov. Olika ämnen i lakvatten E utövar toxiska effekter på de båda organismerna.

## 23.5 Slutsatser

Resultaten från fraktioneringen visade att det fanns indikationer på att ammonium förekom i för alger toxiska koncentrationer. Vidare visade resultaten att lipofila egenskaper kännetecknade lakvatten som var toxiska i Microtox-test.

Slutsatserna var också att toxiciteten var komplex och orsakades av flera olika typer av föreningar och att tolkningar av resultat från MINALG-test var mer komplicerade än tolkningar av resultat från Microtox-test.

## 24. Multivariat data analys (MVA)

I föreliggande projekt används multivariat analys (MVA) inom två olika områden. Dels för generella karakteriseringar av lakvatten med PCA och dels för att beräkna samband med PLS (PCA och PLS beskrivs nedan). Hypotesen var att PLS skulle kunna användas dels för beräkning av koncentrationen av specifika organiska föreningar i lakvatten

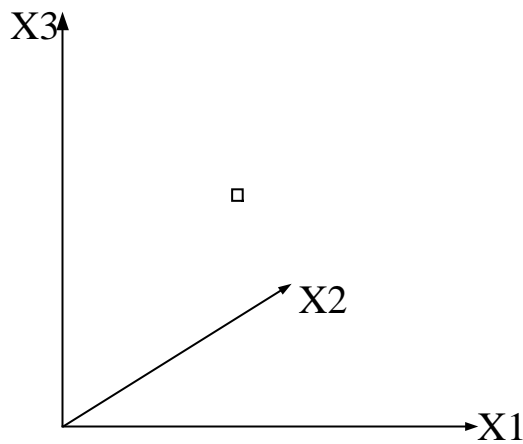
och dels för beräkning av lakvattens toxicitet. Arbetet har utförts i två delstudier som presenteras mer utförligt i Öman och Wennberg (1997) samt Ribbenhed (1998).

## 24.1 Generell beskrivning av MVA

MVA är en statistisk metod som är lämplig för hantering av stora datamängder. När in- och utdata består av flera olika variabler, blir sambanden svåra att uttyda. Med multivariata metoder kan den intressanta informationen extraheras. Metoderna innebär att stora mängder numeriska data i tabellform komprimeras och presenteras i grafisk form. Datamaterialet kan hanteras med MVA på två olika sätt beroende på vad man vill veta. Dels kan datamaterialet behandlas med metodiken PCA ("Principal Component Analysis" dvs principal komponent analys) och dels kan materialet behandlas med metodiken PLS ("Partial Least Square" dvs partiell minsta kvadrat metod).

## 24.2 Principal Component Analysis (PCA)

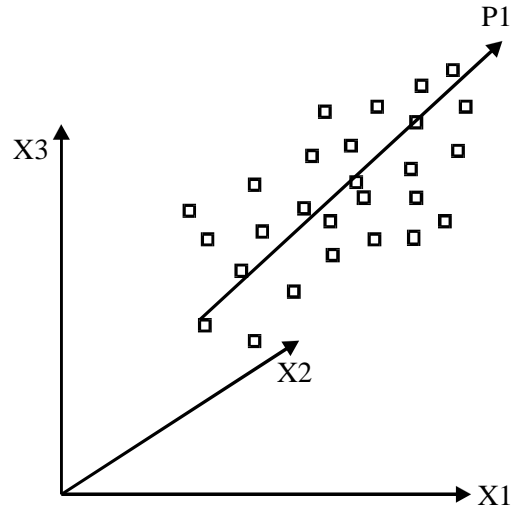
Syftet med PCA är till exempel att generera information om hur olika karakteriseringsparametrar varierar i förhållande till varandra. X-data utgörs till exempel av parametrar som karakteriserar lakvattnet (såsom pH, TOC och metallkoncentration) och därmed får de tre parametrarna  $X_1$ ,  $X_2$ , och  $X_3$  olika värden. Lakvattnets karaktär kan då beskrivas som en punkt i en tredimensionell rymd med koordinaterna  $X_1$ ,  $X_2$ , och  $X_3$ . En grafisk beskrivning av metoden presenteras i figur 24.1



Figur 24.1 Tredimensionell rymd med koordinaterna  $X_1$ ,  $X_2$  och  $X_3$ .

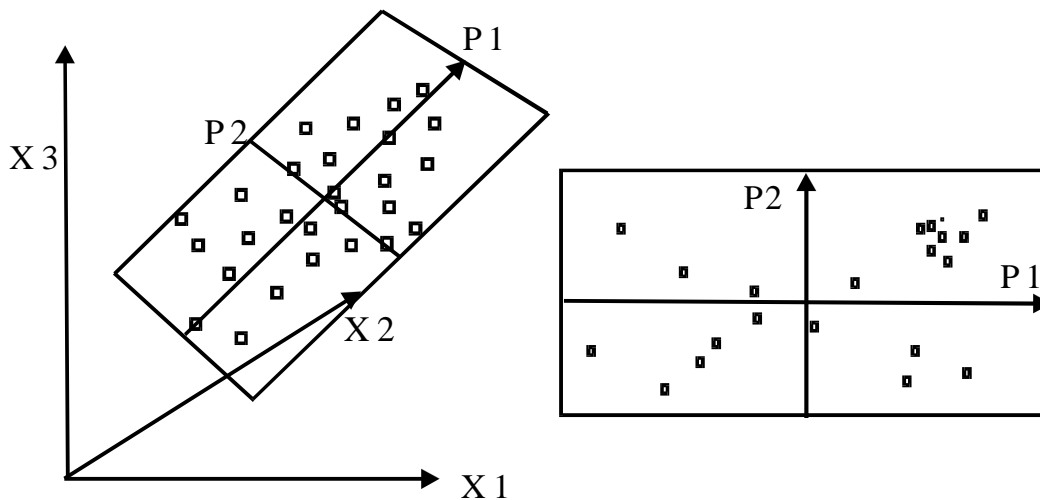
Flera parametrar som karakteriserar lakvattnet bildar en punktsvärm i den tre dimensionella rymden. Om någon av de tre parametrarna samvarierar med varandra kommer punktsvärmens variation inte att vara slumpmässig utan få en viss/vissa riktningar. Den

största variationsriktningen kan beskrivas med en vektor som anpassas med minsta kvadrat metoden (Figur 24.2).



Figur 24.2 En vektor anpassad till punktsvärmen.

Därefter beräknas ytterligare en vektor, vinkelrät mot den första, som beskriver den näst största variationsriktningen. Vektorerna beskriver tillsammans ett plan i rymden så att summan av kvadraten på avståndet från punkterna till planet blir så liten som möjligt (Figur 24.3).



Figur 24.3 Principalkomponenter som bildar ett plan i rymden.

De två uträknade vektorerna (principalkomponenterna) bestämmer lutningen på ett plan i rymden. Resultatet är att dimensionerna reducerats från tre till två, och på samma sätt kan en mångdimensionell rymd reduceras till två dimensioner. Genom att projicera de olika observationerna i planet kan variationerna sammanställas, baserat på information från samtliga parametrar (kallas "score" projektion). På samma sätt kan parametrarna

projiceras ned på planet, vilket genererar information om hur samtliga karakteriseringsparametrar varierat i förhållande till varandra (kallas "loadings").

### **Partial least-squares (PLS)**

Syftet med PLS-modellering är att finna ett matematiskt samband mellan  $X$ - och  $Y$ -data, i sammanhang där datamängden omfattar flera olika variabler. Modellen kalibreras mot en uppsättning kända värden på  $X$ - och  $Y$ -data, och kan därefter användas till att prediktera (förutsäga)  $Y$  då  $X$  är känt.

Principen för PLS är att beräkna ett plan i  $Y$ -rymden på samma sätt som för PCA (kapitel 24.1.1). Därefter beräknas planet i  $X$ -rymden så att det förklarar så stor varians i  $X$ -rymden som möjligt samtidigt som det korrelerar till planet i  $Y$ -rymden så bra som möjligt.

*Objekten* i föreliggande projekt utgörs av de enskilda lakvattenproverna (vilka samtidigt i föreliggande studie representerar de enskilda avfallsupplagen).

*Variablerna.*  $X$ -variablerna utgörs av parametrarna som karakteriserar lakvattnen och  $Y$ -variablerna utgör resultaten från olika toxicitetstester. (I det andra delprojektet utgörs  $X$ -variablerna av de organiska ämnenas karaktär och  $Y$ -variablerna av emissionerna).

*Principalkomponenterna* beskriver den ursprungliga  $X$ -matrisen men är till skillnad från de ursprungliga variablerna helt ortogonala, dvs oberoende. Fördelen med principalkomponenterna är att man kraftigt reducerar antalet variabler, dessutom ger oberoende variabler en stabilare modell.

*Komponenterna* avser i detta sammanhang  $Y$ -matrisens motsvarighet till principalkomponenter.

För att kunna jämföra olika storheter med olika varians så skalas samtliga variabler till variansen 1. På så sätt kan man jämföra variabler som mäts med olika enheter. Vid modelleringen förutsätts att data för varje variabel är normalfördelade. Om detta kriterium inte är uppfyllt kan man genom en matematisk transformering av variablerna, till exempel logaritmering, erhålla den nödvändiga normalfördelningen. Toxicitetsdata är till exempel sällan normalfördelade.

Slutligen tas ett samband fram mellan  $X$ - och  $Y$ -data. Om modellen baseras på fler principalkomponenter och komponenter än vad som motiveras av variationen i data, riskerar man att bygga in brus i modellen. För att undvika brus är det vanligt att man korsvaliderar data. På så sätt testas de olika komponenternas signifikans genom att skatta komponenternas prediktionsförmåga.

För mer detaljerad information om PLS hänvisas till Geladi och Kowalski (1986).

## Metod

Studien av avfallsupplag inleddes med upprättandet av en konceptuell modell som beskriver sambanden  $Y=f$  [ingående parametrar (x) + tillståndsp parametrar (x) + ämnesparametrar (x)].

Parametrar i den konceptuella modellen kan utgöras av:

*Ingående parametrar:* Ytvatten, grundvatten, nederbörd, snösmältning, väderlek samt typ av avfall.

*Tillståndsp parametrar:* COD, BOD, TOC, koncentrationer av metaller eller organiska föreningar.

*Ämnesparametrar:* Organiska föreningars inneboende egenskaper.

*Utgående parametrar:* Koncentration av organiska föreningar i lakvatten eller lakvatens toxicitet.

## 24.3 Koncentration av organiska föreningar i lakvatten

Data om 9 ämnesparametrar har sammanställts för 36 organiska föreningar (Ribbenhed 1998). Föreningarna representerar följande ämnesgrupper:

- Monocykliska kolväten
- Polyaromater (PAH)
- Klorerade bensener
- Klorerade fenoler
- Ftalater
- Fenoxisyror

Ämnesparametrarna var:

- Fördelningskoefficient mellan oktanol och vatten,  $K_{ow}$
- Henrys lag konstant  $H$  ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ )
- Molvikt ( $\text{g}/\text{mol}$ )
- Löslighet ( $\text{mg}/\text{l}$ )
- Kokpunkt ( $^{\circ}\text{C}$ )
- Syradissociationskonstant,  $\text{pK}_a$
- Mikrobiell nedbrytbarhet
- Abiotisk hydrolys
- Deponerad mängd ( $\text{ton}/\text{år}$ )

17 tillståndsp parametrar sammanställdes för 11 avfallsupplag. Tillståndsp parametrarna var:

- Upplagets höjd (m)
- Upplagets ålder (år)
- Tidpunkt vid vilken upplaget (eller provtagen del av upplaget) var avslutat
- pH
- Koncentrationer i lakvatten av Cl, N-NH<sub>4</sub>, Al, Cd, Cu, Pb, Zn, Fe, Na, S (mg/l)
- Kvoten BOD/COD
- Kvoten DOC/TOC
- Mängd suspenderat material (mg/l)

Utgående parameter var alltså lakvattnens koncentration av de specifika organiska föreningarna.

### **Toxicitet i lakvatten**

Utgående parameter var alltså lakvattnens toxicitet. I studien användes Microtox som mått på toxiciteten.

## **24.4 Resultat**

Studier av PCA visade att:

- Koncentrationer av organiska föreningar i lakvatten varierar oberoende av varandra mellan de olika upplagen.
- Vissa organiska föreningar samvarierade enligt följande:
  - Polyaromaterna (PAH) samvarierade.
  - De klorerade bensenerna och monocykliska kolvätena samvarierade tillsammans.
  - De klorerade fenolerna samvarierade inte.
  - Ftalaterna samvarierade inte.
  - Dibutylftalat var omvänt proportionell mot övriga föreningar dvs. När koncentrationen av dibutylftalat var hög var koncentrationerna av övriga föreningar låga och vice versa.

Studier av PLS visade att:

- Det inte var möjligt att modellera alla upplag i samma model. Det var inte möjligt vare sej med avseende på koncentration av organiska föreningar eller med avseende på toxicitet mätt som Microtox.
- Resultaten indikerade att det var möjligt att modellera varje upplag var för sig.

## 24.5 Slutsats

- Slutsatserna från studien indikerade att det var möjligt att använda MVA för modellering av enskilda avfallsupplag med avseende på koncentrationer av organiska föreningar i avfallsupplag.
- Vidare visade studien att dataunderlaget som samlats in i föreliggande projekt inte räcker för att göra MVA modelleringar för avfallsupplag generellt. Detta skulle eventuellt vara möjligt om ett större dataunderlag förelåg.
- Lämpliga användningsområden för MVA är att modellera koncentrationer av specifika organiska föreningar i lakvatten och lakvattens toxicitet.

## 24.6 Fortsatt forskning

Det vore värdefullt att utvärdera användbarheten av MVA ytterligare en gång när ett större dataunderlag föreligger.

## 25. Diskussion

- Projektet syftade till att identifiera miljöstörande egenskaper hos lakvatten eftersom det främst är med avseende på dessa som man vill karakterisera lakvattnen. I rapporten betonas därmed lakvattnens miljöfarliga egenskaper vilket alltså är ett resultat av projektets inriktning. Författarna har i föreliggande studie inte tagit ställning till om lakvatten är mer eller mindre miljöfarligt än andra utsläpp.
- Endast ett prov har tagits från varje upplag, vilket innebär att variationer av lakvattnets innehåll inte ingår i detta projekt. För till exempel totala belastningsberäkningar av lakvattnet på recipienten bör såväl inomårsvariationen som mellanårsvariationen vara kända.
- Moderna analytiska instrument såsom ICP-AES och ICP-MS är kapabla att analysera ett antal metaller och andra grundämnen ned till koncentrationer kring en eller några ng/l (ppt). Detta gäller för filtrerade vatten, separerade suspenderade sediment och ofiltrerade vattenprover. Tyvärr överskrider dagens analytisk kapacitet den nuvarande kapaciteten att provta både okontaminerade och representativa prover (Horowitz, 1997). Motsvarande situation gäller även för organiska och metallorganiska föreningar. Störningar orsakas av bland annat kontaminering under provtagning, provhantering, konservering och kemiska analyser, andra förändringar under filtrering, samt möjligheterna att ta representativa prov både vad gäller rumsliga variationer och tidsvariationer. Detta måste övervägas vid jämförelser mellan provresultat samt vid val av analysnoggrannhet.

## 26. Slutsatser

- pH och konduktivitet varierade signifikant i lakvattnen. Resultaten indikerade att pH i lakvattnet hade förhöjts vid deponering av kalk, och att det fanns ett samband mellan bl a höga konduktivitetsvärden, hög temperatur och stor andel deponerad aska och slagg. Lakvattnens temperatur var ofta förhöjda i förhållande till omgivningens lufttemperatur. Mängden suspenderat material och mängden organiskt kol i lakvattnen var signifikant högre än normalt förekommande bakgrundsvärden och än vad som släpps ut från reningsverken. Resultaten indikerade att andelen organiskt material i det suspenderade materialet och i torrsubstansen varierade mycket. Kloridhalten i lakvattnen var signifikant högre än vad som klassas som höga halter i grundvatten. Ammonium, flera metaller samt EOX koncentrationerna i lakvattnen var signifikant högre än utsläppen från vattenreningsverk och koncentrationerna kan vara toxiska för akvatiska organismer. Ammonium i lakvattnen gör dem dessutom eutrofierande. Koppar, nickel, zink och eventuellt kadmium förekom i föreliggande studie i sådana koncentrationer i lakvatten att ekotoxikologiska effekter eventuellt kan föreligga även efter utspädning i naturen. Metallernas förekomstform är dock av avgörande betydelse för toxiciteten och tillgängligheten. Monocykliska kolväten, PAH, ftalater, klorbensener och klorfenoler förelåg i lakvatten i högre koncentration än i renat vatten från reningsverk.
- Lakvattnens höga halter av ammoniumkväve, salt och elementärt svavel kan ge problem vid biologisk toxicitetstestning, eftersom de har kraftiga effekter på många organismer. Resultaten visar att ammoniumkväve är mycket lågtoxiskt för *Microtox* och måttligt toxiskt för *Ceramium*, *Ceriodaphnia* och *Nitocra*. Ammoniumkväve verkade vara måttligt toxiskt även för grönalger och sebrafisk. Klorid är lågtoxiskt för samtliga testorganismer som ingick i föreliggande studie. Det var inte meningsfullt att testa klorid mot *Microtox* eller mot salt- och brackvattensorganismer *Ceramium* och *Nitocra* eftersom de högsta kloridhalterna i lakvattnen ligger under de normala för ifrågasvarande organismer. Resultaten från fraktionering av lakvatten visade indikationer på att ammonium förekom i för alger toxiska koncentrationer. Vidare visade resultaten att lipofila egenskaper kännetecknade lakvatten som var toxiska i *Microtox*-test. Slutsatserna var också att toxiciteten var komplex och orsakades av flera olika typer av föreningar. Resultat indikerade vidare att det inte var möjligt att avlägsna ammonium från lakvatten utan att signifikant förändra lakvattnens karaktär.
- Studien har visat att hantering av prov är av största vikt och att det trots mycket noggrann hantering ändå föreligger risk för kontaminering av prover. Resultaten visade också att olika förvaringsmetoder av vattenprover före analys signifikant påverkade analysresultaten. Suspenderat material bör analyseras direkt och måste analyseras inom 24 h. BOD, COD, TOC pH och konduktivitet påverkades ej av frysning. För organiska föreningar i lakvattenprov var slutsatserna att konservering



med 0,2 vikts-% natriumazid och förvaring i kyla i maximalt en vecka före analys gav de lägsta förlusterna. Även förvaring i kyla av obehandlade prov under maximalt 2 dygn gav förluster som kunde anses vara försumbara. Förvaringskärlet bör utgöras av glas och inte av Teflon.

- Koncentrationen av organiska föreningar skilde sig signifikant vid provtagningar från samma plats vid olika tidpunkter. Generellt görs bedömningen från resultaten att filtrering av lakvatten före analys av metaller inte kan rekommenderas vid allmän karakterisering eftersom storleken på felkällor vid filtrering kan vara stora. En stor del av det organiska materialet krävde filter med porstorlek 1000 Da eller mindre för att kunna filtreras bort. Deponerad kalk samt aska och slagg gav utslag på vissa parametrar men inga andra samband med andra avfallsslag förelåg. Det var inte heller möjligt att se några samband mellan nederbörd och analysresultat. Studien indikerade att det kan vara möjligt att använda MVA för modellering av enskilda avfallsupplag med avseende på koncentrationer av organiska föreningar i lakvatten.
- Föreliggande studie utgör ett bra underlag för utveckling av karakteriseringsmetod för lakvatten. En sådan metod presenteras i en parallell rapport (Öman et al. 2000). Värdet av underlaget ökar med antalet analyserade parametrar. Dock bör COD<sub>Cr</sub> utslutas ur programmet av miljömässiga skäl, när detta kan anses möjligt.

## 27. Fortsatt forskning

- I föreliggande projekt har koncentrationer och halter behandlats. Nästa steg är att bestämma belastning på miljön uttryckt i mängd per tid.
- Vidare är det av största betydelse att bestämma denna typ av belastning även för andra utsläppskällor, såsom vatten från reningsverk, från hushåll och från industriell verksamhet.
- Metoder för provtagning och provhantering behöver utvecklas. Ytterligare mer detaljerade studier är mycket viktiga för att mer noga kunna säkerställa analysresultat.
- Kemiska analysmetoder behöver utvecklas så att fler föreningar kan analyseras och så att detektionsgränser sänks.
- Toxicitetstester behöver utvecklas.
- Bioackumulering i miljön behöver studeras.
- Metoder för att spåra förorening nedströms avfallsupplag behöver utvecklas.
- En lätt tillgänglig databas för sammanställning av resultat från lakvattenkarakteriseringar behöver iordningställas.

## 28. Referenser

- Aulin, C. och Neretniks, I. (1995) Material balance for an industrial landfill. Proc Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium.
- Axelsson, B., Holm, G., Lindén, O. och Lundberg, G. (1989). Båtbottenfärgers effektivitet och miljörisker. IVL Rapport B 968.
- Bernard, C och Merlin, G. (1995). The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. The science of the total environment 170, 71-79.
- Bernard, C, Janssen, R. C. och Le Dû-Delepierre, A., (1997). Estimation of the Hazard of Landfills through Toxicity Testing of Leachates. Chemosphere, vol.35 No. 11, pp 2783-2796.
- Christensen T.H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H.-J., Heron, G., Nielsen, P.H., Bjerg, P.L. och Holm, P.E. (1994). Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. Critical reviews in Environ. Sci. Tech., 24, 119-202.
- Eklund, B. (1995) Metodmanual för reproduktionstest med rödalgen *Ceramium strictum*. ITM-rapport 40.
- Geladi, P. och Kowalski, B. (1986) Partial least-squares regression: a tutorial. Analytica Chimica Acta, **185**, 1-17.
- Horowitz, A. J., Lum, K. R., Garbarino, J. R., Hall, G. E. M., Lemieux, C. och Demas, C. R. (1996) The effects of membrane filtration on dissolved trace element concentrations. Water, Air, Soil Poll. 90, 281-294.
- Jensen, D. L. (1998) Speciering af metaller i perkolater og perkolatfaner. Ph.D. avhandling, Insitut for miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet.
- Kemikalieinspektionen (1989) Miljöfarliga ämnen, exempellista och vetenskaplig dokumentation. Rapport från Kemikalieinspektionen 10/89.
- Kemikalieinspektionen (1995) Hazard Assessments - Chemical Substances Selected in the Swedish Sunset Project - Supplement to Kemikalieinspektionen report 13/94. Kemikalieinspektionen Report No 12/95.
- Lindén, E, Bengtsson, B-E., Svanberg, O. och Sundström, G. (1979) The acute toxicity of 78 chemicals and pesticide formulations against two brackish water organisms, the bleak (*Alburnus alburnus*) and the harpacticoid *Nitocra spinipes*. Chemosphere 11/12, 843-851.
- LRF (1988) Jordbrukets inverkan på luft-och vattenmiljö. Kunskapssammanställning om växtnäring-förluster, källor, effekter och åtgärder. ISBN 91-36-89059-6.
- May U, Granmo Å, Ekelund R, Berggren M (1998). Rapport till Svenska Renhållningsverksföreningen angående genotoxiska undersökningar av ett renvatten samt 11 st lakvatten från olika avfallsupp-lag. Kristinebergs Marina Forskningsstation, Fiskebäckskil.
- Naturvårdsverket (1987) Monitor, Tungmetaller - förekomst och omsättning i naturen. Naturvårdsverket, Informationsenheten, Stockholm.

- Naturvårdsverket (1989a) Biologisk och kemisk karakterisering av ytliga lakvatten. Rapport 3702. Naturvårdsverkets Kundtjänst, 106 48 Stockholm.
- Naturvårdsverket (1989b) Biologisk-kemisk karakterisering av industriellt avloppsvatten. Allmänna råd 89:5. Naturvårdsverkets Kundtjänst, 106 48 Stockholm.
- Naturvårdsverket (1992) Metodmanual för akuttoxicitetstest med kräftdjuret *Ceriodaphnia dubia*. Rapport 4035, Naturvårdsverket Stockholm.
- Naturvårdsverket (1993) Metallerna och miljön. Miljö i Sverige - tillstånd och trender (MIST). Rapport 4135, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket (1996) Karakterisering av utsläpp från kemiindustrin, STORK-projektet. Rapport 4621. Naturvårdsverkets Kundtjänst, 106 48 Stockholm.
- Naturvårdsverket (1996a) Karakterisering av utsläpp från kemiindustrin, STORK-projektet. Rapport 4621, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket (1996b) POP, Stabila organiska miljögifter - stort eller litet problem. Rapport 4563, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket (1996c) Aktionsplan Avfall, Rapport 4601, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket (1997a) Forskning inom Naturvårdsverkets Vetenskapliga kommitté för toxikologi och hälsoeffekter. Rapport 4696, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket (1997b) Kväve från land till hav. Huvudrapport. Rapport 4735. Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket (1997c) Källor till kväveutsläpp. Underlagsrapport. Rapport 4736. Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket (1998a) Siffror om avfall. Rapport 4875, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Naturvårdsverket (1998b) Monitor 16, Organiska miljögifter - Ett svenskt perspektiv på ett internationellt problem. Naturvårdsverkets Förlag, Stockholm.
- Stockholm Vatten (1998a) Miljörapport för Bromma Reningsverk 1998, B:1, Stockholm Vatten, Vattenvård
- Stockholm Vatten (1998b) Miljörapport för Henrikdals Reningsverk 1998, H:1, Stockholm Vatten, Vattenvård
- Stockholm Vatten (1998c) Miljörapport för Louddens Reningsverk 1998, L:1, Stockholm Vatten, Vattenvård
- Naturvårdsverket (1999a) Metodik för inventering av förorenade områden. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, vägledning för insamling av underlagsdata. Rapport 4918. Naturvårdsverkets Kundtjänst, 106 48 Stockholm.
- Naturvårdsverket (1999b) Sjöar och vattendrag. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Rapport 4913. Naturvårdsverkets Kundtjänst, 106 48 Stockholm.

- Naturvårdsverket (1999c) Grundvatten. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Rapport 4915. Naturvårdsverkets Kundtjänst, 106 48 Stockholm.
- NUTEK (1994) Oxygenater i motorbensin, NUTEK Förlag, Trycksaksexpeditionen, 117 86 Stockholm
- Nyffeler, A., Gerber, H.-R., Hurle, K., Pestemer, W. och Schmidt, R. R. (1982) Collaborative studies of dose-response curves obtained with different bioassay methods for soil-applied herbicides. *Weed Research* **22**: 213-222.
- Oda, Y., Nakamura, S., Oki, I., Kato, T. and Shinagawa, H. (1985) Evaluation of the new system (Umu-test) for detection of environmental mutagens and carcinogens. *Mutations Research*, 147, pp. 219-229.
- OECD (1993) Guidelines for testing of chemicals. OECD, Paris.
- OECD (1994) Co-operative Risk Reduction Activities for Certain Dangerous Chemicals - Mercury. Draft status report. Environment Directorate. Organisation for Economic Co-operation and Development, May.
- Omura, M., Inamasu, T. och Ishinish, N. (1992) Mutagenic activity of the leachate of municipal solid waste landfill. *Mutation Research*, 298, pp 125-129.
- Ribbenhed, M. (1998) Karakterisering av lakvatten genom fraktionering och multivariat modellering. Examensarbete. Trita-KET-IM 1998:19. Avdelningen för Industriellt Miljöskydd, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm.
- Ribbenhed, M., Spännar, C. och Öman, C. (1998) Molecule weight fractionation of leachates from landfills. *Proc. Third Swedish Landfill Research Symposia*, Luleå University, Sweden, 154-155.
- SIS-STG (1991) Vattenundersökningar - Bestämning av toxicitet hos kemiska produkter och avloppsvatten med kräftdjuret *Nitocra spinipes* Boeck - Statisk metod, akut toxicitet. Svensk standard SS 02 81 06.
- Stockholm Vatten (1998a) Miljörapport för Bromma Reningsverk, B:1 Stockholm Vatten, Vattenvård, 106 36 Stockholm.
- Stockholm Vatten (1998b) Miljörapport för Henriksdals Reningsverk, H:1 Stockholm Vatten, Vattenvård, 106 36 Stockholm.
- Stockholm Vatten (1998c) Miljörapport för Louddens Reningsverk, L:1 Stockholm Vatten, Vattenvård, 106 36 Stockholm.
- Stockholm Vatten (1990) Avloppsvatten från hushåll, Stockholm Vatten AB, Industrienheten, 106 36 Stockholm.
- Stockholm Vatten (1990-91) Avloppsvatten från industrier, Stockholm Vatten, Industri och Samhälle, 106 36 Stockholm.
- Svenson, A. (1993) Microtox-test, en metodbeskrivning. Rapport B 1100, IVL Svenska Miljöinstitutet AB.

- Svenson, A., Norin, H. och Hynning, P.-Å. (1996) Toxicity-directed fraction of effluents using the bioluminescence of *Vibrio fischeri* and gas chromatography/mass spectroscopy identification of the toxic components. *Env. Toxicol. Water Quality*. **11**, 277-284.
- Svenson, A., Viktor, T., och Remberger, M. (1998) Toxicity of elemental sulfur in sediments. *Environ Toxicol Water Qual* 13:217-224.
- USEPA (1985) Ambient water Quality Criteria for Ammonia - 1984. PB85 - 227114. U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.
- USEPA (1989) Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and surface water to fresh water organisms
- Wennberg, L., Samuelsson, M.-O. och Thurén, A. (1995) Persistenta organiska ämnens indirekta eutrofieringseffekt. Rapport B 1182, IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Stockholm.
- Westheide, W. och Bethke-Beilfuss, D. (1991) The sublethal enchytraeid test system: guidelines and some results. In *Modern Ecology: Basic and Applied Aspects*. (Ed. G. Esser and D. Overdieck) Elsevier, Amsterdam.
- Öman, C. (1991) Omvandlingsfaser i ett kommunalt avfallsupplag. Rapport B-1017, IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Stockholm.
- Öman, C. (1993) Identifierade organiska föreningar i lakvatten från avfallsupplag - en litteratursammanställning. Proc. Symposium om svensk upplagsforskning, Luleå Universitet, 33-44.
- Öman, C och Wennberg L. (1997) Utveckling av metoder för karakterisering av lakvatten från avfallsupplag / ett-års rapport. Rapport B-1280, IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Stockholm.
- Öman, C. (1998) Emissions of organic compounds from landfills. Doktorsavhandling, TRITA-AMI PHD 1021, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm.
- Öman, C., Malmberg, M. och Wolf-Watz, C. (2000) Manual för lakvattenbedömning - Metodik för karakterisering av lakvatten från avfallsupplag. Rapport B-1354, IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Stockholm.

## Bilagor

Bilaga 1 och 2 kan erhållas direkt från författarna.

Bilaga 1. Bilder från provtagningsplatser (9 sidor).

Bilaga 2. Studie av ammonium/ammoniak- och kloridhalters inverkan på tillväxt hos grönalgen *Raphidocelis subcapitata* (10 sidor).

## IVL Svenska Miljöinstitutet AB

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

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

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

### Forsknings- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie).

IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden.

IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt.

IVLs hemsida: [www.ivl.se](http://www.ivl.se)

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsserie registreras i IVLs A-serie.

Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



#### **IVL Svenska Miljöinstitutet AB**

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

[www.ivl.se](http://www.ivl.se)

#### **IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd**

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

Aneboda, SE-360 30 Lammhult  
Aneboda, Lammhult  
Tel: +46 472 26 20 75  
Fax: +46 472 26 20 04