



rappport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Användning av akvatiska ytfilmer i screening-test på lakvatten från avfallsdeponier

Ingmari Holmsten Christian Junestedt Johan Knulst

B 1432

Aneboda/Stockholm, november 2001

Organisation/Organization IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/address Box 21060 100 31 Stockholm	Projekttitel/Project title Användning av akvatiska ytfilmer i screening-test på lakvatten från avfallsdeponier
Telefonnr/Telephone 08-587 563 00	Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor
Rapportförfattare/author Ingmari Holmsten, Christian Junestedt och Johan Knulst	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Användning av akvatiska ytfilmer i screening-test på lakvatten från avfallsdeponier	
Sammanfattning/Summary En ytfilmsprovtagare utvecklas och testas på en lakvattendamm vid en svensk avfallsdeponi. Ytfilm används i detta fall som extra matris för att upptäcka ämnen som eventuellt kan kopplas till miljöstörningar. Halterna av många ämnen med låg vattenlöslighet är ej upptäckbara i lakvatten prover. I de undersökta ytfilmsprover kan de däremot uppvisas. Detta beror troligen på den benägenhet som dessa ämnen har att söka sig till adsorbtionsytor i vattendrag. Ytfilmen är vanligen rik i organiska makromolekuler och grövre partikulärt material. Resultatet av provtagningen på en lakvattendamm visade att de flesta utvalda parametrarna återfanns i ytfilmen i högre koncentrationer än i bulkvattnet eller att de bara återfanns i ytfilmen. Bly berikas med en faktor av 59 i ytfilmen jämfört med det underliggande bulkvattnet. Pentaklorfenol, PCP, återfanns i både bulkvattnet och i ytfilmen, medan berikningsfaktorn var 68 för ytfilmen. Lindan, γ -HCH, kunde inte detekteras i bulkvattnet men återfanns i ytfilmen (10,4 ng/l). Resultaten visar tydligt att ytfilmen även framöver bör ingå i studier av lakvatten. Den använda metoden är dock tidskrävande och behöver vidareutvecklas.	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords lakvattendamm, avfallsupplag, toxicitet, organiska ämnen, transport, mikrolager	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B1432	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm fax: 08-598 563 90, e-mail: publicationservice@ivl.se	

1 Innehållsförteckning

1	Innehållsförteckning.....	1
2	Abstract.....	3
3	Inledning.....	3
3.1	Syfte.....	4
3.2	Bakgrund.....	4
4	Akvatiska ytfilmer.....	5
4.1	Definition.....	5
4.2	Källor.....	5
4.3	Påverkande faktorer.....	6
4.4	Provtagning.....	7
4.4.1	Olika provtagare.....	7
5	Provtagningsmetodik.....	10
5.1	Hydrofil teflonadsorberare.....	10
5.1.1	Teflon.....	10
5.1.2	Etsad teflon.....	11
5.2	Provtagare.....	11
5.3	Metodik.....	11
6	Lakvatten.....	12
6.1	Matriser.....	12
6.2	Spridningsvägar från avfallsupplag.....	13
6.3	Lakvattenbedömning.....	13
6.4	Lakvatten från den aktuella avfallsanläggningen.....	14
6.5	Parametrar.....	14
6.5.1	Allmänna parametrar.....	14
6.5.2	Organiskt material.....	14
6.5.3	Klorbensener.....	14
6.5.4	Klorfenoler.....	15
6.5.5	Pentaklorfenol.....	15
6.5.6	Polyklorerade bifenyler.....	15
6.5.7	Bromerade flamskyddsmedel.....	15
6.5.8	Lindan.....	15
6.5.9	Alkaner.....	16
7	Provtagning.....	16
7.1	Metodik.....	16
7.2	Förberedelser.....	17
7.3	Provtagningsförfarande.....	18
7.3.1	Terräng och väder.....	18
7.3.2	Allmänna parametrar.....	18
7.3.3	Metaller.....	18
7.3.4	Organiska parametrar.....	19

7.3.5	Blankprov	19
7.3.6	Upptagen ytfilm.....	19
7.4	Upparbetning och analys	19
7.4.1	Allmänna parametrar	19
7.4.2	Metaller	20
8	Resultat	22
8.1	Allmänna parametrar	22
8.2	Metaller	22
8.3	Organiska parametrar	23
8.4	Upptagen ytfilm.....	25
9	Utvärdering av provtagningsmetoden.....	26
10	Utvärdering av resultat.....	26
10.1	Allmän karakterisering	26
10.1.1	Bulkvattnet	26
10.1.2	Ytfilmen.....	27
10.2	Metaller.....	27
10.2.1	Bulkvattnet	27
10.2.2	Ytfilmen.....	27
10.3	Organiska parametrar.....	27
10.3.1	PCB	27
10.3.2	Klorbensener, PCP och lindan.....	28
10.3.3	Bromerade flamskyddsmedel	28
10.3.4	PAH.....	28
10.3.5	Alkaner	28
11	Diskussion.....	28
12	Slutsatser	29
13	Referenser	29

2 Abstract

In this project a surface microlayer sampling technique is used on a surface water leaching reservoir at a Swedish landfill. The surface microlayer is used as an additional matrix for monitoring of landfill leachate. The concentrations of many compounds, that are suspect to be harmful for the environment, are often below detection thresholds for the bulk water. The surface microlayer is commonly enriched in many of the compounds that are interesting from an ecological toxicity point of view. Even here, the concentrations of such compounds appeared well above detection thresholds in many cases. This is possibly a result of the surface active behaviour of these substances, which causes them to gather at the water surface. The surface microlayer may also be enriched in humic substances, which also may lead to enrichment of trace metals and organic pollutants at the surface, as compared to the underlying bulk water.

The results indicate that a number of substances were enriched at the surface, or even were detectable only at the surface. Lead was enriched by a factor of 59 in the surface microlayer, compared to the bulk water. Pentachlorophenol (PCP) was detected in both surface microlayer and bulk phase, but was enriched 68 times in the microlayer. Lindan was not detected in the bulk water but in the microlayer concentrations were found at 10.4 ng/liter. The results show that the surface microlayer is a good monitoring matrix for the leachate from landfills. The used sampling method was tedious and needs to be improved some for future application.

3 Inledning

Kunskapen om hur kemikalieflödet i samhället ser ut, hur stora mängder eller i vilka produkter som kemikalierna förekommer är begränsad. Samtidigt är kunskapen om dessa kemikaliers påverkan på miljön och människor långtifrån fullständig ¹.

Kunskapen om vad som händer med dessa ämnen i ett avfallsupplag är också begränsad. Då det är oklart vad som transporteras ifrån avfallsupplaget via lakvattnet, kan det vara svårt att bedöma lakvattnets påverkan på den yttre miljön. Lakvatten från avfallsanläggningar brukar samlas upp i lakvattendammar och sedan ledas till kommunala reningsverk. Detta håller på att förändras och fler och fler anläggningar kommer att skaffa egen rening. För att bedöma hur ett specifikt lakvatten påverkar miljön, kan lakvattnet karakteriseras utifrån en metod som utformats av IVL Svenska Miljöinstitutet ¹³. Metoden baseras på ämnen funnit i analyser av lakvatten och lakvattendammens sediment. Halterna av ett ämne i sediment speglar oftast det som ansamlats över en längre tidsperiod. Halterna funna i vattnet är en bättre indikation på tillståndet vid provtagningstillfället. Halterna av olika föroreningar i dammarnas sediment är oftast mätbart förhöjda över bakgrunden. Halterna av samma föroreningar i vattenfasen visar sällan detekterbara nivåer. Det försvårar uppgiften att karakterisera variationer i lakvattnets kvalitet. Det finns en tunn hinna av annat material än vatten på

alla öppna vattenytor; akvatisk ytfilm. Denna film är mindre än 1 mm tjock, men är ofta berikad med metalljoner och organiska ämnen. Ytfilmen speglar, mera likt vattnet, tillståndet vid provtagningstillfället.

3.1 Syfte

Syftet med studien har varit att utveckla en provtagare och att utarbeta en metodik kring ytfilmsprovtagning på lakvattendammar. Detta i ett försök att finna alternativa provtagningsmetoder och titta på nya matriser för att bättre kunna karakterisera lakvatten. I arbetet ingår dessutom en provtagning på en lakvattendamm för att utvärdera metoden. Arbetet är en del av ett större projekt som syftar till att karakterisera olika typer av vatten, för att få fram ett brett underlag för jämförelse mellan naturliga och påverkade vatten.

3.2 Bakgrund

IVL har tidigare utgivit en rapport om hur lakvatten från avfallsupplag kan karakteriseras, med syfte att identifiera miljöstörande egenskaper hos lakvattnet¹³. I den rapporten tas provtagning och hantering upp som en viktig del i att få fram signifikanta analysresultat. Koncentrationerna av de miljöstörande föreningarna är oftast låga och ligger nära gränsen för vad som är detekterbart med dagens analysmetoder. Låga koncentrationer av analyserade föreningar kan inte tolkas som att lakvattnet inte är utan risker för miljön. För att komma runt problem med för låga koncentrationer och kontamineringsrisker vid provtagning, kan ett alternativ vara att titta på nya provtagningsmetoder, en annan kan vara att utöka antalet matriser. En alternativ metod kan vara att använda passiva provtagare, vilket studerats tidigare. Passiv provtagning bygger på att hydrofoba ämnen diffunderar genom ett membran eller en tunn film och anrikas i en fettlös fas innanför membranet. Provtagaren placeras ut i vattendraget och inhämtas efter en bestämd tid. Anrikningen av fettlösliga ämnen i sorbenten kan leda till högre koncentrationer, vilket möjliggör detektion.

Normalt vid undersökningar av vatten sker analyser av ytvatten och sedimentet. Den här studien avser att utöka antalet matriser genom att även studera ytfilmen. Bland annat därför att det även i ytfilmen, precis som i sedimentet, kan tänkas finnas mindre vattenlösliga ämnen som inte kan återfinnas i bulkvattnet. Är ytfilmen dessutom rik på organiskt material kan det tänkas att andra ämnen binds upp och anrikas där, för att så småningom transporteras vidare med ytfilmen eller från ytfilmen till exempelvis sedimentet eller atmosfären. Ytfilmen utgör en dynamisk miljö, som är mera indikativ för situationen vid provtagningstillfället än under en längre tid tillbaka. Vissa ämnen anrikas i denna mycket tunna film. Detta skulle innebära att koncentrationerna av dessa ämnen blir högre i ytfilmen än i det underliggande vattnet. Vilket i sin tur eventuellt leder till att ämnen, som tidigare inte kunnat detekteras i lakvatten på grund av för låga koncentrationer, blir möjliga att identifiera.

Studier av ytfilm sker i många olika sammanhang. Det finns en mängd provtagningsmetoder. Vilken som är bäst beror av vad som skall undersökas. I de flesta

tidigare studier har naturliga vatten studerats, både i fält och i försöksskala på laboratorium.

4 Akvatiska ytfilmer

Den översta millimetern av en vattenyta, mikrolagret, bildar tillsammans med ett 50 - 500 mm tjockt lager av atmosfären, gränsskiktet mellan luft och vatten. I ytan av ett vattendrag samlas mängder av näringsämnen, bakterier och plankton som utgör en viktig del i det akvatiska ekosystemet. På ytan återfinns även ämnen som är ytaktiva eller mindre lösliga i vatten. Att ytan på ett vattendrag har visat sig innehålla högre koncentrationer av vissa naturliga och antropogena organiska föreningar, samt tungmetaller än det underliggande bulkvattnet, kan innebära ett potentiellt hot mot det biologiska kretsloppet. Det kan även innebära förändringar för transport av gas mellan vatten och atmosfär. Ytan är dessutom viktig utifrån energitransporter; värme, strålning och rörelseenergi. En av de kanske viktigaste sakerna att ta reda på är hur ytfilmen är uppbyggd och vilka ämnen som kan återfinnas där, detta för att lättare kunna förstå andra processer som rör ytfilmen. Denna studie kommer att behandla ytfilmens innehåll av olika kemikalier i en lakvattendamm och utveckla samt utvärdera en provtagningsmetod för ytfilm.

4.1 Definition

Ytfilm på ett vattendrag kan delas upp efter dess egenskaper och innehåll. Uppdelningen skiljer sig lite åt från olika studier, framförallt är det de definierade tjocklekarna på lagren som är olika. Att definitionen skiljer sig kan bero av vilken provtagare som används, syftet med studien och att vattendragen skiljer sig från varandra. En ytfilm är inte konstant, den varierar i sammansättning och tjocklek mellan olika tider på dygnet och året, samt från vattendrag till vattendrag. Ibland definieras ytfilmen som den del av ytvattnet som den aktuella provtagaren samlar upp.

Generellt ser indelningen ut som följer;

- Nanolagret (<1 μ m) vilket är berikat med ytaktiva föreningar.
- Mikrolagret (<1000 μ m) som innehåller mycket partiklar och mikroorganismer.
- Millilagret (<10mm) är ett större lager som utgör levnadsrum för små djur, insekter, insektslarver och fiskrom, detta speciella samhälle kallas för neuston.

De flesta studier visar att ytan av ett vattendrag representerar ett högproduktivt aktivt gränsskikt. Det finns många organismer som antingen lever, reproducerar, eller livnär sig på eller nära ytan av en sjö eller ett vattendrag.

4.2 Källor

Ytfilmsmaterialet har många olika källor, både från luften, vattnet och land. Ämnen som hamnar i ytfilmen kan till exempel komma ifrån den akvatiska biotan i form av biprodukter, det kan vara läckage från mark, atmosfärisk deposition osv. De ämnen och föreningar som söker sig till ytfilmen är ofta hydrofoba, alltså ämnen som inte löser sig i vatten. De kan vara både antropogena och naturliga ämnen. I ytfilmen återfinns därför

många ytaktiva organiska föreningar och ämnen, som aminosyror, proteiner, fettsyror, lipider, oljor, fenoler mm. Att det finns många organiska och ytaktiva ämnen och partiklar bidrar till att vi kan finna bland annat persistenta klororganiska miljögifter och tungmetaller i ytfilmen.

Nedbrytning av dött material tros ge nedbrytningsprodukter som består av humusämnen. Humus är relativt stabila föreningar som långsamt bryts ned av mikroorganismer. Humusämnen har en viktig funktion i det akvatiska ekosystemet då de binder och därmed transporterar tungmetaller och ickejoniserade organiska föreningar. De icke nedbrutna delarna i humus består till största delen av proteiner och lignin. Båda är polymeriska ämnen som är hydrofoba. Lignin som delvis oxiderats resulterar i polymeriska kedjor med karboxylsyragrupper och bildar då humus- och fulvosyror. Den största delen av det organiska materialet i en ytfilm på en sjö består av humusämnen, nämligen humus- och fulvosyror⁹. Dessa har multipla bindningsplatser för andra ämnen.

Organiska komponenter av antropogen art i ytfilmen har studerats tidigare och berikningsfaktorn (Ef) som beskriver förhållandet av halten av ett visst ämne i ytfilmen respektive i bulkvattnet, visar värden på 10^1 - 10^4 eller mer för polyklorerade bifenyler (PCB), pesticider och polyaromatiska kolväten (PAH). I kontaminerade kustvatten har faktorer upp till 10 eller mer av metaller och persistenta miljögifter rapporterats i ytfilmer. Berikningen av lösta metaller i mikrolagret antas bero av associering till ytaktiva organiska komponenter⁶.

4.3 Påverkande faktorer

Många olika biologiska, kemiska och fysikaliska processer leder till förändringar i filmens uppbyggnad, koncentration och distribution. Faktorer som påverkar ytfilmen kan till exempel vara diffusion, turbulens, omblandning, nedbrytning och transport med bubblor och flytande partiklar. Vågor, vind och tidvatten kan föra ihop ytfilmen och göra den mer koncentrerad inom ett visst område, oftast vid kustrensor, de bidrar även till spridningen av ytfilmen³. Ytfilmen är ett mycket dynamiskt skikt och kan variera beroende på en mängd olika faktorer. Tidigare studier visar även att faktorer som tidpunkt på dagen, lokala utsläpp av något slag, den omgivande temperaturen och väderförhållanden kan påverka ytfilmen till dess innehåll och viscositet¹⁰.

Kvävefraktioner har till exempel visat sig förändras över dagen, organiskt kväve var högst efter soluppgången och före solnedgången¹⁰.

Att ytaktiva ämnen blir koncentrerade i gränsskiktet mellan luft och vatten beror alltså av många olika faktorer. Humus, en samling makromolekulära organiska substanser, spelar en viktig roll i transportprocesserna till och från ytfilmen. Vissa humusämnen påverkar dessutom UV-absorptionen i ytfilmen². Bubblor har också en betydelse för transport av ämnen i och från vatten och sediment. En bubbla kan föra med sig material från bulkvattnet och sedimentet när den är på väg upp till ytan, när den väl spricker vid ytan så förstör den bitar av ytfilmen och kan bidra till att bilda aerosoler som berikade

av ytfilmen innehåller högre koncentrationer än bulkvattnet. Denna process innebär att material kan spridas från olika delar av jordens vattenytor till andra via atmosfären. Detta har visat sig vid studier av bakterier, virus, radionukleider och många organiska substanser.

Transport av ämnen från ytfilmen kan till exempel bero av nedbrytning, fotooxidation eller förluster genom adsorption till partiklar. När ytfilmen blir nedblandad av till exempel regn och vind, återställs den snabbt och nytt material från bulkvattnet tillkommer. Innehållet i bulkvattnet har en stor betydelse för innehållet och uppbyggnaden av ytfilmen.

När föroreningarna väl finns i ytfilmen kan de nå den akvatiska näringsväven genom organismer som kommer i kontakt med eller lever i ytfilmen, via födointag eller passiv diffusion genom hud och gälar.

4.4 Provtagning

För att kunna jämföra olika provtagningar med varandra, bör så många yttre faktorer som möjligt vara lika varandra. Provtagningen är till exempel beroende av att ytfilmen inte blir störd av regn och vågor. Väderförhållandena bör vara liknande för alla provtagningar för att kunna jämföra provresultaten med varandra ^{5a+b}.

Mikrolagret kan beskrivas med hjälp av en beräkningsfaktor Ef (Enrichment factor), som ger en jämförelse mellan koncentrationen i mikrolagret och koncentrationen i bulkvattnet, detta kan göras för både kemiska substanser och för mikroorganismer. För att bestämma Ef måste provtagaren insamla en bestämd mängd av ytans mikrolager. Antagande som görs är att komponenterna i mikrolagret adderas till adsorbenten eller fångas in i lagret som uppsamlas. Ef kan beräknas baserat på insamlad volym.

Vidare kan hänsyn tas till det insamlade lagrets tjocklek genom att använda sig av en korrigeringsberäkning för halter av olika ämnen i det insamlade provet. Detta görs genom att beräkna surface excess concentration (SE) enligt Hunter och Liss ⁷.

$SE = (\text{Halten i ytfilm} - \text{halten i bulkvatten}) \times \text{gänger den insamlade tjockleken } (\mu\text{m})$.
Det finns många varianter av ytfilmsprovtagare. Hur mycket ytfilm som tas upp beror av vilken provtagningsmetod som används och metoden i sin tur beror av vad som skall studeras. I den här studien är intresset riktat mot vilka olika kemiska ämnen som kan tänkas återfinnas i en ytfilm på en lakvattendamm.

4.4.1 Olika provtagare

Ytsamlarens principiella funktion är att uppsamla ett tunnt lager från gränsskiktet mellan luft och vatten. Provtagaren ska helst inte selektera, fraktionera eller kontaminera. Den insamlade arean ska vara exakt och tillräckligt mycket material ska samlas upp så att det räcker för en komplett kemisk analys. Den ska tåla vatten och vara lätt att rengöra. Det ska vara lätt att replikera provtagningen. Det ska vara möjligt att genomföra provtagningen lika effektivt i olika vind och väderförhållanden.

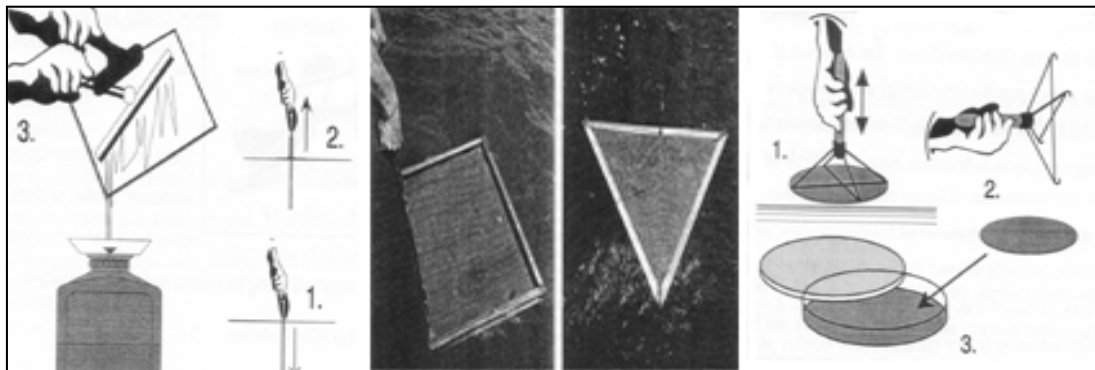


Bild 1. Glasplatta, metallväv i fast ram, hårda absorbentskivor såsom Teflonplatta kan användas för provtagning av små volymer ytfilmsmaterial.



Bild 2. Radiostyrda ytfilmsinsamlare kan användas för insamling av större provvolymen med minimal risk för kontamination av proverna (bild från Arktis).

Tabell 1. Sammanställning av provtagningsmetoder efter Huhnerfuss^{5a+b}.

Metod	Beskrivning	Tjocklek på upptagen ytfilm	Fördelar	Nackdelar
Screen technique	Aluminiumnät som antingen sänks ned vertikalt i vattnet för att sedan horisontellt dras upp ur vattnet eller stämplas mot vattenytan.	Beror av nätmaskornas storlek.	Icke selektiv, väl definierad area. Får med sig mikrolagret och medföljande vatten i nätmaskorna, inklusive bakterier, partiklar och plankton.	Tjockt lager vatten som kan innehålla bakterier, partiklar och plankton.
Tray method	Aluminium bricka med små dräneringshål och kalibrerade tygder. Brickan skjuts in under vattenytan och får sakta stiga tills dess det återstår mindre än 1 mm. Provet hålls sedan i glasflaskor.	634 µm	Definierad area, icke selektiv.	Små prover och lång provtagnings tid
Flaska	Flaskan hålls precis i höjd med vattenytan och ytfilmen rinner ner i flaskan.	Mer än 2000 µm	Icke selektiv	Tjockt lager, ingen exakt area eller djup. Går inte att replikera
Teflonskiva	Stämplas försiktigt mot ytfilmen och extraheras med lösningsmedel.	50-100 µm	Tunt lager, definierad area, kort samplingstid	Selektiv adsorption. Små prov
Perforerad teflonskiva	Plattan är perforerad med koniska hål i vilka ytfilmen och medföljande vatten fastnar.	50-100 µm	Kort samplingstid. Samlar upp organiskt material och ganska mycket vatten	Selektiv adsorption
Hydrofil teflonskiva	En tunn skiva av behandlad teflon, fastsatt i en metallhållare, pressas mot vattenytan. Plattan extraheras direkt med lösningsmedel. Passar för studier av hydrofobiska föroreningar.	60 µm	Definierad area. Samlar bara upp ytfilmen.	Selektiv adsorption. Små volymer.

Ytfilm har studerats på IVL Svenska Miljöinstitutet i över 20 år. Flera olika provtagningstekniker har används i kombination med biologiska och kemiska analyser. Framförallt har mikrolagret studerats utifrån dess ekotoxicitet, mikrolagrets innehåll har därmed relaterats till miljöpåverkan.

IVL äger och använder bland annat en katamaran som är radiostyrd, på vilken en ytfilmsprovtagare av typen roterande trumma är fäst (Se bild 2 och 3). Provtagaren är byggd av härdat aluminium, cylindern är täckt med hydrofil teflonfilm. Den registrerar kontinuerligt temperaturen på ytvattnet (0-3 mm) och bulkvattnet (-20 cm), samt luftens temperatur, vindhastighet och tid. Trumman adsorberar under färden det översta lagret av vattnet, inklusive mikrolagret, som sedan skrapas av ner i en behållare.

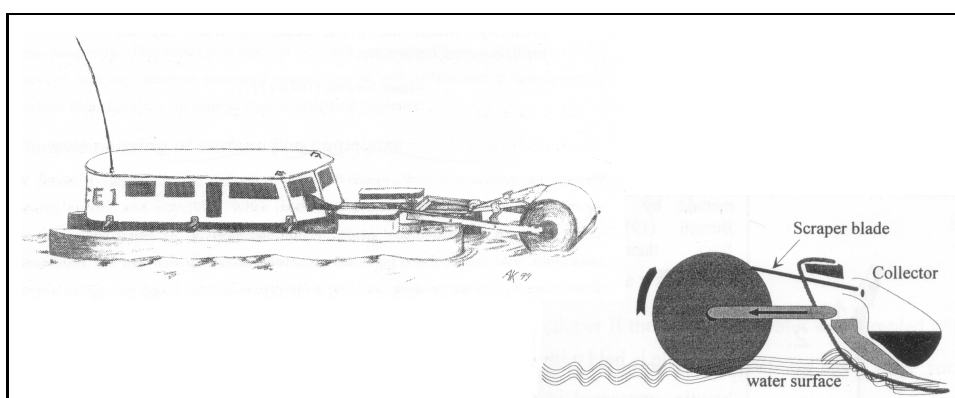


Bild 3. Katamaran modellbåt med sorbent belagd roterande trumma fram. Ytfilsmaterialet fastnar på sorbenten och samlas upp i behållare inne i farkosten.

5 Provtagningsmetodik

Teflon har använts på 3 olika sätt för ytfilmsprovtagning tidigare, teflonen har varit obehandlad, perforerad eller etsad. I den här undersökning har etsade teflonskivor använts vilka satts fast i en specialkonstruerad hållare.

5.1 Hydrofil teflonadsorberare

5.1.1 Teflon

Teflon är i sig självt kemiskt inert, temperatur tåligt, har extremt låg friktion och utmärkta släppegenskaper. Materialet förhindrar korrosion och kontaminering. Det är resistent mot praktiskt taget alla kemiska ämnen. Tål temperaturer från -200°C till +260°C. Teflon kan varmformas, skäras, stansas, lamineras, svetsas och kan även användas som högvärdigt smältlim. Den unika kombinationen av egenskaper innebär att Teflon är mycket användbart för konstruktioner av avancerad teknisk utrustning.

5.1.2 Etsad teflon

Etsad teflon är teflon som är behandlad med natriumhydroxid i flytande ammoniak och får då en brunaktig, inert yta. Genom att etsa teflonet blir ytan täckt av mycket små hål som genom kapillärkrafter kan addera den mycket tunna ytfilmen. Den hydrofila teflonen samlar upp ett bestämt lager vatten med medföljande mikrolager. Tjockleken på lagret är beroende av partiklar och ytaktiva föreningar, tillsammans med provtagningsproceduren. En hydrofil teflonadsorberare blir mättad då hela plattan är hydrofobisk. Den mest effektiva plattan som testats hade en aktiv adsorption även efter 10 kontakter med ytvattnet ^{5a+b}.

5.2 Provtagare

För att kunna ta prov med minsta möjliga kontamineringsrisk både för metaller och organiska ämnen konstruerades en provtagare helt i teflon. Provtagaren är en hållare för etsade teflonskivor av storleken Ø132 mm. Teflonskivorna trycks fast i hållaren eller sugts fast med hjälp av en vakuumpump. När skivan trycks fast i hållaren kan den sedan lossas med hjälp av en teflonpinne. Provtagaren har ett handtag så att det blir enkelt att stämpla vattenytan (Bild 4).

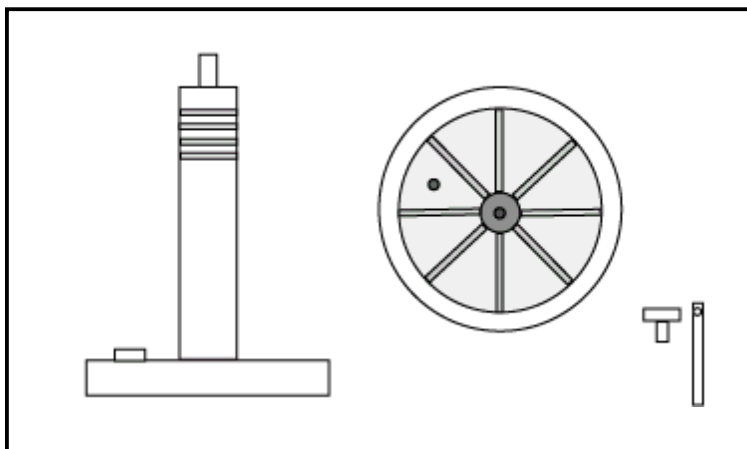


Bild 4. Den teflonstämplare som utvecklats på IVL inom projektet.

Teflonskivorna är stansade till rondeller av storleken Ø132 mm, skivan är 2 mm tjock. Det är viktigt att se till att de är väl rengjorda innan provtagningen. De går att återanvända.

5.3 Metodik

Provtagningen bör ske på sådant sätt att ytfilmen inte störs innan provtagningen samt så att eventuellt sediment inte virvlar upp. Det är bra om provtagningen kan spridas ut över lakvattendammen så att det blir ett eller flera representativa samlingsprov. Då det ofta handlar om parametrar som förekommer i låga koncentrationer, är det viktigt att minimera riskerna för kontaminering under provtagningen.

Rengöringen av plattorna kan ske på flera olika sätt beroende av vilka parametrar som ska analyseras. För metaller krävs en syradiskning och för organiska parametrar ska plattorna tvättas i lösningsmedel. Provtagaren sköljs med bulkvatten innan provtagningen. Plattorna fästes i provtagaren som sedan stämplas på vattenytan en gång. Plattan trycks bort med hjälp av teflonpinnen ner i förvaringskärl av glas. Plattorna åtskiljs med bitar av teflon för att inte klibba ihop och för att extraktionsmedlet ska kunna komma åt plattorna ordentligt. Extraktion av plattorna sker vid hemkomst till laboratoriet. Proven konserveras på lämpligt sätt innan analys men snarast efter extraktion.

6 Lakvatten

Lakvatten uppkommer då nederbördsvatten tränger ned genom avfallsmassorna och kan sedan återfinns i ytvatten eller grundvatten, om underlaget är genomsläppligt. Ett avfallsupplag kan innehålla många föreningar som kan vara miljöfarliga och som under vissa förhållanden kan lakas ut i lakvatten. Lakvatten kan vara skadligt för miljön på flera sätt. Det kan vara eutrofierande, syretärande, toxiskt och hälsofarligt. pH är ett mått på hur surt eller basiskt ett medium är och påverkar bland annat ämnens förekomstform och löslighet, förändringar kan kortsiktigt slå ut mikroorganismer och växter.

Koncentrationerna av de miljöstörande föreningarna i lakvattnet är oftast låga och ligger nära gränsen för vad som är detekterbart med dagens analysmetoder. Låga koncentrationer av analyserade föreningar kan inte tolkas som att lakvattnet inte är miljöfarligt. Dels kan stora volymer medföra att signifikanta mängder ändå kommer ut i miljön och dels så lagras bioackumulerbara ämnen upp i miljön, i till exempel sediment och biota.

6.1 Matriser

Utöver lakvattnet analyseras vanligen sediment, då sedimentet ger en bild av vilka mindre vattenlösliga substanser som finns. Sedimentet utgör dessutom en form av samlingsprov, en bild över tiden och kan innehålla högre koncentrationer av vissa ämnen.

I den här studien utökas matriserna ytterligare genom att ytfilmen ingår. I ytfilmen anrikas mindre vattenlösliga substanser precis som i sedimentet. Är ytfilmen dessutom rik på organiskt material kan det tänkas att andra ämnen binds upp och anrikas där, för att så småningom eventuellt transporteras vidare med ytfilmen eller från ytfilmen till sediment eller atmosfär. Genom att vissa ämnen söker sig till gränsskikt kan de koncentreras i denna mycket tunna film. Detta innebär att koncentrationerna av dessa ämnen blir högre i ytfilmen än i det underliggande vattnet. Vilket i sin tur leder till att ämnen, som tidigare inte kunnat detekteras i lakvattenprover på grund av för låga koncentrationer, blir möjliga att identifiera.

6.2 Spridningsvägar från avfallsupplag

Föroreningar sprids från deponier med lakvatten men också som gas, damm eller mekaniskt. Föroreningar som löses i vatten transporteras från deponier framförallt med strömmande vatten, via sk advektion. Ämnen med låg löslighet i vatten kan associera sig med kolloider och med dessa transporteras med det strömmande vattnet. Kolloider är mycket små partiklar av lermineral, organiskt material och eller bildade vid fällning av metalloxider eller hydroxider. Det organiska materialet kan bestå av humusämnen. För flyktiga ämnen kan borttransporten ske genom förångning. Vätskor som inte är blandbara med vatten kan vid genomsläpplig grund ansamlas ovanpå grundvattenytan eller under grundvattnet beroende av dess densitet, därifrån kan de sedan spridas vidare. Föroreningar kan också transporteras mekaniskt genom att förorenat material förflyttas eller om föroreningarna tas upp i växter och djur.

6.3 Lakvattenbedömning

Det är inte möjligt att analysera alla föreningar i ett lakvatten beroende av att det inte finns analysmetoder och att kostnaden skulle bli för stor. Lakvatten är föränderligt över tiden och enstaka provtagningar ger inte information om dess förändring men kan ge en inblick i vilka ämnen som lakvattnet kan innehålla.

IVL Svenska miljöinstitutet har givit ut en rapport¹³, i vilken ett karakteriseringsprogram tagits fram.

Karakteriseringsprogrammet ska på ett kostnadseffektivt och praktiskt genomförbart sätt, beskriva väsentliga egenskaper hos lakvatten som kan användas som underlag för bland annat miljöriskbedömningar och val/värdering av behandlingsmetoder.

Karakteriseringsmetodiken består av ett paket med fem delprogram;

- A) allmän karakterisering,
- B) metaller och andra grundämnen,
- C) metallorganiska föreningar,
- D) organiska föreningar och organiska summaparametrar samt
- E) toxicitet.

Program A ger bakgrundsinformation om lakvattnet medan de övriga grupperna ger mer detaljerad information om lakvattnets innehåll av miljöstörande ämnen. Program B-D kan göras brett eller smalt. Det breda programmet innehåller fler parametrar och inkluderar en del parametrar som är svårare att analysera. Det blir därför dyrare men ger en bra och detaljrik information om lakvatten. Som komplement analyseras lakvattensedimentet samtidigt vilket ger information om förekomst av bland annat föreningar med låg vattenlöslighet.

6.4 Lakvatten från den aktuella avfallsanläggningen

Avfallsanläggningen ligger i Mellansverige. Runt om anläggningen samlas yt- och grundvatten upp i ett system av öppna och kulverterade diken. Lakvattnet leds sedan till ett utjämningsmagasin, en lakvattendamm. Nedströms lakvattendammen sker återpumpning av lakvattenpåverkat grundvatten tillbaka till dammen. Det årliga flödet av lakvattnet ut från dammen är ca 1200 m³/år.

Det här lakvattnet har i en tidigare studie karakteriserats i enlighet med ¹³. De allra flesta värden som då uppmättes i lakvattnet visade sig ligga kring medelvärdet jämfört med tidigare studier av cirka 20 olika lakvatten. Vad som skilde sig från tidigare lakvattenkarakteriseringar var en hög suspenderad torrsbstanshalt dvs mycket partiklar och att tributyltenn hittades i högre halter än i tidigare studier.

6.5 Parametrar

6.5.1 Allmänna parametrar

pH, konduktivitet, salinitet, temperatur, totalt organiskt kol (TOC), biologisk syreförbrukning (BOD) och kemisk syreförbrukning (COD) valdes för att kunna få en allmän bild av lakvattnet.

6.5.2 Organiskt material

Lakvattnets innehåll av organiskt material är av stort intresse, då det är en bärare av bland annat tungmetaller och andra potentiellt bioackumulerbara substanser, PBS ¹⁴. Halten funna PBS-ämnen kan variera i ytfilmen beroende av hur mycket organiskt material som återfinns där. Koncentrationen av organiskt material har i tidigare studier visat sig vara förhöjd i ytfilmen i jämförelse med bulkvattnet ⁴.

Suspenderat material dvs partiklar i ett vattenprov är därför en viktig variabel eftersom det kan vara bärare av bland annat just potentiellt bioackumulerbara substanser. I en undersökning av avloppsvatten från ett fotolaboratorium fann man t.ex. att PBS-mängden fördelades jämt mellan suspenderat material och vattenfas (STORK-projektet ¹¹).

Ytfilmens innehåll av organiskt material kontrollerades genom att analysera TOC. TOC är ett mått på mängden kol i löst och olöst organisk substans som finns i vatten, men det ger ingen upplysning om vilka organiska föreningar det är. Höga halter av organiskt kol kan under vissa förhållanden begränsa effekten av toxiska substanser ¹². TOC ger ett underlag för jämförelser av analysresultat mellan olika ytfilmsprovtagningar.

6.5.3 Klorbensener

Klorbensener används i bekämpningsmedel, färger, lösningsmedel och vid tillverkning av fluorkarboner (värmeöverföringsmedium). Vattenlösligheten minskar med antalet kloratomer.

Klorbensener har tidigare påträffats i det aktuella lakvattnet, men inte i sedimentet. Klorbensener har även hittats i tidigare karakterisering av lakvatten och sediment ¹³.

6.5.4 Klorfenoler

Klorfenoler har en eller flera klor på den aromatiska fenolringen. Vattenlösligheten hos dessa föreningar minskar med antalet kloratomer, varför pentaklorfen valdes för analys. 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.

Vid den tidigare karakteriseringen återfanns klorfenoler varken i lakvattnet eller i sedimenten. Lakvatten har i tidigare studie innehållit klorfenoler¹³.

6.5.5 Pentaklorfenol

Pentaklorfenol, PCP, är förbjuden i Sverige men kan återfinnas i importerat trä som impregneringsmedel. PCP-halten beror av pH, när $\text{pH} > 4,8$ är det jonformen som dominerar när pH är över 9 är joniseringen fullständig. Detta påverkar både fördelningen i naturen och toxiciteten. Ju mer joniserad, dvs vid högre pH, desto lättare adsorberar föreningen till organiskt material. Den biologiska nedbrytningen av ämnet sker långsamt medan den fotokemiska nedbrytningen är snabb. PCP är ett potentiellt PBS ämne, som är mycket giftigt för akvatiska organismer. Tidigare uppmätta halter i ytvatten ger ett maximum av 15 $\mu\text{g/l}$, normalt är dock halter mindre än 1 $\mu\text{g/l}$.

6.5.6 Polyklorerade bifenyler

PCB (polyklorerade bifenyler) är samlingsnamn för ett flertal klorerade föreningar som är uppbyggda kring den kemiska ringstrukturen bifenyl. PCB har använts i kondensator- och transformatorljor, hård- eller värmebadsoljor, i fogmassor och som mjukgörare i plaster.

PCB har inte analyserats för det aktuella lakvattnet tidigare men har återfunnits i sedimentet i låga koncentrationer. Vid sju tidigare karakteriseringar har inga PCB-kongener påträffats i lakvattnet, däremot har man hittat halter i lakvattensediment i koncentrationer upp till 1,1 mg/kg torrsubstans (TS) för summa PCB.

6.5.7 Bromerade flamskyddsmedel

Bromerade flamskyddsmedel (polybromerade difenyletrar) återfinns i ökande halter i miljön. Det finns omkring 70 bromerade ämnen som används för att flamskydda plastmaterial. Mest uppmärksamhet har polybromerade difenyletrar, PBDE, fått. PBDE är det medel som används idag vars miljöeffekter är mest kända. Det är också ett av de tre mest använda bromerade flamskyddsmedlen. PBDE finns i flera varianter med olika antal bromatomer i molekylerna. Effekterna av PBDE liknar de effekter som det kända miljögiftet PCB ger. I det aktuella lakvattnet och lakvattensedimentet har polybromerade difenyletrar återfunnits i mycket låga koncentrationer (1-7 ng/l).

6.5.8 Lindan

Lindan, 1,2,3,4,5,6-hexaklorcyklohexan, γ -HCH, är en effektivt insekticid som är förbjuden i Sverige sedan 1989. Lindan som tillsätts jord förångas eller läcker ner till

grundvattnet. Lindan hydrolyseras i basiskt vatten. I vattenfasen sker transporten till sedimentet långsamt. Lindan biokoncentreras i fisk.

Lindan har inte tidigare analyserats i karakteriseringen av det aktuella lakvattnet.

6.5.9 Alkaner

Kolväten är svårösliga i vatten. På vattenpölar vid parkeringsplatser kan man ofta se en färgskimrande yta på vattnet. Ytskiktet består av bensen eller olja, som är blandningar av olika kolväten. Analys av innehållet av kolväten i ytfilmen är intressant då en eventuell "oljehinna" på vattenytan kan bära upp partiklar och binda till sig olika föreningar. Kolvätena indelas i grupper eller ämnesklasser; alkaner, alkener, alkyner och arener. Metanserien utgörs av alkaner med den allmänna molekylformeln C_nH_{2n+2} . Föreningarna i metanserien är mättade alifatiska kolväten dvs alla kolatomerna har fyra bindningar till fyra andra atomer.

Vid tidigare karakteriseringar av lakvatten har halter av alifater uppmätts, dessa återfinns inte i vattenfasen då de är hydrofoba, vanligen sägs de härstamma från en eventuell oljehinna på ytan som kommit med vid provtagningen.

I den tidigare karakteriseringen av det aktuella lakvattnet kunde inte EGOM (extraherbart gaskromatograferbart organiskt material) detekteras. Vid det tillfället gjordes inga andra analyser som kunde ha detekterat alifater.

7 Provtagning

Provtagningen genomfördes på en lakvattendamm vid ett avfallsupplag i Mellansverige. Denna lakvattendamm har tidigare karakteriserats med avseende på lakvatten och sediment¹³. Provtagningen skedde den 8 maj 2001.

7.1 Metodik

Vid provtagningen användes vadarbyxor (OBS! rekommenderas ej) och det visade sig vara svårt att vada runt i dammen. Prover togs på två olika ställen i dammen, för att inte röra upp bottensedimentet begränsades provtagningsytan. En annan svårighet som visade sig redan innan provtagningen var att det var svårt att få fast plattorna i hållaren. Genom att trycka fast dem i hållaren mot ett fast underlag gick det lättare. Ren aluminiumfolie respektive teflon användes för att skydda plattorna mot underlaget.

Innan analysen är det nödvändigt att upparbeta proverna på olika sätt. Bland annat måste ytfilmen som fastnat på plattorna extraheras innan prover kan lämnas till laboratoriet för vidare upparbetning och analys. Proverna analyserades på IVL.

Följande ämnen och ämnesgrupper analyserades:	
Allmänna parametrar:	Temp Konduktivitet Salinitet Total organiskt kol, TOC pH Susp. torrsubs. GF/A COD BOD
Metaller:	Bly, <i>Pb</i> Kadmium, <i>Cd</i> Koppar, <i>Cu</i> Nickel, <i>Ni</i>
Organiska parametrar:	Polyaromatiska kolväten, PAH Klorbensener Pentaklorfenol, PCP Polyklorerade bifenyler, PCB Bromerade flamskyddsmedel, Lindan Alkaner

7.2 Förberedelser

Rengöring av utrustningen för provtagning och upparbetning är viktig för att inte proverna ska bli kontaminerade. Kontamineringsrisken är mycket stor då en del av de ämnen som ska analyseras föreligger i mycket låga koncentrationer ($\mu\text{g/l}$ och ng/l – nivåer). Extra viktigt är att se till att teflonplattorna blir väl rengjorda. Förberedelserna skiljer sig åt mellan de olika parametrarna därför kommer de att beskrivas i grupper. För provtagning av bulkvattnet användes polyetenflaskor som maskindiskades och sköljdes med avjoniserat vatten. Plattorna för provtagning av ytfilm för TOC behandlades likadant som för de organiska parametrarna. Plattorna lades i ett syrabad i 5 dagar, för att sedan sköljas med avjoniserat vatten och torkas i ett rent dragskåp. Plattorna förvarades i en väl försluten plastpåse av teflon innan provtagningen. Rengöringen av övrig glasutrustning som petriskålar, skedde på samma sätt. Mätkolvarna för upparbetningen var sedan tidigare syradiskade av IVL

Analyslaboratoriet. Provtagningen av bulkvatten skedde med LD-polyetenflaskor som syradiskats. De förvarades i plastpåse innan provtagningen.

7.2.1.1 Organiska parametrar

Plattorna extraherades i lösningsmedel, hexan/aceton (1+1), en vecka för att sedan sköljas ytterligare i lösningsmedel och därefter avbrännas i ugn i 100°C, 1h. Plattorna lindades in i aluminiumfolie direkt efter upphettningen och förvarades så tills provtagningen. All hantering av plattorna skedde med en väl rengjord pincett. Prover av bulkvattnet togs i glasflaskor med teflonlock. Dessa maskindiskades, lindades in i aluminiumfolie och upphettades till 400°C i 4 timmar. Folien behölls runt flaskan fram till provtagningen. Locken maskindiskades och sköljdes med avjoniserat vatten. Rengöringen av övrig glasutrustning som t ex petriskålar, skedde på samma sätt.

7.2.1.2 Blankprov

Några av plattorna användes som blankprov och förbereddes likadant som de övriga plattorna.

7.2.1.3 Upptagen ytfilm

För att kunna avgöra hur stor volym ytfilm som plattorna tog upp, förvägdes ett antal plattor i en petriskål.

7.3 Provtagningsförfarande

7.3.1 Terräng och väder

Lakvattendammen ligger i direkt anknäring till avfallsupplaget. Vid provtagningstillfället var det soligt väder, 20°C och vindstill. Vid strandkanten växte det vass och det fanns gott om skraddare, virvelbagg mm. Vattenfärgen var brun. Vid provtagningstillfället kunde inte någon oljehinna ses på lakvattendammen.

7.3.2 Allmänna parametrar

pH, konduktivitet, salinitet, temperatur mättes på bulkvattnet i fält.

Proverna på bulkvattnet togs i maskindiskade polyetenflaskor som sköljts med avjoniserat vatten. Prov togs genom att öppna och stänga en flaska på 0,5m djup. Flaskan för provet sköljdes med bulkvattnet en gång innan de toppfylldes med bulkvattenprov. Proverna transporterades till laboratoriet i kyltransport (+4°C).

7.3.3 Metaller

Prov på ytfilmen togs genom att stämpla plattorna mot vattenytan. Plattorna lades sedan i petriskålar med lock som förslöts med parafilm. Provtagaren för plattorna sköljdes med bulkvattnet innan plattorna fastsattes. Vid hanteringen av plattorna användes plasthandskar. Plattorna transporterades i kyltransport till laboratoriet och förvarades i kylskåp 2h innan uppberedningen inför analys.

Prov på bulkvattnet togs genom att öppna och stänga en flaska på 0,5 m djup. Flaskorna toppfylldes med bulkvatten att först sköljas och sedan fyllas. Flaskorna transporterades i kyltransport till laboratoriet.

7.3.4 Organiska parametrar

Prov på ytfilmen togs genom att stämpla plattorna mot vattenytan. Plattorna lades sedan i en glasbägare som förslöts med folie. Provtagaren för plattorna sköljdes med bulkvattnet innan plattorna sattes fast. Plattorna transporterades i kyltransport till laboratoriet och förvarades i kylskåp, 1 dygn, innan upparbetningen för analys.

Prov på bulkvattnet togs genom att öppna och stänga en flaska på 0,5 m djup. Flaskorna för provet sköljdes med bulkvattnet en gång innan de fylldes med bulkvattenprov. Till flaskorna tillsattes 2g natriumazid vardera. Natriumazid hämmar den biologiska nedbrytningen. Konservering med 0,2 vikts-% natriumazid och förvaring i kyla i maximalt en vecka för lakvattenprov före analys av organiska föreningar rekommenderas¹³. Flaskorna transporterades i kyltransport till laboratoriet.

7.3.5 Blankprov

Några plattor användes för blankprov de förvarades och hanterades på liknande sätt som plattorna för metall och organiska parametrar. Frånsett att de aldrig sattes fast i provtagaren eller stämplades mot vattenytan.

7.3.6 Upptagen ytfilm

Tre förinvägda plattor stämplades på samma sätt som de andra och förvarades i en vägd petriskål, de användes för att beräkna hur mycket av ytfilmen som togs upp.

7.4 Upparbetning och analys

Innan analysen var det nödvändigt att upparbeta proverna på olika sätt. Bland annat måste ytfilmen som fastnat på plattorna extraheras för att få fram prov som kan lämnas till laboratoriet för vidare upparbetning och analys. Extraktions och analysmetoderna ser olika ut för de olika parametrarna, vilket gör att de även här beskrivs i de olika grupperna för sig.

7.4.1 Allmänna parametrar

Plattorna avskakades så att ytfilmen och det eventuella vattnet kunde överföras till ett provrör som lämnades in för analys av TOC. Bulkvattnet lämnades in för analys som det var direkt från provtagningen.

Följande analysmetoder användes:

TOC	SS 028199, Astro 2001
pH	SS 028122-2
Susp	SS 028112-3
COD	LCK 114/814, Dr Lange
BOD	SS 028143-2

7.4.2 Metaller

Plattorna för det blanka provet sköljdes av med 10 ml koncentrerad suprapur salpetersyra ner i en petriskål. Dessa 10 ml överfördes till en 50 ml mätkolv och späddes med avjoniserat vatten till 50 ml. Extraktet lämnades in för analys.

De 18 plattorna för ytfilmsprovet sköljdes av med syra till en önskad totalvolym av 50 ml, avsköljningen skedde i omgångar. Ytfilmsprovet består av ytfilm plus en viss mängd vatten som fastnat på plattorna. Utav dessa 50 ml, överfördes 10 ml till ytterligare en 50 ml mätkolv och späddes med avjoniserat vatten till 50 ml.

Utspädningen är nödvändig för att analysinstrumentet inte skall förstöras av den starka syran. Extraktet lämnades in för analys.

Bulkvattnet lämnades in för analys som det var.

Följande analysmetoder användes:

Bly,	<i>Pb</i>	SS 028184
Kadmium,	<i>Cd</i>	SS 028184
Koppar,	<i>Cu</i>	SS 028184
Nickel,	<i>Ni</i>	SS 028184

7.4.2.1 Organiska parametrar

Teflonplattorna extraherades med hexan/acetone (1+1 och 3+1; 1000 ml). Extraktionen genomfördes i omgångar och plattorna fick ligga på skakbord i respektive blandning i ca 2h. En ytterligare sköljning skedde av plattorna innan, extraktet fördes över till glasflaskor och förvarades i kylskåp innan fortsatt upparbetning.

Extraktet indunstades till ca 20 ml volym med en Rotovap. Volymen minskades ytterligare med hjälp av kvävgas. Slutvolymen var ca. 5 ml. Extraktet extraherades med HCl (0,5 M; 5 ml) för att tvätta bort rester av acetone. Sura och neutrala föreningar separerades genom att skaka extraktet med natriumhydroxid (0,5 M, 4 ml). Organfasen sparades för analys av neutrala lipofila föreningar. Natriumhydroxidfasen surgjordes med HCl (6 M; 0,5 ml) och extraherades med hexan / MTBE två gånger (2ggr 1,5 ml). Extrakten slogs ihop och torkades över natriumsulfat. Extraktet acetylerades. Prov som skall analyseras för innehåll av klorfenoler acetylerades med ättiksyraanhydrid och natriumacetat vid 75°C i 20 min. Kaliumkarbonat (0,8 M, 4 ml) tillsattes och provet skakades kraftigt i tre min för att eliminera överskottet av reagens. Derivatet torkades över natriumsulfat och indunstades till 0,5 ml. Det acetylerade extrakten kromatograferas på kiselgel (5% vatten). Provet applicerades på kolonnen och eluerades med n-hexan (4,5 ml). Det acetylerade klorfenolerna eluerades med MTBE / hexan (1+9; 5 ml).

Den neutrala fraktionen kromatograferas på kiselgel (5% vatten). Kolonnen eluerades med hexan (10 ml). Detta eluat analyserades på innehåll av PAH med hjälp av GC-FID.

För att analysera PBDE, PCB och klorbensener skakades hexaneluatet (PAH-provet) med konc. svavelsyra och kromatograferades ånyo på en kiselgelkolonn. Även i detta fall eluerades kolonnen med hexan (5 ml). Detta eluat analyserades på GC-ECD.

Analys av klorfenoler, PBDE, PCB och klorbensener utfördes på en HP 5890 A med en autoinjektor av modell HP 7673. ECD-detektorn var inställd på 300°C och injektionsporten var av splitlessmodell. Splittless under 0.5 minut och ett splittflöde på 25 ml/min. Injicerad mängd var 1 µl. Injektionstemperaturen var 270°C och detektortemperaturen 300°C.

Kapillärkolonnen var 30 meter med en ID på 0.25 mm som var belagd med en bunden fas (DB-5, J&W Scientific, Folsom, CA, USA) på 0,25 µm. Trycket över kolonnen var 20 psi. Helium användes som bärgas med ett flöde på 35 cm/s. Temperaturprogrammet var som följer: isotermt i 1 minut vid 45°C och därefter höjdes temperaturen med 5°C / minut till 200°C, därefter 10 °C / minut till 265°C som hölls i 7 minuter. För integrering, kvantifiering och utvärdering av diagrammen utnyttjades det PC-baserade kromatografiprogramvaran Tutbochrom Workstation™.

För analys av PAH och alkaner användes en liknande instrumentuppsättning men med FI-detektor.

8 Resultat

Koncentrationerna i ytfilmen är beräknade efter följande principer:

- Teflonskivorna fångar upp ett mikrolager, samt medföljande vatten, som är av en viss tjocklek och vars densitet sätts ungefär lika med vattnets.
- Blankprovets koncentration dras av från ytfilmens, relaterat till ytorna på plattorna.

8.1 Allmänna parametrar

Tabell 2. Resultat, allmänna parametrar

	Bulk 2001	Ytfilm 2001	Ef - SE	Bulk 2000	Medel*
TOC (mg/l)	110	330	3 - 11000	140	235
pH Fält	7,4			7,6	7,5
Analys	7,7				
COD mg/l	290			430	745
BOD ₇ mg/l	14			24	26
Konduktivitet µS/cm	2130			398	954
Salinitet ppt	1,5			1	6
Susp mg/l	28			2100**	62

*Medel avser medelvärden från tidigare karakteriseringar.

**2100 mg/l är den högsta uppmätta suspenderade torrsbstanshalten hitintills.

Som framgår av de grå zonerna i tabellen har inga andra parametrar än TOC analyserats på ytfilmen, detta beroende av en för liten provvolym.

8.2 Metaller

Tabell 3. Resultat, metaller

	Bulk 2001	Ytfilm 2001	Ef - SE	Bulk 2000	Medel*
Kadmium µg/l	0,43	5,54	12,9 - 256	0,2	0,27
Bly µg/l	1,6	94,2	58,8 - 4630	1,22	4,7
Koppar µg/l	3,3	-	-	7,64	22,3
Nickel µg/l	14,0	70,8	5,1 - 2840	26,2	24,5

-Värde saknas

*Medel avser medelvärden från tidigare karakteriseringar

Kopparhalten visade sig vara högre för kontrollen än för ytfilmsprovet vilket ger ett negativt värde på ytfilmsresultatet efter avdrag. Inga resultat finns därför för

kopparkoncentrationen i ytfilmen. Som framgår av de tre övriga metallerna är koncentrationen i ytfilmen genomgående högre.

Tabell 4. Metallhalter per teflonskiva.

	Blank µg/platta	Ytfilm µg/platta
Kadmium µg/l	0,0016	0,0053
Bly µg/l	0,032	0,0944
Koppar µg/l	0,28	0,13
Nickel µg/l	0,0083	0,0556

8.3 Organiska parametrar

Precis som med kopparhalten visade sig några organiska ämnen vara högre för kontrollen än för ytfilmsprovet vilket ger ett negativt värde på ytfilmsresultatet efter avdrag. Inga resultat finns därför för PCB-138, 1,2,3-CIBz, 1,2,3,4-CIBz och HCB i ytfilmen. Analysen gav inga detekterade halter av PAH, varken för lakvattnet, blankprovet eller i ytfilmen, med detektionsgräns 0,1µg/l.

Tabell 5. Resultat, PCB

	Bulk 2001 ng/l	Ytfilm 2001 µg/l	Ef	SE	Sediment 2000 mg/kg TS	Medelvärden Sediment mg/kg TS
PCB-28	1,1	0,26	229	-42	- -	0,03
PCB-53	<0,01	2,67	x			
PCB-52	<0,01	2,91	x		0,002	0,03
PCB-101	0,2	0,012	60	-9,4	0,002	0,03
PCB-118	<0,01	0,20	x		0,002	0,02
PCB-153	0,4	0,137	347	-13	0,002	0,02
PCB-138	<0,01	-	-		0,002	0,03
PCB-180	<0,01	0,29	x		0,002	0,01
PCB-209	<0,01	<0,01	x			
Summa PCB	6	16,63	3022		0,013	0,18

-Värde saknas

- - Ämnet har analyserats men ej detekterats

x går inte att beräkna, då halter för bulkvattnet eller ytfilmen saknas.

Tabell 6. Resultat, Klorbensener, PCP och Lindan

	Bulk 2001 ng/l	Ytfilm 2001 ng/l	Ef	SE	Medelvärden Vatten µg/l
1,2,3-CIBz	1,5	-	x	x	Max 0,06
1,2,3,4-CIBz	<0,01	-	x	x	--
HCB	<0,01	-	x	x	--
PCP	1,3	88,8	67,7	4375	0,07µg/l
Lindan	<0,01	10,4	x	x	-

- Värde saknas

-- Ämnet har analyserats men ej detekterats

x går inte att beräkna, då halter för bulkvattnet eller ytfilmen saknas.

Tabell 7. Resultat, Polybromerade difenyletrar

	Bulk 2001 ng/l	Ytfilm 2001 ng/l	Ef	Bulk 2000 ng/l	Sediment 2000 µg/kg TS	Medelvärden Vatten ng/l / Sediment µg/kg TS
PBDE-47	<0,01	135,0	x	6,2	2,5	0,01/2
PBDE-100	<0,01	11,4	x	1,1	0,45	0,002/0,38
PBDE-99	<0,01	139,6	x	5,4	2	0,01/2
PBDE-154	<0,01	-	x			
PBDE-153	<0,01	20,9	x			

- Värde saknas

-- Ämnet har analyserats men ej detekterats

x Ef går inte att beräkna, då halter för bulkvattnet eller ytfilmen saknas.

Tabell 8. Resultat, Alkaner

	Bulk 2001 µg/l	Ytfilm 2001 µg/l	Ef	SE	Medelvärden Vatten mg/l / Sediment mg/kg TS
C-12	0,15	-	x		
C-13	0,04	411,2	10850	20558	
C14	<0,001	475,0	x		
C-15	<0,001	586,0	x		
C-16	<0,001	679,2	x		
C17	0,08	1067,3	13859	53346	
Pristan	<0,001	323,8	x		
C-18	0,30	1047,3	3526	52335	
C19	<0,001	837,7	x		
C-20	0,05	866,3	17173	43298	
C21	1,01	943,3	931	47115	
C-22	0,05	889,4	19018	44468	
C23	0,03	1175,4	38669	58779	
C24	<0,001	1258,7	x		
C25	<0,001	3339,1	x		
C-26	<0,001	7620,3	x		
C27	<0,001	11661,4	x		
C28	<0,001	16923,9	x		
C29	<0,001	11394,8	x		
Squalan	5,99	0	0	-300	
C30	<0,001	8995,9	x		
C31	0,24	4356,0	18019	217788	
C-32	<0,001	3736,3	x		
C33	0,56	2268,3	4031	113387	
C34	0,32	1119,4	3488	55954	
Summa	8,81	116898,5			1,6 / 847

- Värde saknas

x går inte att beräkna, då halter för bulkvattnet eller ytfilmen saknas.

8.4 Upptagen ytfilm

Tjockleken på den upptagna ytfilm var 0,05 mm, dvs 50 µm. 1 liter ytfilm täcker en area av hela 200 m², alltså en mycket tunn film på en mycket stor area.

9 Utvärdering av provtagningsmetoden

Tankar kring utvärderingen och provtagningsmetoden;

- För att kunna avgöra hur mycket som skivorna kontaminerade och hur hanteringen innan och efter provtagningen påverkade, bör flera kontroller av plattorna göras. Skivorna bör testas redan efter första rengöringen.
- Skivorna var inte plana från början, utan behövdes planas ut. Något som var tidskrävande och kan ha inneburit kontaminering.
- Alla skivor bör vägas innan och efter provtagningen för att se hur stor mängd ytfilm de tog upp.
- Vadarbyxor eller konventionell båt bör inte användas vid provtagning av ytfilm.

10 Utvärdering av resultat

Analysresultaten har jämförts med tidigare analyser gjorda på samma lakvattendamm av lakvatten och sedimentet. Samt med medelvärden för tidigare karakteriseringar av lakvatten¹³ och Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag¹².

Den här studien visar inte i vilken form de ämnen som kunnat detekteras återfinns i.

Troligen är många av ämnena bundna till partiklar och humusämnen i ytfilmen.

Humusliknande föreningar, som det finns gott om i ytfilmen, kan komplexbinda metaller och bilda stabila komplex, de kan även binda till sig vissa organiska föreningar. Biotillgängligheten och därmed toxiciteten varierar med förekomstformen. Lakvattnet förväntas dessutom spädas ut och koncentrationerna av föroreningarna minskar således när de når recipienten, fallet bör vara det samma med ytfilmen. En fråga är hur koncentrationerna av metallerna och de organiska miljögifterna i ytfilmen slår mot det akvatiska livet och hur mycket som eventuellt kan tänkas föras vidare från ytfilmen till atmosfär, bulkvatten och sediment.

Det är svårt att relatera halterna av de organiska parametrarna i ytfilmen till några gräns- eller riktvärden, då de inte vanligen återfinns i vattenfasen. Halter har tidigare mestadels relaterats till mg/kg TS, för sediment och i olika organismer.

10.1 Allmän karakterisering

10.1.1 Bulkvattnet

pH för det aktuella lakvattnet uppmättes till 7,4 vilket är normalt i jämförelse med andra lakvatten. pH indikerar att upplaget befinner sig i den metanbildande anaeroba omvandlingsfasen eller i den humubildande omvandlingsfasen. Saliniteten och konduktiviteten var även de normala i jämförelse med andra lakvatten.

Halten suspenderad torrs substans var 28 mg/l vilket är normalt för lakvatten, i naturliga vatten är halterna normalt lägre. Halterna COD och BOD var normala för lakvatten, men mycket högre än för naturliga vatten. TOC halten i lakvattnet var hög. Halterna av organiskt kol är vanligen höga i lakvattnet.

10.1.2 Ytfilmen

Berikningsfaktorn Ef visar att TOC halten var tre gånger så hög i ytfilmen än i bulkvattnet. Om hänsyn tas till det mycket tunna skiktet som insamlades visar SE ännu högre anrikning. Övriga allmänna parametrar saknas pga små provvolymen för ytfilmen.

10.2 Metaller

10.2.1 Bulkvattnet

Kadmiumhalten i bulkvattnet var 0,43 µg/l vilket var dubbelt så mycket jämfört med karakteriseringen 2000. Det är dock fortfarande normalt för lakvatten. Enligt bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag är halterna höga och vattnet klassas som att det kan ge ökade risker för biologiska effekter¹².

Nickel-, koppar- och blyhalterna i bulkvattnet, var normala för lakvatten. Halterna är måttligt höga och effekter kan förekomma enligt Naturvårdsverket¹².

10.2.2 Ytfilmen

Kadmiumhalten i ytfilmen, 5,54 µg/l, och berikningsfaktorn, Ef är 12,9, visar tydligt förhöjda halter i ytfilmen. Halter över 1,5 µg/l, kan enligt Naturvårdsverket¹², påverka överlevnaden hos vattenlevande organismer redan vid kort exponering.

Bly, 94,2 µg/l, berikas ännu mer än kadmium i ytfilmen och har Ef är 58,8. Halter över 15 µg/l, kan enligt Naturvårdsverket¹² påverka överlevnaden hos vattenlevande organismer redan vid kort exponering.

Nickel, 70,8 µg/l, har en berikningsfaktor av 5,1 i ytfilmen vilket överensstämmer med ett tidigare resultat för naturligt vatten⁸. Vilket gav generella Ef-faktorer mellan 1-2 för metaller, där nickel och zink avvek med Ef ≈5. Enligt Naturvårdsverket¹² är halten hög och vattnet kan ge ökade risker för biologiska effekter.

Kopparkoncentration i ytfilmen underskrider den som vi fick fram via blankprovet. Detta medför att varken berikningsfaktorn eller koncentrationen kan beräknas, som då får negativa resultat. Att det har blivit så kan bero av många olika faktorer.

10.3 Organiska parametrar

10.3.1 PCB

PCB har ofta återfunnits i ytfilmen och inte i bulkvattnet i tidigare studier av ytfilm i kontaminerade vatten. Det framgår tydligt från resultaten av analyserna att det går att detektera PCB-halter som är högre i ytfilmen än i bulkvattnet, berikningsfaktorer upp till 347 för vissa kongener visar detta. Det går inte att räkna ut Ef faktorer för alla PCB-kongener, då vissa inte detekterades i bulkvattnet. Summa PCB ger en Ef av 3022. Tidigare uppmätta halter av PCB i ytfilmen i kustområden ger Ef mellan 10¹ och 10⁴ eller mer³.

10.3.2 Klorbensener, PCP och lindan

Klorbensener kunde inte detekteras i ytfilmen, men 1,2,3-ClBz återfanns i bulkvattnet, med en koncentration av 1,5 ng/l.

Pentaklorfenol, PCP, återfanns i både bulkvattnet (1,3 ng/l) och ytfilmen (88,8 ng/l).

Lindan, g-HCH, kunde inte detekteras i bulkvattnet men återfanns i ytfilmen (10,4 ng/l).

10.3.3 Bromerade flamskyddsmedel

Ingen av de fem analyserade kongenerna kunde detekteras i bulkvattnet. Vid den tidigare karakteriseringen hade tre av dessa återfunnits. I ytfilmen uppmättes nu halter på dessa tre som var mycket högre.

10.3.4 PAH

PAH kunde inte detekteras i varken ytfilmen eller lakvattnet. I den tidigare karakteriseringen av lakvattnet återfanns en del föreningarna i för lakvatten normala koncentrationer.

10.3.5 Alkaner

Både i bulkvattnet och ytfilmen uppmättes halter av alkaner. Summa alifater i bulkvattnet 0,009 mg/l och i ytfilmen 118 mg/l. Bland nio tidigare karakteriseringar av lakvatten är den störst uppmätta halten 5,4 mg/l.

EGOM (extraherbart gaskromatograferbart organiskt material) kunde inte detekteras i den tidigare karakteriseringen av lakvattnet. Inga andra analyser gjordes som kunde ha detekterat alifater.

11 Diskussion

Syftet med den här studien var att utveckla en provtagningsmetod för ytfilm och att utvärdera denna. För att kunna få relevans kring varför provtagning av ytfilmen kunde vara intressant, var det nödvändigt att generellt beskriva ytfilmen och dess egenskaper. Något som inte är helt klart är huruvida koncentrationsberäkningarna ger en rättvis bild av vad som finns i ytfilmen. I koncentrationsberäkningarna tas medföljande vatten med i volymen ytfilm, den egentliga koncentration i ytfilmen kan alltså tänkas vara ännu högre.

Organiska och icke organiska partiklar ackumuleras i mikrolagret. När man använder en fast adsorberare är det troligt att dessa partiklar och organismer adderas till materialet. Resultat baserat på extraktion med organiska lösningsmedel kommer därför att reflektera en matris av både lösta ämnen och ämnen extraherade från partiklar och organismer.

Hur ytfilmen påverkar sin omgivning är svårt att säga. Någon toxikologisk bedömning kan inte ges inom ramen för denna studie.

Ytfilmsprovtagning innebär att mindre mängder vatten behöver tas hem för analys och då ytfilmen beror av bland annat bulkvattnets innehåll av olika föreningar kan betyda att en första kontroll av ytfilmen kan minska analysbehovet på bulkvattnet och sediment. Att använda vadarbyxor eller konventionell båt vid denna typ av provtagningar är inte rekommenderad. Genom att virvla upp bottenmaterial kan proverna som insamlas från bulk vatten och ytfilm kontamineras avsevärt. Dessutom finns risk för att själva vadarbyxor eller båtskrovet kontaminerar proverna som samlas in. Det bästa vore om proverna tas från en fast anordning, t ex. en brygga. Sekundärt kan det vara bra att samla in ytfilmsprov med en radiostyrd insamlare, vilket även ger fördelen av större analyserbar provmängd.

12 Slutsatser

- Provtagningsmetoden behöver utvecklas men har en stor potential att kunna användas relativt enkelt med avseende på att studera ytfilmens anrikning av organiska ämnen och tungmetaller.
- Undersökning av ytfilmen är relevant med tanke på den stora andelen organiska föreningar och metaller som ansamlas där och bör i framtiden även ingå i studier av lakvatten som komplement till bulkvatten och sediment. Resultatet visar detta tydligt genom att hydrofoba föreningar återfinns i ytfilmen i koncentrationer över de som detekterades i bulkvattnet
- Studier av miljöföroreningar i ytfilm är viktiga, då det från ytan av ett vattendrag finns en stor spridningspotential till omgivande vatten, atmosfär och biota.

13 Referenser

1. Betänkande av Kemikalieutredningen. Varor utan faror - Förslag till genomförande av nya riktlinjer inom kemikaliepolitiken. SOU 2000:53, Miljödepartementet. Fritzes Kundservice, 106 47 Stockholm 2000.
2. Carlson DJ, Mayer LM. Enrichment of dissolved phenolic material in the surface microlayer of coastal waters. *Nature* 1980; 286:482-3.
3. GESAMP. Joint Group of Experts on the scientific aspects of Marine Environmental Protection. The sea-surface microlayer and its role in global change. WMO Geneva, 1992.
4. Hessen DO, Gjessing ET, Knulst JC, Fjeld E. TOC fluctuations in a humic lake as related to catchment acidification, season and climate. *Biogeochemistry* 1997; 36:139-51.
- 5a. Huhnerfuss H. On the problem of sea-surface film sampling: A comparison of 21

- microlayer-, 2 multilayer-, and 4 selected subsurface samplers. Part 1. Meerestechnik 1981; 12:137-42.
- 5b. Huhnerfuss H. On the problem of sea-surface film sampling: A comparison of 21 microlayer-, 2 multilayer-, and 4 selected subsurface samplers. Part 2. Meerestechnik 1981; 12:170-3.
6. Hunter KA. Chemistry of the sea-surface microlayer. In: The Sea Surface and Global Change. Eds.: Liss, PS and Duce; RA. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1996: 287-319.
7. Hunter KA, Liss PS. Organic surface films. Marine Organic Chemistry. In: Marine Organic Chemistry, Eds.: Duursma, E.K. and Dawson, R. Amsterdam: Elsevier Scientific Ltd., 1981: 259-97.
8. Karlsson M. Chemical characterisation of the surface microlayer and bulk water from a humic lake. Linköping: Linköpings universitet, 2000; Final thesis.
9. Knulst JC. Interfaces in aquatic ecosystems: Implications for transport and impact of anthropogenic compounds Lund, Sweden: Ph D thesis Lund University, 1996.
10. Knulst JC, Backlund P, Hessen DO, Riise G, Södergren A. Response of surface microlayers to artificial acid precipitation in a meso-humic lake in Norway. Water Res. 1997; 31:2177-86.
11. Naturvårdsverket. Föroreningar i deponier och mark - Ämnens spridning och omvandling. Solna: Naturvårdsverket, 1996; Rapport 4473.
12. Naturvårdsverket. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet - Sjöar och vattendrag. Uppsala: Almqvist & Wiksell Tryckeri, 2000; Rapport 4913.
13. Oman C, Malmberg M, Wolf-Watz C. Handbok för lakvattenkaraktisering - Metodik för karakterisering av lakvatten från avfallsupplag. Stockholm: IVL Svenska Miljöinstitutet AB, 2000; B 1354. (B-report series; vol B1354).
14. Sugimoto T, Chen SH, Muramatsu A. Synthesis of uniform particles of CdS, ZnS, PbS and CuS from concentrated solutions of the metal chelates. Colloid Surface A 1998; 135:207-26.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

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

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

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

Forskning- och utvecklingsprojekt publiceras i

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

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



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

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

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

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

www.ivl.se