SGI

Klippan Läderfabrik
Klippans kommun

Rapport
Klippans Kunskapsprojekt

Arsenik och krom – Förekomst, mobilitet och markfilter med järn(0) som åtgärdslösning

Datum:	2006-10-06
Diarienr:	1-0504-0244
Uppdragsnr	12486
Uppdragsansvarig:	David Bendz
Handläggare:	Ola Arvidson, Ida Axelsson, Karin Axelström, Christel Carlsson, Paul Frogner Kockum, Karin Kockum

SGI

FÖRORD

Den föreliggande rapporten är slutrapporten i det kunskapsförsörjningsprojekt som initierades i samarbete med Klippan kommun och huvudstudiens projektgrupp. I rapporten tas ett antal frågeställningar upp vilka är relevanta vid riskbedömning och val av åtgärdslösning för mark och grundvatten där arsenik och krom uppträder i kombination. Speciellt behandlas markfilter med nollvärt järn som efterbehandlings- eller skyddsåtgärd.

Rapporten riktar sig till samtliga aktörer inom EBH-området i Sverige med intresse för riskbedömning och efterbehandlingsåtgärder med avseende på arsenik och krom.

Jag vill tacka de två projektledarna för huvudstudien Tomas Henrysson (Conviro AB) och Helena Branzén (DGE Mark och Miljö AB) samt Anna Sorelius (LS Skåne) för stöd och engagemang.

Inom ramen för projektet har två examensarbeten genomförts i samarbete med Per Warfvinge på Instutionen för kemiteknik på Lunds Tekniska Högskola och Olof Berglund på avdelningen för kemisk ekologi och ekotoxikologi, Lunds Universitet. Dessa examensarbeten finns bilagda denna rapport och jag vill tacka Per och Olof samt examensarbetarna Ida Axelsson och Ann-Ida Bridholm för strålande och engagerade arbetsinsatser.

Malmö den 6 oktober 2006

David Bendz

SAMMANFATTNING

Både arsenik och krom är redoxkänsliga och deras mobilitet, toxicitet och biotillgänglighet varierar med oxidationstalet. Denna rapport tar upp ett antal relevanta frågeställningar vid efterbehandling av mark och grundvatten där arsenik och krom uppträder i kombination och speciellt där markfilter med nollvärt järn kan vara aktuellt som efterbehandlings- eller skyddsåtgärd. Ett sådant objekt är fastigheten där den f.d läderfabriken i Klippan är belägen. Marken omkring läderfabriken i Klippan har i flera undersökningar konstaterats vara kraftigt förorenad med framförallt krom och arsenik och förhöjda koncentrationer av dessa metaller har även uppmätts i grundvattnet. Syftet med denna studie har varit att (i) Inventera statliga objekt där förhöjda halter av As och Cr föreligger. (ii) Beskriva de processer och mekanismer som styr mobiliteten för arsenik och krom under olika betingelser samt utvärdera nollvärt järn markfilter (reaktiva permeabla barriärer) som efterbehandlings- eller skyddsåtgärd. (iii) Utreda om eventuella toxiska samverkanseffekter mellan arsenik och krom föreligger (iv) Föreslå ett preliminärt program för försök i labskala för att utvärdera markfilter som åtgärdslösning.

Med markfilter (jämför eng: permeabel reactive barrier, PRB) avses här en installation av ett reaktivt material i marken med syfte att reducera halten av miljö- och hälsostörande ämnen i vatten. Markfiltertekniken förlitar sig på naturliga gradienter för att transportera grundvatten genom barriären och tekniken är därför relativt kostnadseffektiv och begränsar exponering för farliga ämnen genom att behandlingen av grundvattnet utförs under mark. Tekniken kräver inga konstruktioner ovan mark, vilket underlättar normal markanvändning. Dock kräver markfilter som åtgärdsläsning ett större underlag gällande hydrologiska förhållanden på den förorenade platsen än vad som vanligen finns tillgängligt. Erfarenhet visar att nedsättning av prestanda kan ske till följd av: förlust av reaktivitet, minskning i permabilitet pga av utfällningar, uppkomst av preferentiella flödesvägar, läckage genom att vattnet leds vid sidan om den reaktiva zonen. Markfiltertekniken är relativt ung men ändå väletablerad i USA, Kanada och i vissa Europiska länder och har använts för att reducera halten av både organiska och oorganiska ämnen. De första fullskalemarkfiltren med nollvärt järn byggdes i USA 1994. Än så länge är de Svenska erfarenheter på detta område mycket begränsade. Enligt vissa bedömare (Gaboriau, 2005) så har Europa, hittills haft en låg nivå av kommunikation och kunskapsspridning från forskning och utveckling samt operativa projekt inom markfilterteknik. Detta har inneburit: svårigheter att utnyttja erfarenheter, brist på information hos alla involverade parter (problemägare, myndigheter, konsulter och entreprenörer) och liten koordination av forsknings- och utvecklingsinsatser.

Underlaget till den genomförda inventeringen är de så kallade 30-listor från Sveriges samtliga 21 länsstyrelser. Listan innehåller endast förorenade objekt som är i inventerings-, undersöknings eller åtgärdsfas. Totalt har underlag för 150 stycken förorenade objekt samlats in. Samtliga objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla. Av de 150 objekten utgör 110 stycken områden med arsenik som primär förorening, 40 stycken med krom som primär förorening och sammanlagt finns hela 58 stycken objekt som var förorenade av både krom och arsenik. Det finns få utvärderingar eller rapporterade erfarenheter av utförda efterbehandlingar. Erfarenhetsåterföring är viktigt för att kunna utveckla och kostnadseffektivisera framtida saneringsobjekt och borde ses som en naturlig och obligatorisk del i det totala uppdraget.

Med hjälp av ett standardiserat toxicitetstest som använder testorganismen *Daphnia magna* undersöktes 48-timmars akuttoxicitet av As (V) och Cr(VI), både individuellt och i

kombination för att utreda om eventuella samverkanseffekter förelåg. Resultatet visar att med ganska god säkerhet kan man anta att den toxiska verkan på *Daphnia magna* vid miljörelevanta koncentrationer av As(V) och Cr(VI) inte blir större än additativ.

Med syftet att undersöka redoxförhållandenas betydelse vid simultan reducering av krom och sorption av As med nollvärt järn har 24 h batchförsök genomförts vid olika redoxnivåer. Resultaten visade att Fe(0) har potential att avlägsna både As och Cr från förorenat vatten både under oxiderande och svagt reducerande förhållanden. Detta är ett gynnsamt resultat om man beaktar de redox-dynamiska förhållanden som råder vid Klippan Läderfabrik. Redoxförhållandena påverkar dock avlägsningshastigheten och effektiviteten. Detta bör beaktas vid design av markfilter med nollvärt järn för simultan rening av arsenik- och kromförorenat grundvatten. Under oxiderande förhållanden var avlägsnandet av totalhalten av både As och Cr snabbare och mer fullständigt än under reducerande förhållanden. Detta resultat var förväntat när det gäller As eftersom bildning av järnoxidytor gynnas av syretillgång. För Cr var däremot resultatet överraskande eftersom reduktionen av Cr(VI) till Cr(III) förväntas vara en process som gynnas av en reducerande miljö. Även vid oxiderande förhållanden visade det sig att det nollvärda järnet primärt oxideras av Cr(VI). En förklaring är att den höga graden av fastläggning av Cr beror av sorption på de bildade järnhydroxidytorna och därefter en evenuell reducering till Cr(III). Indikationer finns på att manganoxider på järnytorna kan reoxidera Cr(III) till Cr(VI) under vissa förhållande.

För att utvärdera det reaktiva filtermaterialet och en preliminär inverkan av bakgrundskemin på filtrets prestanda bör en kapacitetsbestämning i lab utföras genom batch- och kolonntest. Batchtesterna är enkla och snabba att genomföra men representerar i många fall förhållanden (ex redox, pH, kontakttid, L/S förhållande etc) som inte är realistiska för fältförhållanden, men testerna är fördelaktiga om man önskar styra de huvudsakliga tillståndsparametrarna, pH och redoxpotential. Perkolationstest representerar mer realistiska förhållanden och bör därför användas i kombination med batchtester.

1 INLEDNING 7

1.1 BAKGRUND OCH SYFTE 7
1.2 KLIPPAN LÄDERFABRIK 8

2 FÖREKOMST 9

2.1 ALLMÄNT 9
2.2 INVENTERING AV STATLIGA EFTERBEHANDLINGSOBJEKT 9
2.3 BAKGRUNDSHALTER ARSENIK 10
2.3.1 Jord och berg 10
2.3.2 Grundvatten och ytvatten 11
2.4 BAKGRUNDSHALTER AV KROM 11
2.4.1 Jord och berg 11
2.4.2 Grundvatten och ytvatten 12

3 MOBILITET OCH TOXICITET 13

3.1 GENERELLT 13
3.2 LÖSLIGHET OCH MOBILITET FÖR ARSENIK 14
3.3 LÖSLIGHET OCH MOBILITET FÖR KROM 15
3.4 EKOTOXICITET, HÄLSOEFFEKTER OCH SAMVERKANSEFFEKTER 16
3.4.1 Allmänt 16
3.4.2 Akuttoxicitet av As(V) och Cr(VI) på Daphnia magna 17
3.5 ORAL BIOTILLGÄNGLIGHET 18
3.5.1 Inledning 18
3.5.2 Definition 18
3.5.3 Faktorer som styr biotillgänglighet 19
3.5.4 In vitro metoder för bestämning av biotillgänglig fraktion 19
3.5.5 Oral biotillgänglighet av As och Cr 20

4 SIMULERING AV REDOXFÖRHÅLLANDENAS BETYDELSE 21

5 MARKFILTER OCH JÄRN(0) SOM ÅTGÄRDSLÖSNING 24

5.1 MARKFILTER 24
5.1.1 Allmänt 24
5.1.2 Aktiva processer 25
5.2 JÄRN SOM REAKTIVT MATERIAL I MARKFILTER 27
5.2.1 Nollvärt järn 27
5.2.2 Behandling av krom med hjälp av markfilter 27
5.2.3 Behandling av arsenik med hjälp av markfilter 28

6 EXPERIMENTELL UTVÄRDERING AV JÄRN(O) FÖR ATT BEGRÄNSA MOBILITETEN FÖR KROM OCH ARSENIK I KOMBINATION 30

6.1 INLEDNING 30
6.2 EXPERIMENTELL METOD FÖR REDOXKONTROLL 31
6.3 ANALYSMETODER 32
6.4 SAMMANFATTNING AV RESULTAT 33

7 FÖRSLAG PÅ LABFÖRSÖK FÖR ATT UTVÄRDERA MARKFILTER 36

7.1 INTRODUKTION 36
7.2 KAPACITETSBESTÄMNING I LAB 36
7.2.1 Testmetoder 36
7.2.2 Beräkning av fastläggningskapacitet vid kolonntest 37

8 REFERENSER 39

SGI

BILAGA I **INVENTERING AV STATLIGA EFTERBEHANDLINGSOBJEKT**

BILAGA II **NOLLVÄRT JÄRN FÖR AVLÄGSNANDE AV KROM OCH ARSENIK – BETYDELSE AV REDOXFÖRHÅLLANDE**

BILAGA III **AKUTTOXICITET AV ARSENIK(V) OCH KROM(VI) PÅ DAPHNIA MAGNA – INDIVIDUELLT OCH I KOMBINATION**

1 INLEDNING

1.1 Bakgrund och syfte

Arsenik och krom är vanliga föroreningar på gammal industrimark och arsenik är den vanligaste föroreningen på de objekt som finns upptagna på länsstyrelsernas 30-listor. Både arsenik och krom är redoxkänsliga och deras mobilitet, toxicitet och biotillgänglighet varierar med oxidationstalet. På gamla träimpregneringsanläggningar där behandling skett med kromatkoppararsenat (CCA) förekommer arsenik och krom i kombination med koppar.

Både arsenik och krom är redoxkänsliga och kan bilda oxyanjoner. Arsenik förekommer oftast som arsenite (As(III)) eller som arsenate (As(V)). Krom förekommer som oxyanion i oxiderat tillstånd (Cr(VI)) och är mycket mobilt i alkaliska miljöer. I en reducerande miljö förekommer Cr som katjon (Cr(III)) och är relativt immobil vid en neutral pH nivå. I aeroba, pH neutrala eller svagt sura miljöer styrs arseniks löslighet ofta av sorption på mineraloxider, framförallt järnoxider men även aluminium- och manganoxider. Vid en förändring av redox till reducerande förhållanden går dessa oxider i lösning. Även om resultat från experimentella studier inte är entydiga (Dixit och Hering, 2003) så anses den oxiderade formen av arsenik, As(V), sorbera starkare än As(III), vilket sannoliktbidrar till förhöjda As koncentrationer vid en förändring från oxiderande till reducerande förhållanden (Smedley och Kinniburgh, 2002).

Denna rapport tar upp ett antal relevanta frågeställningar vid efterbehandling av mark och grundvatten där arsenik och krom uppträder i kombination och speciellt där markfilter med nollvärt järn kan vara aktuellt som efterbehandlings- eller skyddsåtgärd. Ett sådant objekt är fastigheten där den f.d läderfabriken i Klippan är belägen. Marken omkring läderfabriken i Klippan har i flera undersökningar konstaterats vara kraftigt förorenad med framförallt krom och arsenik och förhöjda koncentrationer av dessa metaller har även uppmätts i grundvattnet. Enligt projektplanen för huvudstudien (2004-11-26) vid Klippan läderfabrik kan vissa åtgärdslösningar bli aktuella där det idag ej finns beprövade metoder till rimliga kostnader. Det finns därför ett behov av att studera nya metoder som kan innebära mer kostnadseffektiva lösningar.

Med markfilter (jämför eng: permeabel reactive barrier, PRB) avses här en installation av ett reaktivt material i marken med syfte att reducera halten av miljö- och hälsostörande ämnen i vatten.

Syftet med denna studie har varit att:

1. Inventera statliga objekt och sammanställa de erfarenheter från genomförda EBH-projekt där förhöjda halter av As och Cr föreligger.
2. Utreda om eventuella toxiska samverkanseffekter mellan arsenik och krom föreligger.
3. Baserat på litteraturstudier och geokemisk modellering beskriva de processer och mekanismer som styr mobiliteten för arsenik och krom under olika betingelser samt utvärdera nollvärt järn markfilter (reaktiva permeabla barriärer) som efterbehandlings- eller skyddsåtgärd.
4. Ta fram ett preliminärt program för försök i labskala för att utvärdera markfilter som åtgärdslösning.

1.2 Klippan Läderfabrik

På basis av de omfattande markundersökningar som genomförts på platsen så uppskattas den totala mängden förorenade massor uppgår till 30 000-40 000 ton (Conviro AB och DGE AB, 2004). De dominerande föroreningarna är krom och arsenik och förhöjda koncentrationer av dessa metaller har uppmätts i grundvattnet.

Föroreningarna gör att området bedömts vara i behov av sanering och under vintern 2003/2004 togs i Klippans kommunfullmäktige beslutet att inleda ett saneringsprojekt. En huvudstudie, som avser att visa vad som bör göras och hur detta bäst bör genomföras, startade i augusti 2004. Resultaten av studien kommer att utgöra underlag för kommunstyrelsens beslut om den slutliga efterbehandlingen. För närvarande gäller följande övergripande åtgärdsmål för området:

• Området ska efterbehandlas så att grundvattnet skyddas och inte utsätts för föroreningsrisk från verksamheten vid f.d. Läderfabriken.
• Bäljane å ska skyddas mot föroreningar.
• Områdets framtida markanvändning: "naturmark" ska medge att området blir tillgängligt för medborgarna och ska främja den biologiska mångfalden inom naturområdet.
• Fabriksbyggnaderna ska rivas och förorenat byggnadsmaterial ska omhändertas

Data som presenteras i J&W:s (2002) rapport visar att de förorenade massorna på Klippan läderfabriksområdet till övervägande del ligger över grundvattenytan men att det i områdets norra del (delområde 4 och 5, se J&W, 2002) kan finnas kontakt mellan grundvattnet och de förorenade massorna. Situationen ytterligare ett stycke norrut vid den sk norra deponikullen är oklart, men sannolikt kan grundvatten exponera deponikullen underifrån vid högt grundvattenstånd. Kompletterande undersökningar inriktade på en utökad kartering av grundvattennivån i befintliga grundvattenrör har utförts av SGI under 2003 i samband med provtagning (Bendz et al., 2004) under 2003. Resultaten från denna studie visar att arsenikhalterna i grundvattenrören längs med Bäljane å varierar över året. Enligt vattenanalyserna förekom nitrit i grundvattnet vilket indikerar att nitratreduktion pågår och att grundvattnet är reducerat. En jämförelse av As med Fe och Al koncentrationen i grundvattnet längs Bäljane å, vid ett antal mättillfällen visade en positiv korrelation. Vilket indikerar en upplösning av järnoxider (och i viss mån även aluminiumoxider) som tillsammans med reducering av arsenat bidrar till en högre löslighet under vissa perioder, som följd av en observerad tillfällig höjning av en reducerande grundvattenyta (Bendz et al., 2004). Resultaten från studien visar ett dynamiskt system där grundvatten och varierande redoxförhållanden spelar en nyckelroll för mobiliseringen och transporten av arsenik och krom. Vid riskbedömning och utformning av en åtgärdslösning bör dessa förhållande beaktas.

2 FÖREKOMST

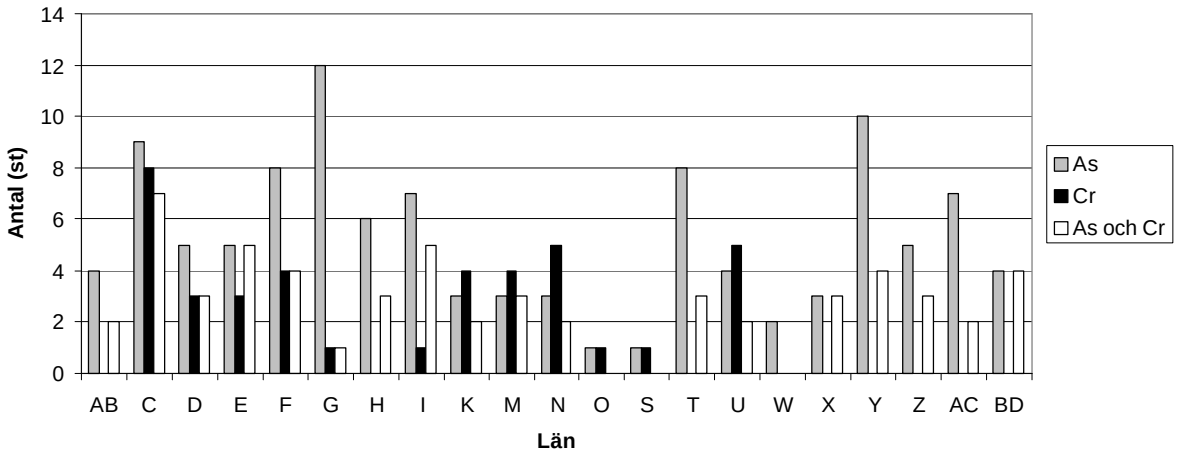
2.1 Allmänt

Arsenik förekommer naturligt i berggrunden och den rumsliga fördelningen av arsenik kan till största delen förklaras av naturliga, geologiska orsaker. Mönstren över den geografiska spridningen av arsenik i åkermark i Sverige sammanfaller i stort med SGUs kartor för arsenik i moränprov, vilket visar på berggrundens betydelse för arsenikhalten även i åkermark. Vidare så sammanfaller kartorna för biogeokemiska prov med kartorna över As i åkermark och morän (SGU, 2005). En sammanställning av naturliga bakgrundshalter presenteras i kapitel 2.3. Antropogen påverkan, historisk eller pågående, kan innebära lokalt förhöjda halter i mark och vatten, se vidare kapitel 2.2.

2.2 Inventering av statliga efterbehandlingsobjekt

En inventering av statliga objekt där förhöjda halter av As och Cr föreligger har gjorts inom ramen för detta projekt. Inventeringen finns bilagd som en separat rapport (bilaga I) och sammanfattas endast här.

Underlaget baserats på information från Sveriges samtliga 21 länsstyrelser och de så kallade 30-listor där de 30 mest förorenade objekten i länet har tagits upp. Listan innehåller endast förorenade objekt som är i inventerings-, undersöknings eller åtgärdsfas. Kontakten med länsstyrelserna har främst skett via telefonintervju. Totalt har underlag för 150 stycken förorenade objekt samlats in. Objekten är i olika faser: inventerings-, undersöknings-, åtgärdsfas eller redan åtgärdade. Samtliga objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla. Av de 150 objekten utgör 110 stycken områden med arsenik som primär förorening, 40 stycken med krom som primär förorening och sammanlagt finns 58 stycken objekt som var förorenade av både krom och arsenik, se figur 1.



Figur 1 Histogrammet visar antal rapporterade förorenade objekt med krom (n=40) eller arsenik (n=110) som primär föroreningskälla. Den vita stapeln anger antalet objekt där båda föroreningarna är representerade (n=58)..

De verksamheter som främst är källor till krom- och arsenikföroreningar är träindustrin, sågverk/impregnering med CCA-medel och ytbehandlingsverksamhet. Arsenik och arsenikföreningar utgörs till största delen av As(V)oxid som används inom trävaruindustrin. År 2003 fanns fyra godkända träskyddspreparat på den svenska marknaden som innehöll detta ämne. Förutom effekterna i miljön under träets användning uppstår problem i samband med kvittblivandet av det använda virket. Produktionen av impregnerat virke i Sverige var 280 000 m^3 år 1995 varav 78 000 m^3 användes inom landet. Objekt förorenade av verksamhet motsvarande Klippan läderfabrik, dvs garveri, kommer först på en sjätte plats av de tio mest förekommande verksamheterna/källorna.

Av de sammanställda objekten är det få som har blivit efterbehandlade och endast ett fåtal där det finns dokumenterade erfarenheter från efterbehandlingen eller kontrollprogram. Utifrån det material som samlats in finner man att 20 objekt med arsenik och 2 objekt med krom har åtgärdats eller är under efterbehandling. Att så få objekt har blivit efterbehandlade beror delvis på att det är en lång process med ett flertal förundersökningar och utredningar som ska ligga till grund för en efterbehandling. En annan orsak kan vara att ämnen som kräver olika saneringsmetoder förekommer samtidigt, vilket försvårar efterbehandlingsarbetet. Ett exempel på detta är före detta träimpregneringsplatser där arsenik, krom, koppar och ett urval av kreosots innehåll av ämnen med hög vattenlöslighet, såsom fenoler och cyanider uppträder.

Det är olyckligt att det inte finns fler utvärderingar eller rapporterade erfarenheter av utförda efterbehandlingar. Erfarenhetsåterföring är viktigt för att kunna utveckla och kostnadseffektivisera framtida saneringsobjekt och borde ses som en naturlig och obligatorisk del i det totala uppdraget.

2.3 Bakgrundshalter arsenik

2.3.1 Jord och berg

Arsenik ingår i olika koncentrationer i fler än 200 mineral. Av de mineral där arsenik är huvudbeståndsdel är arsenopyrit (FeAsS), även kallat arsenikkis, det mest förekommande arsenikmineralet. Den är vanlig i anslutning till sulfidmalmsfyndigheter i Sverige, ibland upp till procentnivåer. Bolidengruvan var en gång världens största fyndighet av arsenopyrit. Arsenik ingår även i mindre koncentrationer i sulfidmineraler såsom pyrit (FeS_2) där det övertagit svavlets plats i kristallstrukturen (Smedley and Kinniburgh 2002). Andra dominerande As-mineral är realgar (AsS), orpiment (As_2S_3), löllingit och auripigment. Förekomsten av dessa är låg i naturliga miljöer.

Enligt SGU (2005) ligger arsenikhalten i jord- och bergarter vanligen i intervallet 1–40 mg/kg. Medelhalten i jordskorpan är 1,5–2 mg/kg och i jord 6 mg/kg. Matjord innehåller i medeltal 4,0 mg/kg arsenik. Den rumsliga fördelningen av arsenik kan till största delen förklaras av naturliga, geologiska orsaker. T ex så återfinns i norra Sverige en naturligt hög arsenikmetallbelastning som kan härröras till berggrunden. Eftersom arsenik oftast förekommer i sulfidform, så kan detta förklara varför de högsta halterna i många fall är kopplade till förekomst av alunskiffer i berggrunden, t.ex. på Österlen, på södra Öland, söder om Billingen, i västra Östergötland, på västra Närkeslätten och i Jämtland.

2.3.2 Grundvatten och ytvatten

Oftast är halterna mycket låga, men om det finns förhöjda arsenikhalter i berg- eller jordarterna kan även grundvattnet innehålla måttliga halter till, under vissa omständigheter, mycket höga halter (om en jämförelse görs med Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för grundvatten).

I allmänhet är koncentrationen av arsenik i grundvatten mycket låg därför att arseniken är bunden till lermineral, metallhydroxider och organiskt material. Adsorptionen till järn-, mangan- och aluminiumhydroxider är starkast under oxiderande och neutrala till sura förhållanden, se vidare kapitel 3. Vid höga pH värden, över 8,5, minskar adsorptionsförmågan och arsenik går i lösning. Naturvårdsverkets jämförvärden som representerar bakgrundshalter i grundvattnet är 1µg/l för arsenik och för krom. Bakgrundshalterna varierar naturligtvis över landet men jämförvärdena är satta så att grundvatten som inte påverkas av någon lokal föroreningsskälla utan enbart långväga atmosfärisk transport oftast ska ligga under jämförvärdet. Inom ramen för de rikstäckande övervakningsnäten *Referensstationer grundvatten*, som finansieras av Naturvårdsverket, och *SGUs grundvattennät* analyseras arsenik två gånger per år i ytligt jordgrundvatten. Riksmedelvärdet är 0,17 µg/l och den maximalt uppmätta koncentrationen är 1,67 µg/l (SGU, 2005).

Gränsvärdet för arsenik i dricksvatten sänktes i december 2003 till 10 µg/l från tidigare 50 µg/l (SLVFS 2001:30, SOSFS 2003:17). Under 2001–2004 analyserade SGU arsenik i dricksvatten från 367 bergborrade brunnar i 14 län. Arsenikhalterna i de flesta län är under eller kring detektionsgränsen. Endast i 3,8 % (14 st) av brunnarna var arsenikhalten högre än 10 µg/l. Tidigare undersökningar visar att risken för en förhöjd arsenikhalt av är mindre i ytliga jordbrunnar, sannolikt pga av en högra redoxnivå.

I ytvatten styrs arsenikens förekomstformer och löslighet av ett komplext samspel med biologiska och icke-biologiska processer som kan påverka arsenikens transport, biotillgänglighet, metabolism och ekotoxicitet. I randen mellan grundvatten och ytvatten kan därför dramatiska omvandlingar av arseniks förekomstformer och därmed toxiska egenskaper att ske.

2.4 Bakgrundshalter av krom

2.4.1 Jord och berg

Krom tillhör den typ av metaller som kallas övergångsmetaller, och upptäcktes 1798 i mineralet krokoit, blykromat, $PbCrO_4$. Det viktigaste mineralet där krom ingår är kromit eller kromjärnsten $FeCr_2O_4$, en dubbeloxid av spinellmodifikation som återfinns i serpentinstenar. Krom ingår även i mineralen kromockra Cr_2O_3.

Kromit finns i Skandinaviska fjällkedjan, men har hittills inte varit brytvärd (Loberg, 1987; Lindström et al., 1991). Den genomsnittliga halten av krom hos bergarterna i den åtkomliga delen av jordskorpan är 125 mg/kg (Forsgren et al., 2004) och 500 mg/kg anses idag vara indikativt för ett malmförande område. Förekomster av den här malmtypen benämns ofta ortomagmatiska malmer, och bryts förutom på krom även på metaller som koppar, nickel, platina och titan. I vårt närområde finns stora ortomagmatiska malmförekomster av bl. a. nickel och krom främst i norra Finland och Ryssland, men mindre (hittills subekonomiska) mineraliseringar av detta slag finns även i Sverige (Loberg, 1987; Lindström et al., 1991).

Krom är en redox-känslig tungmetall och förekommer främst som krom +3 eller krom +6 i jordar. Den trevärda metallen, Cr^{3+}, är essentiell för högre livsformer fast förekommer oftast utfälld i naturen. När krom förekommer sexvärd i våra jordar (i form av kromat CrO_4^{2-}) sker upptag i växter lättast. Kromat är en toxisk förening och förekommer i jordar i en oxiderande miljö. Krom binds ej till sulfider i samma utsträckning som många andra spårämnen (Bjørlykke et al., 1974).

Medelhalten av krom (Cr) i matjorden är 20,5 mg/ kg . På riksnivå har 12 % av jordarna halter över 30 mg / kg (Klang och Eriksson). De högsta halterna föreligger i lerjordsområdena runt Mälaren. Kromhalterna är också höga i Västernorrlands län. I större delen av södra Sverige är halterna lägre än genomsnittet (Monitor, 1987; Nord, 1992).

2.4.2 Grundvatten och ytvatten

Den naturliga bakgrundshalten för krom i sjövatten < 0.3 µg/l vilket motsvarar områden utan mänsklig påverkan. För krom i sjösediment är bakgrundshalten 10 - 20 mg / kg torrsubstans. Variationer i sjöar förekommer dock från norr, 0.05 µg/l till södra Sverige, 0.2 µg/l. I större vattendrag varierar bakgrundshalten från 0.2 µg/l i norr till 0.4 µg/l i södra Sverige. I mindre vattendrag varierar bakgrundshalten från 0.1 µg/l i norr till 0.2 µg/l i södra Sverige. Den naturliga bakgrundshalten för krom i grundvatten är < 1µg/l (Naturvårdsverket, 1999). Medianvärdet i Sverige för krom i grundvatten är 0.22 µg/l (Miljöförvaltningen Stockholm, 1999). Som jämförelse kan nämnas den högsta tillåtna halten av krom i dricksvatten är 50µg/l (SLVFS 2001:30).

3 MOBILITET OCH TOXICITET

3.1 Generellt

Löslighet och mobilitet styrs av en mängd kemiska, biologiska och fysiska processer. Koncentrationen i vattenfasen av en specifik förorening kan styras av:

- Tillgänglighet
- Löslighet
- Sorption
- Kinetik

Lösligheten av ett ämne är *tillgänglighetsstyrd* när ämnet går i lösning så snabbt att endast den totala mängden av ämnet begränsar koncentrationen i vätskefasen. Om däremot *lösligheten* för ett mineral, där ett visst ämne ingår, är begränsande så är utlakningsprocessen *löslighetsstyrd*.

Koncentrationen i vätskefasen kan också styras av *sorption*, vilket inkluderar alla de processer som gör att substansen fastnar på ytan av den fasta fasen (som t ex jonbyte, ytkomplexering, etc). Med adsorption menas att en specie tas upp från en lösning och binds till mineralytans gränssnitt medan absorption innebär att specien tränger in i mineralens kristallstruktur (Koretsky 2000). Eftersom krom och arsenik förekommer i form av negativt laddade oxyanjoner sker adsorptionen av dessa till positivt laddade ytor. Järnhydroxider utgör viktiga sorptionsytor för både krom (Fendorf 1995) och arsenik (Smedley and Kinniburgh 2002). De järnhydroxider som först fälls ut är amorfa (icke kristallina) och kännetecknas av stor specifik yta. Med tiden åldras och rekristalliseras järnhydroxiderna till mer strukturerade former som t.ex. goethite (FeOOH) vars specifika yta är mindre.

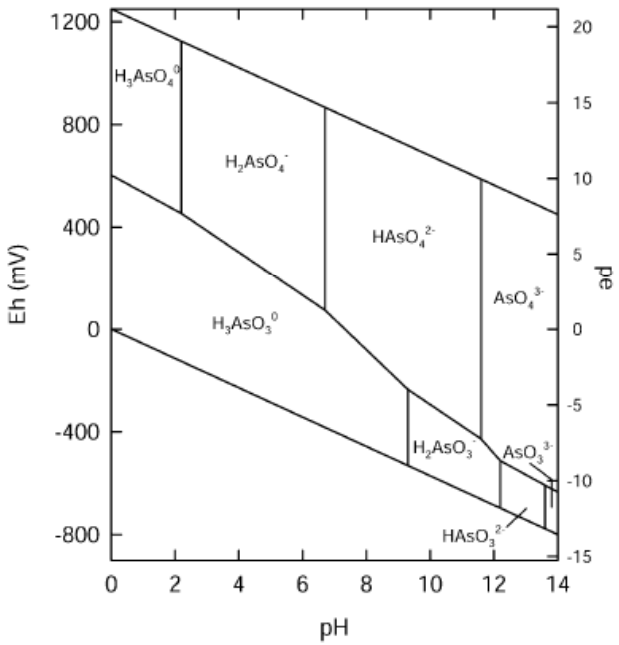
Utöver detta så kan kinetiken hos de kemiska reaktionerna och de fysiska processerna (diffusion) styra koncentrationen i vätskefasen. Under dessa förhållanden råder ej kemisk respektive fysisk jämvikt. Kemisk icke-jämvikt är associerad med kinetiken hos upplösning/utfällnings reaktioner och sorption. Fysisk icke-jämvikt innebär att koncentrationsgradienter i mediumet uppkommit och att tillgängligheten till delar av porvolymen är begränsad och styrs av den diffusiva transporten. Fysisk icke-jämvikt kan bero på att flödesfältet ej är uniformt, vilket i sin tur beror på materialets heterogenitet. Flödet konc entreras till makroporer, sprickor, kanaler och regioner med högre hydraulisk konduktivitet

Bildning av oorganiska och organiska komplex samt kolloidtransport är en annan kategori processer som kan påverka mobiliteten på ett ofta svårförutsägbart sätt (Gavaskar *et al.* 2000). Kolloider definieras vanligen som partiklar med en diameter <10 • m och kan bestå både av oorganiskt eller organiskt material (exempelvis lermineraler respektive humusämnen) eller vara biokolloider (virus och bakterier) (Ouyang *et al.* 1996). Kolloiderna har relativt stor specifik yta och fungerar som sorbenter för metaller. Eftersom kolloiderna förblir suspenderade i vattenfasen kan de transporteras med vattenflödet och sätter den förväntade retardation ur spel (Holm *et al.* 2000). Kolloidtransporten är särskilt beroende av distributionen av partikelstorlek och porstorlek i marken.

Arsenik (As) och krom (Cr) är redoxkänsliga element och kan bilda oxyanjoner. Arsenik är en metalloid (halvmetall) som i naturligt grundvatten kan förekomma i både reducerat och oxiderat tillstånd, främst i form av oorganiska föreningar som består av arsenit As(III) och arsenat As(V) (Smedley and Kinniburgh 2002). Krom kan existera i olika oxidationstillstånd från Cr (0) till Cr (VI) men förekommer i naturen endast som Cr(III) och Cr(VI) vilka är tillräckligt stabila för att existera under naturliga förhållanden (Kotas and Stasicka 2000). Till skillnad från de flesta toxiska spårmetaller (t.ex Pb, Cu, Cd och Zn) som befinner sig som katjoner i lösning och vars löslighet generellt minskar när pH ökar, adsorberar oxyanjonerna svagare vid ökat pH. Dessa oxyanjoner kan därför finnas av hög koncentration i lösning även då pH närmar sig neutrala värden (Smedley and Kinniburgh 2002). De huvudsakliga tillståndsparametrarna som styr lösligheten och mobiliteten för arsenik och krom är alltså redoxpotential och pH och detta behandlas mer ingående i kapitel 3 och 4.

3.2 Löslighet och mobilitet för arsenik

Arsenik är mobilt över ett brett redoxintervall och vid vanligt förekommande pH-värden i grundvatten (pH 6.5-8-5). Detta faktum gör arsenik till en av de mest problematiska föroreningarna i miljön (Smedley and Kinniburgh 2002). Mobiliteten anses vara som störst under reducerande förhållanden då As(III) är den dominerande formen (Manning *et al.* 2002). I figur 2 nedan visas ett Eh-pH-diagram som åskådliggör olika lösta arsenikformer. Där kan man se att arsenik under oxiderande förhållanden främst förekommer som As(V)-formerna $H_2AsO_4^-$ och $HAsO_4^{2-}$ vid lågt respektive högt pH. Under reducerande förhållanden är det As(III)-formerna $H_3AsO_3^0$ och $H_2AsO_3^-$ som dominerar vid låga respektive höga pH-värden. Informationen i ett Eh-pH-diagram bör tillämpas med försiktighet och med insikt om att diagrammet endast illustrerar vilken form av ett visst ämne som teoretiskt förväntas dominera i en viss Eh-pH region (Stumm and Morgan 1996). Till exempel så kan observerade As(III):As(V) förhållanden skilja sig från de beräknade (Farrell *et al.*, 2001).



Figur 2 Eh-pH-diagram över löst As vid 25°C och 1 bar (Smedley and Kinniburgh 2002)

Som tidigare nämnts kontrolleras arseniks löslighet i aeroba, pH neutrala eller svagt sura miljöer, ofta av sorption på mineraloxider, framförallt järnoxider men även aluminium- och manganoxider. Vid en förändring av redox till reducerande förhållanden går dessa oxider i lösning. Smedley och Kinniburgh (2002) har sammanfattat flera studier som visar att mobilisering av arsenik kan ske efter vattenmättnad och reducering av arsenikförorenad jord.

Sorption sker av både As(III) och As(V) och ofta anses As(V) sorbera starkare än As(III) men experimentella resultat är inte helt entydiga. Studier gjorda av Dixit och Hering (2003) påvisar att denna generalisering kan vara felaktig när järnoxider utgör sorbenter. I deras undersökning sorberade As(III) lika mycket eller starkare än As(V) vid pH mellan 6-9 på HFO och på goethite vilket betyder att reduktion av As(V) inte behöver betyda en ökad arsenikmobilitet. Den relativa bindningsstyrkan för As(V) och As(III) är beroende av typ av järnoxid samt lösningens pH och koncentration av varje As-form (Melitas *et al.* 2002). Konkurrens om sorptionsplats på oxiderna sker inte bara mellan arsenikformerna utan även genom andra anjoner som påverkar sorptionen (Su and Puls 2001b).

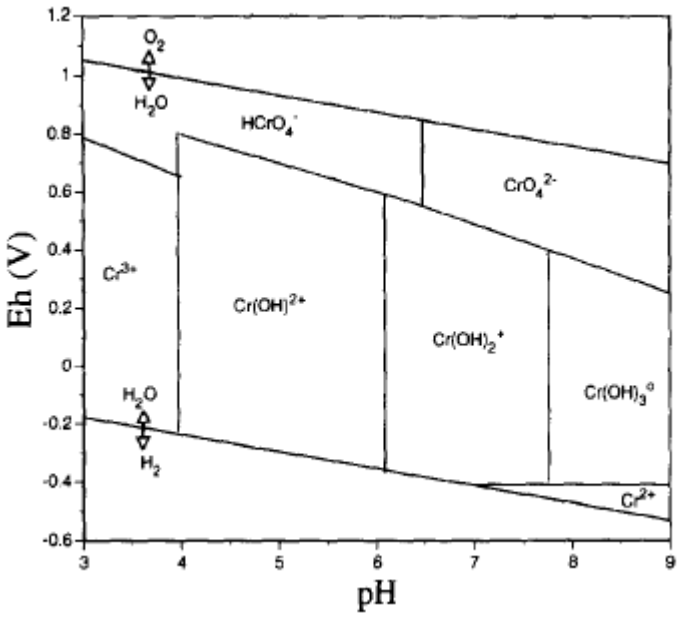
Åldring kan också påverka sorptionskapaciteten. Med tiden rekristalliseras järnoxiderna till en mera ordnad struktur och dess ytor minskar. Denna ombildning och minskning av sorptionsplatsdensitet kan leda till ökad mobilitet av arsenik. Men åldring kan eventuellt leda till att sorberade metalljoner inkorporeras i strukturen vid återkristallisering. Ainsworth *et al.* (1994) fann indikationer på att åldrandet av HFO kan leda till sorptions hysteresis för Co, Cd och Pb beroende på den ändrade kristalliseringsstrukturen.

Organiskt bundna metaller och metalloider kan bildas genom mikrobiella processer. Arsenik kan t.ex. metyliseras och bilda methylarseniksyra (MMA) och dimethylasreniksyra (DMAA) men koncentrationen av arsenik i organisk form i vatten kan oftast försummas (Smedley and Kinniburgh 2002).

3.3 Löslighet och mobilitet för krom

Under oxiderande förhållanden existerar krom främst som bikromat ($HCrO_4^{2-}$) och kromat (CrO_4^{2}) vilket illustreras i Eh-pH-diagrammet med olika lösta kromformer (figur 3). Bikromat och kromat är mobila i de flesta jordar under lätt sura till alkaliska förhållanden där kromat är känd som den mest mobila formen av krom i mark och vatten. Cr(VI) reduceras lätt till den mer stabila formen Cr(III) av elektrondonatorer såsom järn eller organiskt material (Kotas and Stasicka 2000) däremot existerar få mekanismer som kan reoxidera Cr(III) tillbaka till Cr(VI). De enda två strukturer i naturen man känner till som kan göra detta är löst syre (DO) och mangandioxid (MnO_2) (Paul *et al.* 2002).

Cr(III) är relativt immobilt på grund av sin låga löslighet, eftersom Cr(III) lätt fäller ut som svårlöslig oxid, och sin tendens att adsorbera vid pH-intervall som är typiska för naturliga förhållanden. Kroms mobilitet kontrolleras även av löst oorganiskt kol samt fosfat och sulfat som konkurrerar med krom om sorptionsplatser (Paul *et al.* 2002).



Figur 3 Eh-pH-diagram över krom (Fendorf 1995)

3.4 Ekotoxicitet, hälsoeffekter och samverkanseffekter

3.4.1 Allmänt

Både As(III) och As(V) är toxiska varav den trevärda formen har funnits vara mer toxisk än den femvärda formen. Effekterna är olika beroende på om det handlar om akut- eller långtidsexponering. Akuta effekter kan vara uppkastning och buksmärtor medan långtidsexponering via arsenikförorenat dricksvatten kan orsaka flera olika typer av cancer och andra hudförändringar som förtjockning av huden i handflatorna (WHO 2001). Cr(III) betraktas som essentiellt spårämne som behövs för glukos och fettmetabolism hos däggdjur medan Cr(VI) är mycket toxiskt även vid låga koncentrationer. De toxikologiska effekterna av Cr(VI) beror av att det är ett starkt oxidationsmedel samt att det även bildar fria radikaler då Cr(VI) reduceras till Cr(III) inne i cellen.

Gränsvärdena (hälsorisk) enligt Livsmedelsverkets dricksvattenföreskrifter (SLVFS 2001:30) för arsenik och krom är 10 µg/l respektive 50 µg/l. I Naturvårdsverkets beräkningsmodell riktvärden för mark används följande ytvattenkriterier, arsenik: 0.6 µg/l och krom: 0.3 µg/l Cr(VI) och 0.8 µg/l Cr(III). Vid riskbedömningar av förorenade områden tas idag ingen hänsyn till ämnens eventuella samverkanseffekter när generella riktvärden beräknas och tillämpas. Med undantag av krom tas ingen hänsyn till att ämnena kan förekomma med olika oxidationstal och därmed vara olika toxiska, vilket kan resultera i en över- eller underskattning av de verkliga riskerna.

I många av de utredningar om metallers samverkanseffekter som gjorts har ämnena inte testats tillsammans utan effekten har uppskattats med hjälp av modeller, t.ex. QSAR, Quantitative structure-activity relationships. Det finns en del experimentella studier gjorda om både arseniks och kroms enskilda toxicitet samt om deras respektive samverkanseffekt med

vissa andra metaller. Däremot förefaller det som om det saknas studier om samverkanseffekter av just arsenik och krom i kombination. För att klargöra vikten av ämnenas samtida förekomst i det förorenade grundvattnet vid Klippans Läderfabrik undersöktes akuttoxiciteten hos As(V) och Cr(VI), både individuellt och i kombination, på sötvattenorganismen *Daphnia magna* med ett standardiserat toxicitetstest. Studien utfördes som ett examensarbete vid Ekologiska institutionen, Lunds universitet och redovisas i sin helhet i Bilaga III. Nedan presenteras en kort sammanfattning.

3.4.2 Akuttoxicitet av As(V) och Cr(VI) på *Daphnia magna*

Syftet med arbetet var att med ett enkelt toxicitetstest undersöka 48-timmars akuttoxicitet av arsenik och krom, både individuellt och i kombination. Då ingen testorganism hittades som opåverkad klarade av att leva under ett så brett redoxintervall att de två ämnenas mest frekventa specier (As(III), As(V), Cr(III) och Cr(VI)) kunde undersökas begränsades studien till att utreda toxicitetseffekter mellan As(V) och krom (VI) med hjälp av ett standardiserat toxicitetstest som använder testorganismen *Daphnia magna*. As(V) och Cr(VI) valdes att ingå i studien då dessa former av respektive ämne är de vanligtvis förekommande i akvatiska miljöer i kontakt med atmosfären.

Studien utfördes i två steg. Först togs de individuella EC_{50}-värdena fram för arsenik och krom och därefter undersöktes den toxiska samverkan mellan ämnena i s.k. ekvitoxiska lösningar, d.v.s. i lösningar där koncentrationen varierades mellan ämnenas respektive EC_{10}- och EC_{50}-värden. EC_{50}-värdet är den effektkoncentration av det testade ämnet som orsakar 50% mortalitet hos testorganismerna. Beräkningarna av EC_{10}- och EC_{50}-värdena gjordes med probitanalys där EPA:s mjukvara Probit Analysis Program Version 1.5. användes. Resultaten utvärderades sedan både med en s.k. ”Response Addition” modell (RA) och med en ”Concentration Addition” modell (CA) (Norwood et al., 2003, Vighi et al., 2003). CA-modellen används när toxiciteten ska undersökas hos en blandning av ämnen vars enskilda responskurvor är parallella, vilket kan sägas vara ett mått på att de har liknande toxicitetsmekanismer. I CA-modellen adderas de ingående ämnenas koncentrationer eller ekvitoxiska doser. RA används när en blandning av ämnen med olika toxicitetsmekanismer och icke-parallella responskurvor ska undersökas.

Resultaten från studien visade att det uppskattade EC_{50}-värdet på *Daphnia magna* var 7,23 mg/l för As(V) och 0,35 mg/l för Cr(VI). Cr(VI) visade sig därmed vara signifikant mer akuttoxiskt än As(V). Den kombinerade toxiska effekten av As(V) och Cr(VI) på *Daphnia magna* var med 95% konfidens additativ enligt analys med både RA och CA modellerna.

Då den kombinerade toxiska effekten av en blandning av ämnen i vissa fall beror av det relativa koncentrationsförhållandet mellan ämnena (Norwood et al., 2003) hade det för tolkningen av resultaten varit bättre om studien istället för att använda ekvitoxiska koncentrationer använt det koncentrationsförhållande som råder i det förorenade grundvattnet vid Klippans Läderfabrik. Trots detta kan man med ganska god säkerhet anta att den toxiska verkan vid miljörelevanta koncentrationer inte blir större än additativ. Då CA ofta överestimerar samverkanstoxiciteten hos en blandning av ämnen med olika toxicitetsmekansimer, och med hänvisning till försiktighetsprincipen, kan därför CA användas i riskbedömningar som ett ”worst-case-scenario” (Vighi *et al*., 2003). Man skulle även kunna använda CA och RA i kombination för att få ett responsintervall inom vilket de erhållna effekterna i fält bör hamna.

3.5 Oral biotillgänglighet

3.5.1 Inledning

Vid bedömningar av hälsorisker med förorenad jord anses oralt intag ofta vara en viktig exponeringsväg. I de nuvarande riktlinjerna för jord förorenad av metaller förutsätts att 100 % av dessa ämnen är biotillgängliga. Jord är dock en komplex matris där ämnena kan finnas olika starkt associerade till jordpartiklarna. Detta gör att det oftast bara är en fraktion av metallen som är biotillgänglig och därmed kan utgöra en hälsorisk. Genom att ta hänsyn till hur stor fraktion av totalhalten som är biotillgänglig kan osäkerheten i riskbedömningen minskas, vilket ofta kan omsättas i betydande kostnadsbesparingar och ett bättre underlag för prioritering av efterbehandlingsinsatser.

3.5.2 Definition

Oral biotillgänglighet definieras som den fraktion av en oralt administrerad dos som når stora kretsloppet. Oral biotillgänglighet, F, kan konceptuellt delas in i tre olika huvudprocesser. Figur 4 beskriver dessa processer för jordföroreningar. Efter oralt intag av jord kan föroreningarna frigöras delvis eller helt från jorden under matsmältningen. Den fraktion av föroreningen som frigörs från jorden till matsmältningsvätskan definieras som den humantillgängliga fraktionen, F_B. Denna fraktion anses vara den maximala mängd av föroreningen som kan transporteras över tunntarmen. F_A representerar den fraktion av F_B som transporteras över tunntarmen in i portalådern eller lymfan. Föroreningen kan metaboliseras i tunntarmen eller levern. F_H är den fraktion som passerat levern utan att ha metaboliserats och som transporteras ut i kroppen av stora kretsloppet och som därmed kan ha en toxisk effekt på vävnader och organ. Den oralt biotillgängliga fraktionen av en jordbunden förorening är alltså resultatet av tre steg: 1) humantillgänglighet, 2) transport över tunntarmen och 3) effekten av en första passage över levern.

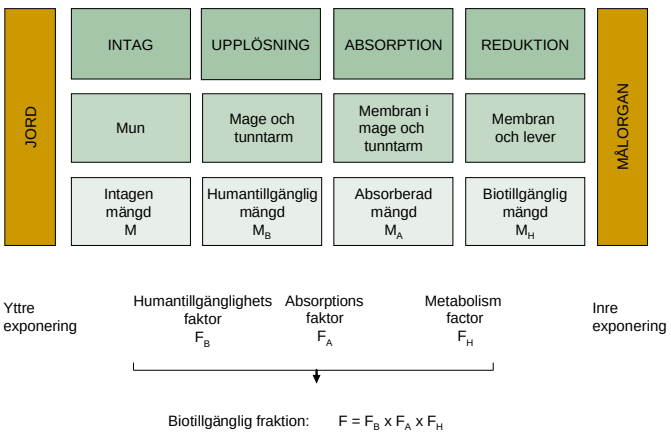


Fig 4 Schematisk bild över de ingående processerna i oralt upptag.

3.5.3 Faktorer som styr biotillgänglighet

Hur biotillgänglig en metall är beror främst på dess löslighet och mobilitet i det omgivande mediet. Faktorer som styr löslighet och mobilitet av arsenik och krom diskuterades i avsnitt 3.2 respektive 3.3.

3.5.4 In vitro metoder för bestämning av biotillgänglig fraktion

Oral biotillgänglighet av metaller i jord kan endast mätas experimentellt *in vivo* hos människa eller hos djur som har en matsmälningsfysiologi som påminner om människans. Eftersom biotillgänglighetsstudier *in vivo* är både dyrt och förenat med etiska problem, är det fördelaktigt att kunna approximera den biotillgängliga fraktionen av en metall med hjälp av en *in vitro* metod. För att vara tillämpbar bör en *in vitro* metod efterlikna matsmältningssystemet i så hög grad som möjligt och framförallt kunna korreleras väl med *in vivo* resultat. Då biotillgänglighet är ämnes-, plats- och organismspecifikt är det omöjligt att ta fram en *in vitro* metod som är tillämpbar under alla förhållanden. Det finns idag ett flertal *in vitro* metoder för att mäta biotillgänglighet. Gemensamt för dessa är att de simulerar människans matsmältningsprocess i olika omfattning, och varierar från enklare extraktioner till flerstegsextraktioner. Den sekvens som simuleras i olika grad är matsmältningsprocesserna i munhåla, svalg, magsäck och tunntarm.

Tabell 1. Ett urval av befintliga *in vitro* metoder för bestämning av oralt biotillgänglig fraktion av metallföroreningar

Metod-**Benämning**	**Metall-föroreningar testade med metoden**	**Typ av metod**	**Segment som simuleras**	**L/S kvot**	**Uppehållstid i segmentet**	**Överskott av syre**	**pH**	**Tillsats av föda**	**Temperatur**
PBET[1]	Arsenik, bly	Batch	Magsäck Tunntarm	100	1 h 4 h	Nej, argon	2.5 7	Nej	37 °C 37 °C
SBRC[2]	Arsenik, bly	Batch	Magsäck	1.5	1 h	Nej	1.5	Nej	37 °C
MB[3]	Arsenik, bly, kadmium och krom	Batch	Munhåla Magsäck Tunntarm	160 2000 4400	5 s 2 h 2 h	Ja		Nej	omgivningens 37 °C 37 °C
DIN[4]	Arsenik, bly, kadmium och nickel	Batch	Munhåla Magsäck Tunntarm	15 50 100	30 min 2 h 6 h	Ja	6.4 2 7.5	Valfritt	37 °C 37 °C 37 °C
RIVM[5]	Bly, kadmium	Batch	Munhåla Magsäck Tunntarm	15 37.5 97.5	5 min 2 h 2 h	Ja	6.5 1.1 5.5	Båda varianter finns	37 °C 37 °C 37 °C
IVG[6]	Arsenik, bly och kadmium	Batch	Magsäck Tunntarm	150 150	1 h 1 h	Nej, argon	1.8 5.5	Valfritt	37 °C 37 °C
SHIME[7]	Arsenik, bly och kadmium	Batch	Mage Tunntarm	2.5 4	3 h 5 h	Ja	5.2 6.5	Ja	37 °C 37 °C
TIM[8]	Järn, zink	Kolonn	Munhåla Magsäck Tunntarm	5 30b 51	5 min 1,5 h 6 h	Ja	5 2 7.5	Ja	37 °C 37 °C 37 °C

1) PBET -Physiologically Based Extraction Test method (Ruby et al, 1993, Ruby et al., 1996).
2) SBRC-Solubility/bioavailability Research Consortium method developed from the PBET (Ruby et al, 1993, Ruby et al., 1996).
3) MB-Mass balance (Hamel et al., 1999).
4) DIN 19738-Deutches Institut für Normung (2000)
5) RIVM-Rijksinstituut voor volksgesundheid en milieu (Oomen et al., 2003)
6) IVG-In Vitro Gastrointestinal method (Rodriguez et al., 1999)
7) SHIME- Simulator of Human Intestinal Microbial Ecosystems of Infants. (Oomen et al., 2002).
8) TIM (TNO gastointestinal model) är en datorstyrd, dynamisk in vitro modell som används mycket inom livsmedelsindustrin. (Oomen et al., 2002).

Idag finns ingen svensk eller europeisk standardiserad *in vitro* metod för att bestämma biotillgänglighet. Olika länder använder olika metoder. I tabell 1 beskrivs ett urval av dessa. I ett europeiskt samarbete (BioAccesibility Research Group Europe, BARGE) har man påbörjat framtagning av en *in vitro* metod som baseras på holländska RIVMs (Rijksinstituut voor volksgesundheid en milieu) biotillgänglighetstest (Oomen et al., 2003). RIVMs *in vitro* metod har hittills validerats med *in vivo* data för ett antal metaller och enstaka PAHs (Grøn och Andersen, 2003). RIVMs *in vitro* metod simulerar nedbrytningsprocesserna i saliv, magsaft, tunntarmsvätska och galla hos barn och kan utföras i närvaro eller frånvaro av föda. Med testet bestäms en biotillgänglighetsfaktor, F_B, som kan användas för att approximera oral biotillgänglighet, F (då F_A och F_H sätts till 1, se Figur 4).

3.5.5 Oral biotillgänglighet av As och Cr

De oorganiska arsenikföreningar som är vanligast förekommande i jord är trivalent och pentavalent arsenik. Eftersom all oorganisk arsenik ger samma toxiska effekt oavsett valenstal kan samtliga föreningar ingå när biotillgängligheten bestäms, d.v.s. ett totalt värde bestäms för all arsenik i provet (Navfac, 2000). Vattenlösliga former av arsenik kan tas upp i människan till närmare 100 %. Studier på bl.a. apor har visat att över 80 % kan tas upp vid oral absorption (Navfac, 2000). Vid intag av mindre löslig arsenik kan däremot absorptionen reduceras. I studier på apor har arsenik i jord endast varit 10-50 % så biotillgängligt som arsenik löst i vatten. Enligt den sammanställning som gjorts av Ljung (2006) så visar resultatet från in vitro tester av jord en stor variation i biotillgänglighet beronde på typ av jord och föroreningssituation. Den biotillgängliga fraktionen av arsenik i denna sammanställning varierar mellan 2.7 – 50%.

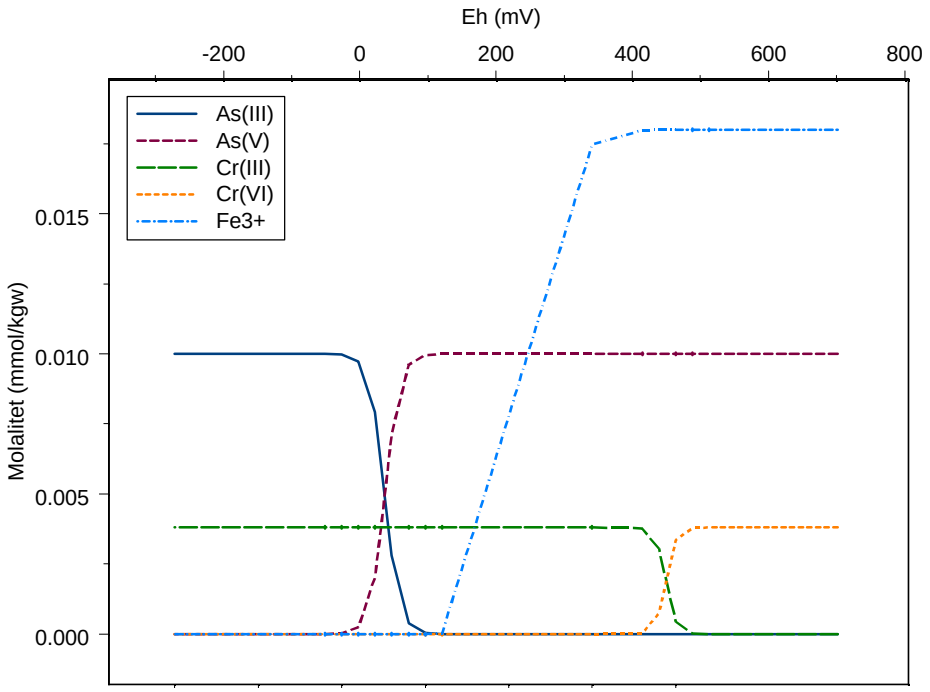
Krom förekommer i jord som trivalent krom, Cr(III), eller som hexavalent krom, Cr(VI). Trivalent krom har väldigt låg löslighet i vatten och utgör minimal fara för människan, medan hexavalent krom däremot har mycket hög lösningsgrad och kan ge allvarliga toxiska effekter. Det är därför viktigt att bestämma vilken form som är närvarande vid bestämning av tillgänglighet. Om endast trivalent krom existerar kan det vara onödigt att mäta biotillgänglighet vid en riskbedömning, eftersom endast mycket höga halter skulle leda till några åtgärder. Om hexavalent krom är förekommande däremot är det mer relevant att mäta biotillgängligheten p.g.a. att hexavalent krom är betydligt farligare och därför har lägre gränsvärden än trivalent krom (Navfac, 2000). Den uppmätta orala biotillgängligheten är ca 1 % och 10 % för trivalent respektive hexavalent krom. Trots skillnaderna i upptag pekar mycket på att Cr(VI) kan oxideras till Cr (III) i den sura miljön i magsäcken hos människan, vilket på så sätt kan minska biotillgängligheten för hexavalent krom (DeFlora et al., 1987, Stollenwerk and Grove, 1985). Det är dock inte säkerställt att Cr(VI) associerad till jord skulle reduceras i samma omfattning.

Ljung et al. (2006) undersökte biotillgängligheten med en in vitro test (RIVM, Oomet et al, 2003) för ett antal spårmetaller i jordar från lekplatser i Uppsala och tre olika intagsscenarier: A. avsiktligt intag av 2 g jord (pica behaviour) av partikelstorlek <4 mm, B. avsiktligt intag av mindre mängd jord 0.6 g jord av partikelstorlek <4 mm, C. oavsiktligt intag av 0.6g av små partiklar <50 µm. Resultaten visar att biotillgängligheten för krom är mycket låg 1.9 - 4.5% (medelvärden n=25) för de olika scenarierna. Biotillgängligheten för arsenik bestämdes till 9.7-28.7% (medelvärden n=25) för de olika intagsscenarierna med den högsta biotillgängligheten för scenario B.

4 SIMULERING AV REDOXFÖRHÅLLANDENAS BETYDELSE

En bild av kroms och arseniks uppträdande under olika förhållanden kan skapas genom geokemiska modellsimuleringar. Detta underlättar förståelsen för de processer som styr mobiliteten och de effekter som en yttre påverkan kan ha. Som modell för grundvattnet användes här följande sammansättning: Ca 30mg//kg, Na 20mg/kg, HCO_3 300mg/kg, Cl 15mg/kg och Fe 10 mg/l till vilket koncentrationer av arsenik och krom tillsattes i en storleksordning motsvarande de halter som uppmätts i Klippan (As(V) 750 µg/kg och Cr(VI) 200 µg /kg). Nedan beskrivs två simuleringar som utfördes i datorprogrammet PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2002) för att illustrera redoxförhållandena betydelse. PHREEQC är ett program i vilket det är möjligt att simulera kemiska reaktioner och transporter i naturligt eller förorenat vatten baserat på jämviktsekvationer för vattenlösningar som interagerar med bland annat mineraler, gaser och lösningar i fast tillstånd. I programmet ingår flera olika databaser där kemiska data samlats, bland annat databasen Minteq.

Simulering 1: Arsenik (III och V), krom (III och VI) och Fe(III) molaliteter (y-axel) som funktion av redoxpotentialen (övre x-axeln), se figur 5. Denna simulering tar inte hänsyn till sekundärautfällningar och sorption.



Figur 5 Arsenik och krom speciering samt Fe3+ molaliteter som funktion av redoxpotentialen.

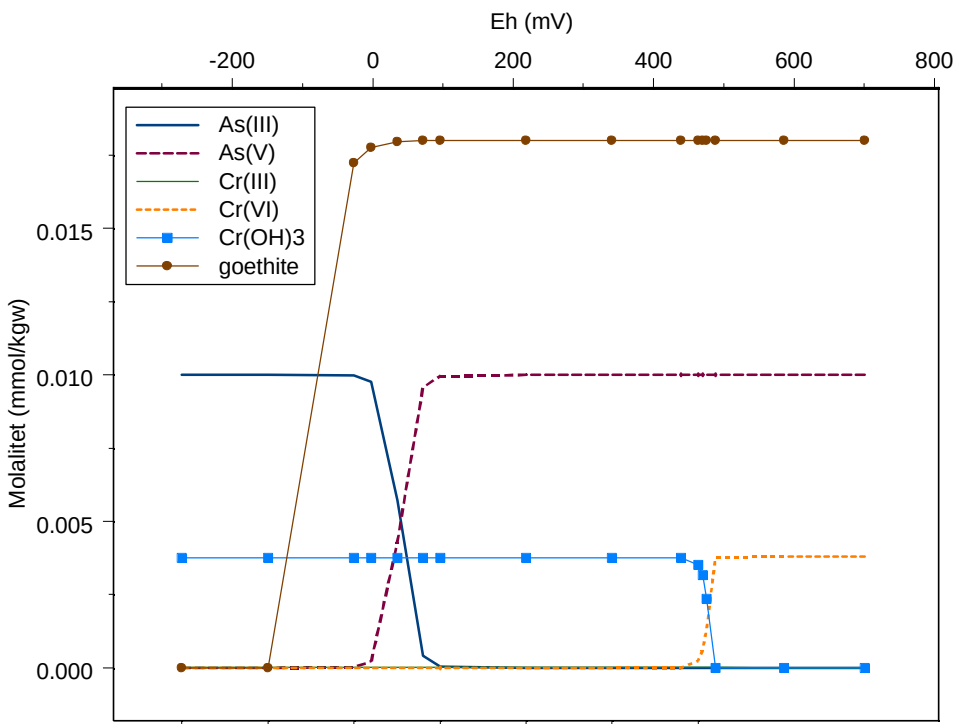
Om man i figur 4 går från oxiderande förhållande (till höger på x-axeln) ned till reducerande förhållanden så illustrerar diagrammet hur Cr(VI) reduceras till Cr(III) innan reduktion av

Fe(III) och As(V) till As(III) sker. Man kan alltså identifiera teoretiska intervall där de dominerande formerna för krom och arsenik är:

Redoxintervall	*Speciering*
Eh> 500 mV	Cr(VI) och As (V)
Eh =100-450 mV	Cr(III) och As (V)
Eh<0 mV	Cr(III) och As(III)

Ur spridnings- och toxikologisk aspekt är mellersta redoxintervallet fördelaktigt, då både krom och arsenik finns i sin minst toxiska och mobila form (se kapitel 3).

Simulering 2: Arsenik (III och V), krom (III och VI), Fe(III) molaliteter (y-axel) samt utfällning/upplösning av $Cr(OH)_3$ och järnoxid i form av goethite (FeOOH) som funktion av redoxpotentialen (övre x-axeln), se figur 6. Denna simuleringen tar inte hänsyn till sorption av arsenik och krom.



Figur 6 Arsenik och krom speciering samt utfällning/upplösning av Cr(OH)3 och goethite som funktion av redoxpotentialen

I denna simulering finns järnet med i form av goethite (FeOOH). Figur 6 illustrerar utfällning/upplösning av $Cr(OH)_3$ och goethite tillsammans med specieringen av As och Cr över hela redoxintervallet. Om man återigen går från oxiderande förhållande (höger på x-axeln) ned till reducerande förhållanden så visar figuren att Cr(VI) reduceras till Cr(III) och

fälls ut som $Cr(OH)_3$ innan reduktion och upplösningen av goethite och reduktion av As(V) till As(III).

Simuleringarna visar hur ett enkelt system *teoretiskt* uppträder under olika redoxbetingelser och fångar inte hela komplexiteten vid verkliga grundvattenförhållande. En del redoxreaktioner är t.ex bara möjliga om det finns organiskt material (t.ex reduktions processer eftersom att organiskt material kan oxideras). Men, geokemiska simuleringarna kan användas vid tolkning av mätdata, planering av experiment samt som stöd för att besvara frågor kring styrande mekanismer för arsenik- och kromlösligheten vid Klippan Läderfabrik och andra liknande områden.

Det är väl känt att arseniks löslighet ofta påverkas av sorption till mineraloxider, framförallt järnoxider (ferrihydrite, goethite) men även aluminium- och manganoxider. Vid en förändring av redox till reducerande förhållanden går dessa oxider i lösning. Detta förlopp illustras i figur 6 där järnoxid representeras av goethite. Vid en viss redoxnivå går goethite i lösning och järnet övergår till löst Fe(II). Ferrihydrite är en mindre stabil järnoxid och det krävs endast måttligt reducerande förhållanden för att den skall gå i lösning. Om det finns arsenik i jord som är i kontakt med vatten så kan man av denna anledning förvänta sig att höga koncentrationer av löst järn innebär höga koncentrationer av arsenik. En praktisk implikation av detta är att man vid provtagning av det reducerade grundvattnet, med höga järnhalter, lätt kan få järnoxidutfällningar i provflaskorna när redoxförhållandena förändras och vattnet oxideras. Detta påverkar naturligtvis analysresultatet.

Som tidigare beskrivits så kunde en sådan positiv korrelation mellan As med Fe och Al i grundvattnet vid Klippan Läderfabrik uppmätas under 2003 (Bendz et al., 2004). Resultaten från den studien visade ett dynamiskt system där grundvatten med varierande redoxförhållanden spelar en nyckelroll för mobiliseringen och transporten av arsenik och krom.

5 MARKFILTER OCH JÄRN(0) SOM ÅTGÄRDSLÖSNING

5.1 Markfilter

5.1.1 Allmänt

Anläggande av passiva markfilter är ett intressant alternativ, ensamt eller som komplement till andra metoder, vid efterbehandling av förorenad mark och vid begränsning av föroreningsspridning från deponier. Med *passiv* avses att filtret fungerar under lång tid utan att: (i) filtermaterialet behöver bytas ut och (ii) att inga aktiva insatser (ex pumpning) krävs för drift av filtret. Tekniken har en rad fördelar (Morrison et al., 2002):

- Tekniken förlitar sig på naturliga gradienter för att transportera grundvatten genom barriären och tekniken är därför relativt kostnadseffektiv jämfört med t.ex ”pump and treat” metoder.
- Begränsar exponering för farliga ämnen genom att behandlingen av grundvattnet utförs under mark.
- Tekniken kräver inga konstruktioner ovan mark, vilket underlättar normal markanvändning.
- Spridning av förorening begränsas, vilket gör att åtgärder kan senareläggas och in situ behandling av organiska föroreningar kan tillåtas ta längre tid

Dock kräver markfilter som åtgärdsläsning ett större underlag gällande hydrologiska förhållanden på den förorenade platsen än vad som vanligen finns tillgängligt. Den vanligaste typen av markfilter installeras som kontinuerliga väggar i grävda ytliga vertikala schakt för att begränsa horisontell spridning. Markfilter kan även installeras som ett horisontellt lager i den omättade zonen för att begränsa vertikal föroreningstransport och skydda grundvattnet. Mer avancerade konstruktioner inkluderar så kallade "funnel and gate" system styrs grundvattnet via impermeabla barriärer in i reaktiv barriär sektion eller kassetter med reaktivt material. För djupare installationer finns exempel där tekniker för djupstabilisering, hydraulisk fracturing, etc använts. Det förorenade vattnet (grundvatten/lakvatten) kan också samlas upp och ledas i rör till en separat barriär/filter anläggning.

Tekniken är relativt väletablerad i USA, Kanada och i vissa Europiska länder och har använts för att reducera halten av både organiska och oorganiska ämnen. De första fullskalemarkfiltren med nollvärt järn byggdes i USA 1994 ITRC (2005) och i Europa anlades samma år i England ett markfilter i form av en reaktor installerad i marken (Jefferis, 2005), i Frankrike också samma år (Gaboriau et al , 2005), Tyskland och Danmark i slutet på 90-talet (Birke et al, 2005) i Danmark (Kjeldsen, 2004) och i Italien 2004 (Papini et al, 2005). Svenska erfarenheter på detta område är än så länge mycket begränsade. Ett av de få fullskaleförsök som genomförts har rapporterats av Miljöteknikdelegationen (2001). En barrier med nollvärt järn anlades i Linköping för att reducera PCE i grundvattnet. Samtliga iakttagelser kring grundvattennivåer och spårämnesförsök pekade på att vatten trängde in i barriären underifrån, vilket innebär att barriären tyvärr inte gått att utvärdera i fält.

Även om markfiltertekniken introducerades och initialt utvecklades i nordamerika så har viktiga bidrag till tekniken kommit under senare år från Europa. Med undantag av det tyska närverket RUBIN så har Europa, enligt vissa bedömare (Gaboriau, 2005), hittils haft en låg

nivå av kommunikation och kunskapsspridning från forskning och utveckling samt operativa projekt inom markfilterteknik. Detta innebär: att erfarenheter inte utnytjas, brist på information hos alla involverade parter (problemägare, myndigheter, konsulter och entreprenörer) och svårigheter att koordinera forsknings- och utvecklingsinsatser.

5.1.2 Aktiva processer

De aktiva processerna och mekanismerna i ett markfilter kan kategoriseras i fem grupper:

- Mekanisk filtrering: Filter för avskiljning av partiklar för att förhindra partikelspridning, oavsett vilka processer som föranlett att föroreningar fastnat på partiklar.
- Abiotisk reducering: Järn(0) är en av de vanligaste reaktiva materialen som används för att reducera redoxkänsliga föroreningar, ex krom. Dehalogenering av klorerade kolväten kan också ske med järn(0) som elektrondonator (se t.ex Gilham R.W. och O´Hannesin, 1994).
- Biotisk reducering: Genom tillförsel av en elektrondonator och näringsämnen kan biotisk reducering (nedbrytning) och fastläggning av redoxkänsliga föroreningar ske.
- Utfällning: Genom att använda kalksten som ett reaktivt material kan pH höjas i t ex surt lakvatten och därigenom kan metaller fällas ut som hydroxider eller karbonater (se t ex Cravotta och Trahan, 1999; Hedin et al., 1994). Apatit har också använts som reaktivt material för utfällning av kadmium och zink (Chen et al., 1997).
- Sorption: Sorptionsprocesser inkluderar adsorption, kemisorption, absorption och jonbyte. Effektiva adsorbenter är t.ex järnhydroxid, som bildas vid oxidering av nollvärt järn, och zeoliter (hydrerade aluminiumsilikater). Tallbark har visat sig fungera som sorbent av många olika slags föroreningar. Sorption av kolväten till bark har visat sig vara mycket snabb och temperaturberoende och beror till stor del på barkens hydrofoba natur. Kolvätena hålls kvar i barken genom dess kapillära sugkraft (Haussard et al., 2001). Barken kan dessutom fungera som jonbytare och ytkomplexbildare tillsammans med tungmetaller (Täljemark och Öberg, 2003). Barkens förmåga att sorbera tungmetaller beror till stor del på dess proteiner, kolhydrater och fenoliska ämnen som har gott om dissocierbara karboxyl-, sulfat-, hydroxyl-, fosfat- och aminogrupper där metalljonerna kan binda in (Al-Asheh et al., 1997).

Optimering och dimensionering av markfilter handlar om att finna balansen mellan kapacitet hos sorbenten, uppehållstid, livslängd, tillgänglig teknik och ekonomi. Åtgärdslösningens potential är stor men vid utformning av åtgärdslösning måste hänsyn tas till de processer som kan verka begränsande i fält. Exempel på de viktigaste kategorierna av begränsade processer är:

Kinetik: Både fysisk (diffusion) och kemisk kinetik kan vara begränsande för barriärens prestanda om uppehållstiden inte är tillräckligt lång.

Effekter av fysisk heterogeneitet: Fysisk heterogenitet orsakar stora spatiella variationer i flödesfältet, i uppehållstider och fastläggningszoner. Detta kan ha en stor effekt på filtrets/barriärens effekt (Benner et al, 2001; Elder et al, 2001; Painter, 2004) speciellt om preferentiella flödesvägar föreligger (Benner et al, 2001; Fryar och Schwartz, 1998; Kamolpornwijit et al, 2003).

Influens av bakgrundskemi: Barriären/filtrets livstid påverkas av mineralutfällningar vilka gör att barriären helt eller delvis sätter igen . De mineraler som fälls ut beror av de platsspecifika

geokemiska förhållandena och de viktigaste tillståndsparametrarna pH och redoxpotential (Liang et al, 2003). Användning av nollvärt järn som filtermaterial medför ett förhöjt pH vid korrosionsprocessen, vilket kan leda till utfällning av $FeCO_3$ och $CaCO_3$ i filtret om grundvattnet innehåller höga haltr av kalcium. Vid hög jonstyrka kan konkurrerande joner verka begränsande för barriären/filtrets prestanda (se t ex Su och Puls, 2003).

Beständighet: Beständigheten är svår att förutsäga, den beror av takten med vilken sorbentens reaktivitet avtar och igensättning pga utfällning av sekundära mineraler tilltar (Morrision, 2003). För det vanligaste filtermaterialet nollvärt järn så avtar reaktiviteten genom upplösning av järnet och passivisering av ytorna på partiklarna, troligtvis pg a utfällningar (White and Peterson, 1998). Denna process kan dominera över utfällning och igensättning av porsystem när det gäller avtagande prestanda hos markfiltret (Vikesland et al., 2003).

Modeller för transport och reaktioner kan vara viktiga verktyg för dimensionering och simulering av olika scenarier. Modellverktyg kan användas för att teoretiskt beräkna erfoderlig uppehållstid, permeabilitet och utformning av markfilter (Das, 2002; Gupta och Fox, 1999). "Particle tracking" metoder har använts för att simulera uppehållstider i markfilter (Painter, 2004). Traditionella modeller för spridning av miljöstörande ämnen i mark och grundvatten behandlar ofta fysikaliska processer såsom advektion, diffusion och hydrodynamisk dispersion rigoröst men beskriver kemiska homogena och heterogena processer på ett mycket förenklat sätt. I detta sammanhang krävs kopplade modell för transport och kemiska reaktioner. Det finns ett flertal modeller som beskriver såväl transport som vittringsprocesser, lösligheter och adsorptionsjämvikter, som exempel kan nämnas PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2002).

Kontroll och utvärdering av prestanda är nödvändigt för att försäkra sig om att markfiltret fungerar enligt de krav som ställts upp. Nedsättning av prestanda kan ske till följd av:

- förlust av reaktivitet
- minskning i permabilitet
- minskning av uppehållstid
- kortslutning av reaktiv zon p g a preferentiella flödesvägar
- läckage genom att vattnet leds vid sidan om den reaktiva zonen

Övervakningsparametrar bör vara:

- mätbara (till en rimlig kostnad)
- pålitliga, tydligt samband mellan parameter och funktion hos markfiltret måste råda.
- helst möjliga att prediktera/modellera

Som exempel på indikatorparametrar för nedsatt prestanda hos markfiltrer kan nämnas: pH (Kamolpornwijit et al., 2002), redox, reaktionsprodukter (Morrison, 2003), alkalinitet (Cravotta och Watzlaf, 2002) och hydrauliska parametrar.

5.2 Järn som reaktivt material i markfilter

5.2.1 Nollvärt järn

Nollvärt järn är det material som studerats mest i samband med *in situ* markfilter och som i störst utsträckning har använts i de fullskaleprojekt som genomförts runt om i världen. Från och med tidigt 1990-tal fram till idag har nollvärt järn applicerats i markfilter i fullskala på över 80 platser, främst i Nordamerika och det har visat sig att fungera för många olika föroreningar såsom klorerade kolväten, metaller och radionukleider (ITRC, 2005).

Eftersom markfiltertekniken är en så pass ny metod finns det en begränsad kunskap om långtidsegenskaper. Idag uppskattar man livstiden för markfilter med nollvärt järn till mellan 10-30 år (ITRC 2005). Övervakning och kontroll av installationen bör därför ske så länge som föroreningsplymen är kvar för att säkerställa att föroreningar och biprodukter nedströms markfiltret inte återfinns i koncentrationer som är högre än de man satt som mål. Övervakning av grundvattenflödet och vattenkemi ger kunskap om filtrets funktion och kan även ge förvarningar om framtida problem som kan komma att uppstå. De problem som oftast uppstått sedan markfiltren installerats är att infångningen av plymen blivit ofullständig, att igensättning av filtret skett pga utfällningar eller att man misslyckats med att skapa en tillräcklig uppehållstid genom filtret för att sorption, reducering etc skall kunna ske (Richardson and Nicklow 2002). Detta är generella problem som kan uppstå med markfilter oavsett vilket reaktivt material som använts.

Korrosion av nollvärt järn genererar Fe^{+2} löst H_2, förhöjt pH (beroende på buffringskapaciteten i grundvattnet) och en låg redox potential i grundvattnet. Korrosion av nollvärt järn sker enligt följande reaktioner under aeroba:

$$Fe(0) + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe^{+2} + 2OH^-$$

och anaeroba förhållanden:

$$Fe(0) + 2H_2O \rightarrow Fe^{+2} + H_2 + 2OH^-$$

Vilket påpekats tidigare, så kan ett förhöjt pH leda till utfällning av $FeCO_3$ och $CaCO_3$ i filtret om grundvattnet innehåller höga halter av kalcium. Ett förhöjt pH och utfällning av karbonater kan undvikas genom justering av pH, t.ex så har pyrit (producerar H^+ vid oxidation) använts för detta ändamål. Halterna av löst järn, Fe^{+2}, kan vara mycket höga i en nollvärt järn filter, i storleksordningen 10-100 mg/l (Gu et al, 2002). Det lösta järnet, Fe^{+2}, kan oxideras och fälla ut som järnhydroxid. Båda reaktioner ger ett överskott av elektroner för att reducera redoxkänsliga joner som t.ex kromat eller nitrat. Korrosionsprocessen är viktig eftersom den bestämmer filtrets långtidsegenskaper.

5.2.2 Behandling av krom med hjälp av markfilter

Många laboratoriestudier samt småskaliga fältstudier har genomförts med nollvärt järn som reaktivt material för behandling av kromföroreningar som visat att metoden är effektiv (t.ex. Blowes *et al.* 1997 och Melitas *et al.* 2001). Även fullskaliga studier har utförts inom detta område bland annat i Elizabeth City i North Carolina, USA, 1996 (Puls *et al.* 1999b) och i Roskilde i Danmark där utvärdering av reduktion av Cr(VI) i en nollvärt järn barriär har gjorts

(Kjeldsen 2004). Studierna har fokuserat på Cr(VI) eftersom det, som tidigare beskrivits, är den sexvärda formen av krom som är mest mobil (rörlig), biotillgänglig och toxisk . Reaktionsmekanismen antas vara att halten Cr(VI) reduceras genom reduktion av Cr(VI) till Cr(III) genom att utnyttja järn som reduktionsmedel och oxidering Fe(0) till Fe(II) och Fe(III). Trevärt krom har mycket låg löslighet och fälls ut som svårlösliga Fe(III)-Cr(III) oxyhydroxider och hydroxider (Blowes *et al.* 1997). Metoden är möjlig eftersom kromat är ett starkt oxidationsmedel och därför gärna reagerar varmed det reduceras samtidigt som oxidation av ett annat ämne sker, i detta fall nollvärt järn. Reaktionen sker enligt följande (Powell et al., 1995):

Fe^0	=>	$3e^- + Fe^{3+}$
$CrO_4^{2-} + 3e^- + 4H_2O$	=>	$Cr(OH)_3 + 5OH^-$
Netto*:* $Fe^0 + CrO_4^{2-} + 4H_2O$	=>	$Cr(OH)_3 + Fe(OH)_3 + 2OH^-$

Alternativt till den kromhydroxid ($Cr(OH)_3$) som bildas enligt denna reaktion kan krom, som tidigare nämndes, även fällas ut tillsammans med Fe^{3+} varvid kromjärnhydroxider och kromjärnoxyhydroxider bildas. Exakt vilka som bildas är inte helt klarlagt men eftersom alla produkterna är svårlösliga kan detta ur praktiskt synvinkel anses vara av mindre betydelse (Locht and Kjeldsen 1999).

Batch- och kolonnförsök visar att järnmaterialet kan utveckla en ytbeläggning av goethite där krom i form av Cr(III) finns i hög koncentration (se t.ex. Pratt *et al.,* 1997). Detta stöder antagandet att reduktiv utfällning verkligen sker. Testresultaten tyder på att borttagandet av Cr(III) antingen sker via bildning av fast lösning eller av adsorption av Cr(III) på nybildade järnkorroderade ytskikt (Blowes *et al.,* 1997). Även om nollvärt järn i markfilter visat sig vara effektivt som åtgärdsmetod för kromförorenat grundvatten så är det väl känt att kromat kan passivisera reaktiviteten hos järn genom ytbeläggning på ytorna. Detta gör att hastigheten med vilken kromat reduceras kan minska med en ökande kromatkoncentration (Melitas *et al.,* 2001).

Undersökningar för att bedöma det reaktiva materialets långsiktiga verkan samt stabiliteten på det krom som fastlagts i barriären i Elisabeth City har gjorts av Wilkin *et al.* (2005). Undersökningarna visar att rening av krom sker effektivt även efter åtta års drift och att Cr(III) är den dominerande formen i den fastlagda fasen.

5.2.3 Behandling av arsenik med hjälp av markfilter

Nollvärt järn har framgångsrikt använts för att reducera halterna av arsenit och arsenat i grundvatten. (t.ex Su and Puls 2001a och Farrell *et al.* 2001 och Lien and Wilkin 2005). Den dominerande mekanismen anses involvera adsorption av As(V) och As(III) till järnoxider som bildas då det nollvärda järnet oxideras. Därmed utnyttjar man de järnoxidytor som bildats *in situ* och bildandet av starka ytkomplex (Manning *et al.,* 2002). Det är också möjligt att fastläggning kan ske genom att arsenik fälls ut tillsammans med järnhydroxiderna (Lien and Wilkin, 2005).

Sorptionsegenskaperna beror av oxidationstillståndet och ofta antas det att arsenat adsorberar starkare än arsenit, men bilden är inte helt entydig. As(V) respektive As(III) benägenhet att adsorbera är bl. a beroende av många andra faktorer såsom typ av nollvärd järnprodukt, löst syre (DO) och pH (Bang *et al.* 2005) liksom konkurrens mellan As(V) och As(III) samt av andra och närvaro av konkurrerande anjoner (Su and Puls 2001b). Genom batchförsök fann

Raven et al (1998) och Dixit and Hering (2003) att arsenit adsorberade bättre på ferrihydrite och goetit än arsenat då pH>7-8 samt för höga arsenikkoncentrationer. Adsorberad as(V) har visats sig kunna reduceras till As(III) på järnoxidytorna. Su and Puls (2001a) har rapporterat om batchförsök där reduktion av As(V) till As(III) skett på järnhydroxidytor efter 60 dagar medan andra inte har kunnat upptäcka någon eller mycket minimal reduktion (t.ex Farrell *et al.*, 2001 och Melitas *et al.*, 2002). Utebliven reduktion kan bero på att järnytan oxideras genom att vatten, och inte As(V), reducerats (Farrell *et al.*, 2001).

Su and Puls (2001a) har genom batchstudier jämfört effektiviteten hos fyra olika sorters nollvärt järn för att rena vatten från As(III) och As (V). Resultaten visade att fastläggningskapaciteten framförallt är beroende av reaktionstiden och typen av nollvärt järn och i mindre grad av specieringen. Studien visade också att båden As(III) och As(V) med tiden bildar starkare ytkomplex alternativt att komplexen rör sig längre in i materialet ju längre tid som går. Samtidigt kan dock sorptionsytorna minska genom åldring och rearrangering av mineralstrukturen vilket försämrar sorptionskapaciteten (Dixit och Herings, 2003).

De flesta utförda kolonnförsök med arsenik och nollvärt järn är utförda i anaerob miljö men batch- och kolonnförsök av Bang *et al.* (2005) visar att mängden löst syre och pH spelar stor roll för effektiviteten. I både batch- och kolonnförsök ökade järnkorrosionen och arsenikborttagandet då syre var närvarande och pH var lågt. I batchuppställningarna där lösningarna blandades under aeroba förhållanden hade över 80 % av As(III) och nästan all As(V) avlägsnats efter nio timmar. Under anaeroba förhållanden avlägsnades mindre än 10 % av de båda arsenikformerna. Detta förlopp förklarades med avsaknad av järnhydroxidbildning och långsam elektrokemisk reduktion av As(V) och As(III) till As(0).

6 EXPERIMENTELL UTVÄRDERING AV JÄRN(O) FÖR ATT BEGRÄNSA MOBILITETEN FÖR KROM OCH ARSENIK I KOMBINATION

6.1 Inledning

Det antal studier som gjort för att utveckla *in situ* metoder att med hjälp av reaktiva material begränsa mobiliteten för krom och arsenik i kombination är få. Vissa rapporteringar finns där föroreningarna förekommit i kombination på samma objekt och rening med reaktiva barriärer skett av båda två. Dessa objekt handlar ofta om gruvområden där de existerande förhållandena kan vara extrema beträffande t.ex. pH och fokus har legat på krom. En av de få studier där syftet varit att immobilsera arsenik och krom i kombination är Gemeinhardt *et al.* (2004). I den studien användes järn(II)sulfat för att stabilisera arsenik och kromförorenad jord. God effekt map på reducerad mobilitet för både arsenik och krom uppmättes i kolonnförsök.

Med hänsyn till de båda redoxkänsliga metallernas egenskaper beträffande toxicitet och framförallt mobilitet som presenterats ovan vore det önskvärt att samtidigt oxidera As(III) till As(V) och reducera Cr(VI) till krom (III) för att begränsa ämnenas spridning. För att erhålla en kombinerad begränsning av mobiliteten för arsenik och krom är följande strategier tänkbara:

- A. Reducering av krom och bildande av sorptionsytor med järn(0) i en anaerob miljö Arsenik (III) och (V) kan sorbera på järnhydroxidytorna. Princip: Fe(0) alt Fe(II) (ex järnsulfat) används som elektrondonator under anaeroba förhållanden, Cr(VI) reduceras till Cr(III) och järn oxideras till järn(III)hydroxid enligt:

  $$Fe^0 + CrO_4^{2-} + 4H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + Cr(OH)_3 + 2OH^-$$

  Enligt de geokemiska simuleringarna (fig. 5-6) så existerar det ett teoretiskt redoxintervall där det är möjligt att samtidigt immobilisera krom genom utfällning av $Cr(OH)_3$ och där de bildade järnhydroxidfaserna är stabila och kan tjäna som sorptionsytor för arsenik.

- B. Reducering av krom och sorption av arsenik, sekventiell teknik

  Princip: Fastläggning av arsenik och krom i skilda steg.

  Steg 1: Järn (0) alt Fe(II) (ex järnsulfat) används som elektrondonator under aeroba förhållanden. Vid tillförsel av järn under aeroba förhållanden har både trevärt och femvärt arsenik visat sig sorbera starkt på de bildade oxidytorna (Su och Puls, 2001a).
  Steg 2: Järn (0) alt Fe(II) (ex järnsulfat) används som elektrondonator under anaeroba förhållanden för att reducera krom

- C. Reducering av krom och utfällning av arsenik som sulfidmineral.

  Princip: Reducering av Cr(VI) och fastläggning av arsenik genom sorption eller inkorporering i sulfidmineral under kraftigt reducerande förhållanden. Sulfatreduktion

sker katalyserad av mikrobiell aktivitet. Järn (0) alt Fe(II) (ex järnsulfat) som järnkälla för bildning av järnsulfider:

$$9Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 20H_2O \leftrightarrow 8Fe(OH)_3 + FeS + 16H^+$$

Inom ramen för detta projekt så utvärderades strategi *A*. Med syftet att undersöka redoxförhållandenas betydelse vid simultan reducering av krom och sorption av As med nollvärt järn har batchförsök genomförts vid olika redoxnivåer. Mer specifikt så söktes svar på följande frågor:

- Är Cr(VI) reduceringen beroende av redoxförhållanden? Dvs reducerar Fe primärt löst syre, på bekostnad av en lägre grad av Cr(VI) reducering ?
- På vilket sätt är As sorptionen beroende av redoxförhållanden? Oxiderande förhållande är gynnsamt med avseende på förekomstform och bildning av järnoxid på Fe(0) ytorna.
- Vilka redoxförhållanden är optimala?

Denna delstudie utfördes som ett examensarbete vid Lunds tekniska högskola och beskrivs kortfattat nedan och i sin helhet i bilaga II.

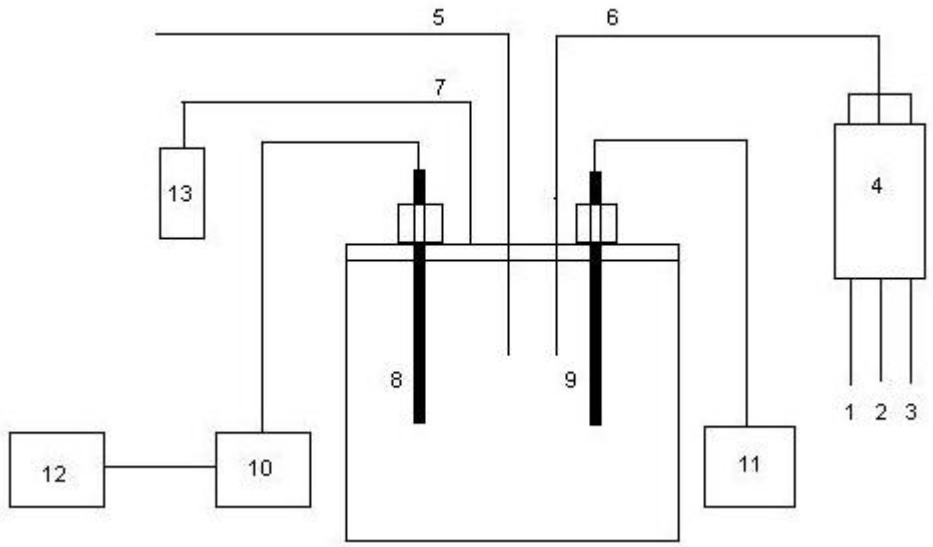
6.2 Experimentell metod för redoxkontroll

Några studier har gjorts där man genomfört försök under styrda redoxpotentialförhållanden. Patrick *et al.* (1973) utvecklade ett kontrollsystem där potentialen i jordsuspensioner från översvämmad jord styrdes med ett inflöde av O_2. Systemet utvecklades för system där redox potentialen drivs nedåt p.g.a. biologiska processer. Genom att tillsätta O_2/N_2 med en låg syrgaskoncentration (0,5 - 2 %) erhölls höga redoxpotentialer och genom tillsats av H_2/ N_2– blandningar kunde låga redoxpotentialer erhållas. En styrd redoxpotential mellan -250 mV till +600 mV angavs som möjligt att uppnå. Genom tillsats av syra eller bas (vanligast HCl och NaOH) justerades pH i systemet. Eh mättes med hjälp av en Pt-elektrod kombinerad med en calomelelektrod.

Den av Patrick *et al.* (1973) föreslagna försöksuppställningen har tillämpats och modifierats i syfte att studera redoxpotentialens inverkan på löslighet och tillgänglighet av Fe och Mn till växter (t.ex. Reddy *et al.*, 1976; Schwab & Lindsay, 1983; Boyle & Lindsay, 1986). Reddy *et al.* (1976) och Schwab & Lindsay (1983) tillsatte organiskt material till lösningarna för att stimulera biologisk aktivitet och tillhandahålla en reducerad miljö. När önskad potential nåtts tillsattes syrgas (Reddy *et al.*, 1976) respektive en blandning av O_2, CO_2 och N_2 (Schwab & Lindsay 1983) för att upprätthålla tillståndet. Tillsatts av CO_2 innebar att ett jämnt koldioxidtryck bibehölls samtidigt som pH kunde hållas konstant. En liknande försöksuppställning har även använts av Reddy *et al.* (1995) för att utreda redoxpotentialens inverkan på speciering av Se i grundvatten. I denna studie tillsattes inget organiskt material utan redoxpotentialen styrdes via tillförsel av syrgas- respektive vätgasblandningar. Genom tillförsel av CO_2 kunde pH styras.

För att undersöka arseniks och kroms uppträdande under olika redoxföhållanden byggdes en uppställning liknande den beskriven av Reddy *et al.* (1995), se fig 7. En blandning av O_2 och H_2 i Ar användes som bärgas och den genomströmmade ett reaktorkärl för att styra redoxpotentialen. Syrgasblandningen bestod av 6 % O_2 och 94 % Ar och vätgasblandningen

bestod av 2,7 % H_2 och 97,3 % Ar. Koldioxidblandningen innehöll 15 % CO_2 och 85 % Ar. Gaserna levererades av Air Liquide och hade 1 % analystolerans.



1 Syrgasblandning
2 Vätgasblandning
3 Koldioxidblandning
4 Massflödesmätare
5 Slang för provtagning
6 Inflöde gas
7 Utflöde gas
8 Eh-elektrod
9 pH-elektrod
10 Redoxmeter
11 pH-meter
12 Dator för datainsamling
13 Vattenlås

Figur 7 Skiss över försöksuppställning för batchförsök i syfte att reducera Cr och adsorbera As med Fe(0) vid olika redoxförhållanden.

Reaktorkärlet fylldes med 730 ml kranvatten med tillsats av As och Cr för att simulera ett kontaminerat grundvatten. Koncentrationen av As och Cr var i försöken c:a 500 µg/l. I försöken användes As och Cr i oxiderat tillstånd i form av $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (Sigma, >98,0 %) i pulverform och en vattenlösning av 1/125 M $K_2Cr_2O_7$ (Riedel de Haën, standard solution volumetric). Fe(0) tillsattes som järnfilspån (Connelly). Storleken på spånen var mellan 1-2 mm och den specifika ytan bestämdes med en BET-analys till 0,43 m^2/g. Proven konserverades med 1 % koncentrerad HNO_3 (65 %, pro analysi, Merck KGaA). Ett initialt prov på 30 ml togs för analys av totalhalt och behandlades som tidigare beskrivits. Tiden sattes till 0 när 5,00 g järnfilspån tillsattes. Provtagning skedde därefter vid 15 min, 30 min, 1 h, 6 h och 24 h. Samtliga försök genomfördes som dubbelförsök.

6.3 Analysmetoder

Lösningens pH mättes vid olika tidpunkter medan redoxpotentialen mättes kontinuerligt. Försöken utfördes i rumstemperatur, vid c:a 23ºC. De prov som togs analyserades enligt något eller flera av följande alternativ:

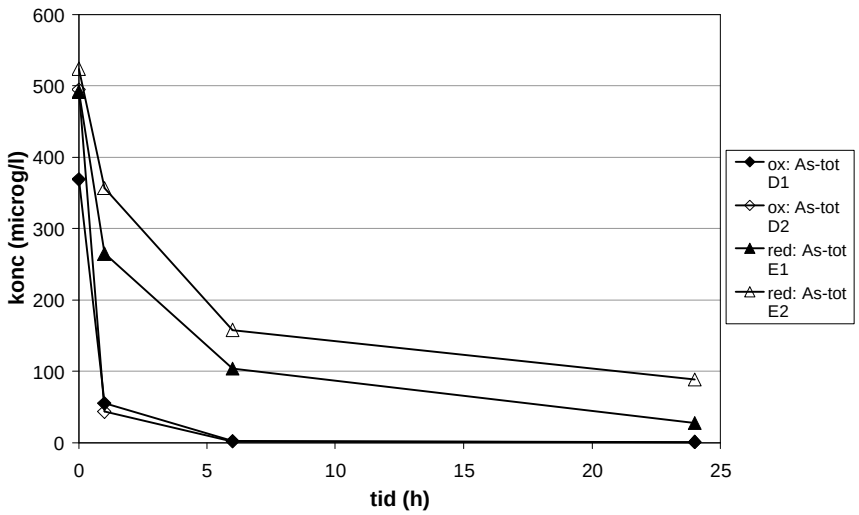
1. **Prov för totalhalter:** Filtrering med sprutfilter, konservering med 1 % koncentrerad HNO_3 och bestämning av totalhalt As och Cr på laboratorium.
2. **Prov för As-speciering:** Filtrering med sprutfilter och As(V)-adsorberande cartridgefilter kopplade i serie, konservering med 1 % koncentrerad HNO_3. Filtren leverades av Xioaguang Meng (Stevens Institute of Technology, New York). Cartridgefiltret innehåller en As(V)-adsorbant vilket betyder att då det filtrerade provet analyseras för totalhalt är all uppmätt As i form av As(III). Genom att göra totalanalyser av ett filtrerat och ett ofiltrerat prov kan således även As(V)-innehållet i provet bestämmas (Totalhalt representerar då As(III)-halt) I ett examensarbete vid DTU (Nielsen, 2004) utvärderades dessa filter med gott resultat.
3. **Prov för Cr-speciering:** Bestämning av Cr(VI)-innehållet med hjälp av Dr. Lange kyvettest LCK 313 (0,03-1,00 mg/l) och LCS 313 (0,005-0,25 mg/l). Analysinstrument som användes var en ISIS 9000 fotometer och en Lasa 100. Analysen gjordes på ofiltrerade prov.

6.4 Sammanfattning av resultat

Här sammanfattas resultaten från tre försök, D, E och F som gjordes med nollvärt järn (se bilaga II).

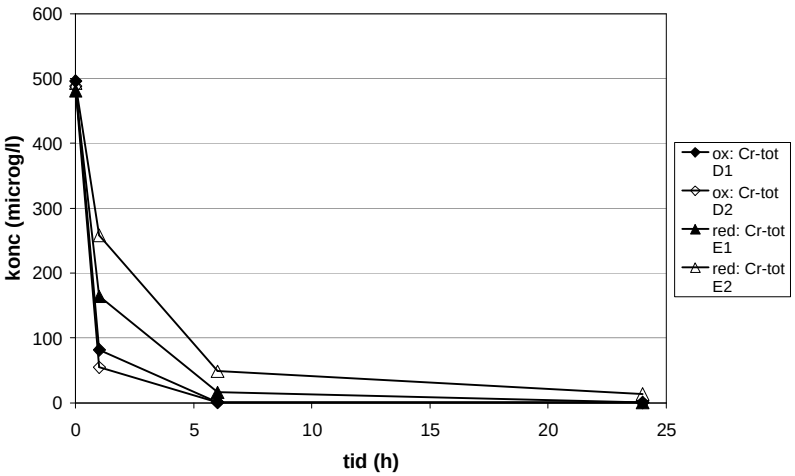
D. Försök med Fe(0) under oxiderande förhållanden: Detta försök utfördes utan någon tillförsel av gas och utan att försöka styra pH eller redoxförhållanden. Redoxpotentialen var c:a 400 mV och pH låg i intervallet 7.5-8.1

E. Försök med Fe(0) under reducerande förhållanden: Detta försök genomfördes på samma sätt som föregående försök fast under reducerande förhållanden. Redoxpotentialen hölls vid 200 mV med hjälp av vätgas- och syrgasinflöden. Ingen styrning av pH gjordes. Under försöket var pH initialt c:a 8.5 och steg till 9.2 vid t=24h.



Figur 8 As-tot under oxiderande (D) respektive reducerande (E) förhållanden vid tillsats av Fe(0)

De uppmätta koncentrationerna av As-tot och Cr-tot har plottas i figur 8-9 för försök D och E (dubbelprover). Figur 8 visar att avlägsnandet av As var stort under båda försöken men störst under oxiderande förhållanden. Dessa resultat överensstämmer med experimentella resultat publicerade av Bang *et al*. (2005) och kan förklaras med att korrosion och därmed bildning av järnhydroxider (sorptionsytor) gynnas av en aerob miljö. Om avlägsnandet av As enbart rörde sig om sorption av arsenikspecierna är inte känt. Fastläggning genom medfällning med järnhydroxider är en annan möjlig förklaring (Lien & Wilkin 2005). Förekomst av oxidskikt på järnytorna samt vilken typ av Fe(0) som används och kan också spela en stor roll hur effektivt avlägsnande av As är (se t.ex. Su & Puls (2001) och Manning *et al.* (2002)).



Figur 9 Cr-tot under oxiderande (D) respektive reducerande (E) förhållanden vid tillsats av Fe(0)

Totalhalten av Cr uppvisade ett liknande förlopp som totalhalten av As med snabbare och mer fullständigt avlägsnande under oxiderande förhållanden jämfört med reducerande förhållanden, se figur 9. Detta är överraskande eftersom man förväntar sig att reduktion av Cr(VI) till Cr(III) och därmed utfällning av kromhydroxider gynnas av en reducerande miljö. En förklaring är att den högra graden av fastläggning för Cr beror av sorption på de bildade järnhydroxidytorna och därefter en evenuell reducering till Cr(III).

Resultatet från Cr(VI)-analyserna visar en god överenstämmelse med Cr-tot-analyserna med undantag av den sista mätpunkten, t=24h för oxiderande förhållanden (se figur 18 i Bilaga II). I försök D (oxiderade förhållande) hade Cr(VI)-koncentrationen ökat till över 100 µg/l vid provtagningen efter 24 h medan den under reducerande förhållanden var koncentrationen under detektionsgränsen. Skillnaden mellan koncentrationen av Cr(VI) och Cr-tot vid t=24h tyder på att Cr(VI) fanns i en form som fastnar under filtreringen och som därmed inte uppmättes under totalanalysen (Cr(VI)-analysen skedde med ofiltrerade prov).

Den ökande Cr(VI)-koncentrationen som uppmättes i slutet av de oxiderande försöken var inte väntad. Tidigare studier har visat på god kapacitet för avlägsnande av Cr(VI) med Fe(0) i öppna system (Blowes *et al.* 1997). Hypotesen om att befintlig MnO_2 på järnytorna kan reoxidera Cr(III) testades genom syratvätt av järnfilspånen och ett nytt dubbelförsök under oxiderande förhållande (försök F, se Bilaga II).

F. Försök med syratvättad Fe(0) under oxiderande förhållanden: Försöket genomfördes på samma sätt som det första försöket med den skillnaden att järnspånen syratvättades innan försöket för att eliminera påverkan från eventuella oxidskikt. Järnspånen tvättades i 1 % HCl under en timma och sköljdes sedan med destillerat vatten, ett förfarande som beskrivits av Manning *et al*. (2002).

Även i detta försök uppmättes förhöjda koncentrationer vid t=24h . Ökande Mn-halter indikerade att MnO_2 även i detta fall kan spela en viktig roll som oxidationsmedel. Dock uppmättes lägre koncentration av Mn än tidigare (vilket tolkas som att syratvätten inte varit tillräcklig för att avlägsna all MnO_2).

En teori som skulle kunna förklara varför Cr(VI) efter en tid ökade under de oxiderande förhållandena men inte under reducerande förhållanden kan vara skillnader i hur Cr fälldes ut. Antag att Fe(0) under reducerande förhållanden främst oxiderades av enbart Cr(VI) medan det under oxiderande förhållanden oxiderades av både Cr(VI) och O_2. Detta skulle kunna leda till att olika slags fällningar bildades vilket som in sin tur gjorde Cr olika tillgängligt för MnO_2.

I försöken med järnfilspån skedde inledningsvis en tydlig minskning av Cr och As både under oxiderande och reducerande förhållanden. Cr-tot och Cr(VI) sjönk snabbare under oxiderande förhållanden än under reducerande förhållanden. Detta tolkas här som om Fe(0), i en oxiderande miljö, primärt *inte* oxideras av löst O_2 på bekostnad av en lägre grad av Cr(VI)-reducering. Eary & Rai (1988) observerade att Fe(II) oxiderades av Cr(VI) även under förhållanden med god syretillgång. Att arsenikkoncentrationen avtog snabbare och mer fullständigt under oxiderande förhållanden var förväntat eftersom bildningen av järnhydroxider gynnas av syretillgång. Skillnaden i effektivitet mellan oxiderande och reducerande förhållanden var i försöken inte lika markant som under studier utförda av Bang *et al.* (2005).

I publicerade studier rörande reducering av Cr(VI) med Fe(0) har inga uppgifter funnits om eventuell MnO_2 reoxidation av Cr(III). Orsaken till att detta saknas kan vara att försök vanligtvis utförs vid högre Cr-halter än vad som användes under denna studie och att det av den anledningen inte observerats någon inverkan av MnO_2. Möjligheten att As(III) oxideras till As(V) av MnO_2 associerad med det nollvärda järnet har diskuterats av Su och Puls (2001).

Slutsatser som kan dras är att Fe(0) har potential att avlägsna både As och Cr från förorenat vatten både under oxiderande och svagt reducerande förhållanden. Redoxförhållandena påverkar dock avlägsningshastigheten och effektiviteten. Detta bör beaktas vid design av markfilter med nollvärt järn för simultan rening av arsenik- och kromförorenat grundvatten.

- Fe(0) har potential att avlägsna både As och Cr från förorenat vatten både under oxiderande och svagt reducerande förhållanden genom sorption respektive reducering och utfällning. Detta är ett gynnsamt resultat om man beaktar de redox-dynamiska förhållanden som råder vid Klippan Läderfabrik.
- Yttre redoxförhållanden påverkar avlägsningshastigheten och effektiviteten. Under oxiderande förhållanden går avlägsnandet snabbare och är för As mer fullständigt än under reducerande förhållanden.
- Indikationer finns på att manganoxider på järnytorna kan reoxidera Cr(III) till Cr(VI).

7 FÖRSLAG PÅ LABFÖRSÖK FÖR ATT UTVÄRDERA MARKFILTER.

7.1 Introduktion

Baserat på mer än 10 års drift av fullskalefilter i USA har följande lärdomar dragits utförandet av markfilter som åtgärdslösning (ITRC, 2005):

- Vid installation i mark är god kännedom om de aktuella fältförhållandena (hydrogeologi, grundvattenkemi och mikrobiologi) det viktigaste för att utforma en åtgärd.
- Användandet av genomsnittliga egenskaper hos akvifären kan orsaka problem. Det är viktigt att ta hänsyn till heterogenitet och variationer i hydrauliska egenskaper i fält för en lyckad åtgärd. Spårämnesförsök kan vara ett effektivt sätt att karakterisera flödesfältet
- Säsongsvariationer i flöde och grundvattenkemi kan påverka funktionen hos markfiltret och hänsyn måste tas till detta.
- Variabilitet i packning kan leda till inhomogeniteter i materialet och uppkomsten av preferentiellt flöde.
- Mängden torrsubstans för lösta ämnen (TDS) och grundvattenflödet bestämmer i vilken grad ett filter kan förväntas att sättas igen. Utfällning av karbonater är den primära orsaken till förlust av reaktivitet och porositet i ett markfilter med nollvärt järn.

För att utvärdera det reaktiva filtermaterialet och en preliminär inverkan av bakgrundskemin på filtrets prestanda bör en kapacitetsbestämnig i lab utföras i batch- och kolonnskala.

7.2 Kapacitetsbestämning i lab

7.2.1 Testmetoder

För att bestämma ett filters fastläggningskapacitet för en viss förorening används batchtest och perkolationstest. Batchtesterna är enkla och snabba att genomföra men representerar i många fall förhållanden (ex redox, pH, kontakttid, L/S förhållande etc) som inte är realistiska för fältförhållanden. Batchtester kan vara speciellt missvisande om utfällning eller abiotisk reducering är en styrande process för filtrets funktion, men är fördelaktiga om man önskar styra de huvudsakliga tillståndsparametrarna, pH och redoxpotential. Perkolationstest representerar mer realistiska förhållanden och bör därför användas utöver batchtester. Bestämning av den specifika (BET) ytan på testmaterialet (efter eventuell siktning) bör göras. Om testmaterialet representerar ett bred kornstorleksfördelning är det fördelaktigt om det siktas i olika fraktioner för bestämning av specifika ytan. Följande tester är lämpliga:

- Batchtest bestämma fastläggningskapaciteten för Cr och As. Testet utförs i laboratorium med grundvatten uppsamlat i fält. Fördelningskoefficienten (Kd) skattas utifrån resultatet.

- Batchtest för att bestämma den *maximala fastläggningskapaciteten*, för Cr och As simultant. Testet utförs med höga halter av dessa ämnen. Ingen europeisk standard finns för bestämning av fastläggning. Istället används den amerikanska standarden ASTM D4646-03. Lösningen görs genom att koncentrerad metallösning tillsätts till avjoniserat vatten. Testet sker vid L/S 20 och den högsta materialmängden som standarden tillåter, 70 g. Resultatet ger en uppskattning av fördelningskoefficienten Kd. Bedömning av

utfällning som fastläggningsprocess kan identifieras genom att beakta mättnadsindex för potentiella mineral.

- Perkolationstest där filtermaterialets egenskaper i högre grad påverkar fastläggning än i batchtest. Redox, pH och ev utfällning utvecklas under testet liknande utvecklingen i fält. Testet ger förutsättningar för en modellering av fastläggningen och för prediktioner av fastläggning under fältförhållande. Ingen standardmetod finns för att bestämma fastläggningskapacitet i perkolationstest, men här förelås att man baserar testet på perkolationstestet för utlakning, SIS-CEN 14405. Kolonner packas med materialet som ska undersökas. En lösning med en i förväg känd sammansättning (t.ex riktigt grundvatten uppsamlat i fält) får sedan passera testmaterialet i kolonnen i ett uppåtgående och jämt flöde, genom att den pumpas genom den vertikalt stående kolonnen underifrån. Det gör att materialet mättas och ger även en specifik lösning/ material (L/S) kvot. När den förorenade lösningen sedan kommer in i kolonnen reagerar föroreningarna med testmaterialet.

  För att minska tiden för kapacitetstestet så kan flödet ökas eller mängden provmaterial minskas. En allt för hög hastighet kan leda till kanalbildning i kolonnen trots ett uppåtgående flöde och kemisk icke-jämvikt. Det är att föredra att hela kolonnen fylls med filtermaterialet eller att man använder en kolonn där filtermaterialet kan fixeras i höjdled med en mellanvägg för att undvika att partiklarna svävar runt med lösningen. Ett annat alternativ är att hålla materialet på plats med en litet lager av plast eller glaskulor.

7.2.2 Beräkning av fastläggningskapacitet vid kolonntest

Resultatet från batchtesterna ger en ungefärlig uppfattning om fastläggningen i en kolonn och med vilken hastighet som föroreningsfronten transporteras. Det finns i hududsak två alternativ för att beräkna fastläggningskapaciteten i filtermaterialet för ett viss förorenat vatten.

Alternativ 1: Vattnet analyseras för att bestämma tidpunkten för genombrott av föroreningsfronten, vilket sker när filtermaterialets fastläggningskapacitet överskrids. Nackdelen med denna metod är att den innebär mycket provtagningar och vattenanalyser. Det finns också en risk att man missat breakthrough tillfället.

Den uppmätta koncentrationen i det utgående eluatet, C, normaliseras med avseende på koncentrationen i det ingående lakvattnet, Co, och C/Co och plottas som funktion av genomlupen vattenvolym (ml) per massa (g) reaktivt material (TS). Notera att i de fall som det reaktiva materialet blandas med ett grövre material för att uppnå tillräcklig permeabilitet så måste hänsyn tas till detta. Tidpunkten för den ingående koncentrationens genombrott anges vanligen då $\frac{C}{Co} = 0.5$, men bestämning av filtermaterialets kapacitet baseras på den totala massa som sorberat vi totalt genombrott, dvs då C=Co. Filtermaterialets kapacitet, *S*, kan då beräknas som ett medelvärde över kolonnens längd, L:

$$S = \frac{sorberad\ massa}{massa\ reaktivt\ material} = \frac{q(C_0 t - \int_0^t C dt)}{\mathrm{r} L} \left[\frac{mg}{g} \right]$$

Där *t* är tiden då totalt genombrott sker, q är flödeshastigheten och ρ är densiteten för det reaktiva materialet.

Alternativ 2: Ett annat sätt för att bestämma filtermaterialets kapacitet är att bestämma innehållet i fastfasen genom att efter en viss tid avbryta experimentet och pressa ut filtermaterialet ur kolonnen, skiva det i segment och analysera innehållet i dessa segment. Denna metod är sannolikt behäftad med större osäkerhet i bestämning

8 REFERENSER

Ainsworth C.C., Pilon J.L., Gassman P.L., Van Der Sluys W.G. (1994). Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 1615-1623.

Al-Asheh, S. och Z. Duvnjak, Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. Journal of Hazardous Materials, 1997. 7(1): 41-46

Bang S., Korfiatis G. P., Meng X. (2005). Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.*, 121, 61-67.

Benner S.G., D.W. Blowes, J.W.H. Molson, Modeling preferential flow in reactive barriers: Implications for performance and design, Ground Water, 39(3), 371-379, 2001.

Bendz D. (2004). Undersökning av föroreningsnivåns och grundvattennivåns variation över tiden vid Klippans Läderfabrik, mars-dec 2003.

Birke V., H. Burmeier, A. Dahmke, M. Ebert, The German permeable reactive barrier network ”RUBIN”: Temporal overall results and lessons learned after five years of work, Consoil 2005 Proceedings, Bordeaux, Frankrike, 2865-2868, 2005

Bjørlykke K., 1974, Depositional history and geochemical composition of Lower Palaeozoic epicontinental sediments from the Oslo region. - Norges Geol. Unders. 305, 1-81.

Blowes D. W., Ptacek C. J. Jambor J. L. (1997). In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3348-3357.

Boyle F. W., Jr., Lindsay W. L. (1986). Manganese Phosphate Equilibrium Relationships in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 588-593.

Chen X, Wright J.V., Conca, J.L., Peurrung, L.M., Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite, Water Air Soil Pollution, 98, 57-78, 1997

Conviro AB, DGE Mark och Miljö AB (2004). Nulägesrapport för huvudstudie, Klippans Läderfabrik.

Cravotta, C.A., Trahan M.K., Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage, Appl. Geochem., 14, 581-606, 1999

Cravotta C.A., G.R. Watzlaf, Design and performance of limestone drains to increase pH and remove metals from acidic mine drainage, In: Groundwater remediation using permeable reactive barriers (ed: Naftz et al.), Academic press, 19-66, 2002

Das D.B., Hydrodynamic modelling for ground water flow through permeable reactive barriers, Hydrological processes, 16(17), 3393-3418, 2002.

DeFlora et al. (1987) Circadian reduction of chromium in the gastric environment. Mutat Res. 238:99-172.

Deutches Institut fur Normung (2000) Resorptionverfugbarkeit von organischen und andorganischen Schadstoffen aus kontaminierten Bodenmaterial. (DIN 19738) Berlin DIN.

Dixit S.,Hering J. G. (2003). Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4182-4189.

Eary L. E., Rai D. (1988). Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 972-977.

Elder, C.R., C.H. Benson, G.R. Eykholt, Effects of heterogeneity on influent and effluent concentrations from horizontal permeable reactive barriers, Water Resources Research, 38(8), 1152, 2002.

Farrell J., Wang J., O'Day P., Conklin M. (2001). Electrochemical and Spectroscopic Study of Arsnate Removal from Water Using Zero-Valent Iron Media. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2026-2032.

Fendorf S. E. (1995). Surface reactions of chromium in soils and water. *Geoderma*, 67, 55-71.

Forsgren, A., Persson, J., och Ishaq, R., WSP environmental group**,** 2004, Framtagning av mer information om kemiska ämnen aktuella för screening 2005, Rapport till Naturvårdsverket**.**

Fryar A.E., F.W. Schwartz, Hydraulic-conductivity reduction, reaction-front propagation, and preferential flow within a model rective barrier, Journal of Contaminant Hydrology, 32, 333-351, 1998.

Gaboriau H., S. Touzé, R. Chartier, Barriers for the implementation of PRBs and decision making criteria, Consoil 2005 Proceedings, Bordeaux, Frankrike, 2874-2877, 2005

Gavaskar A., Gupta N., Sass B., Janosy R., Hicks J. (2000). Final design guidance for application of permeable reactive barriers for groundwater remediation. Batelle Press, Columbus Ohio.s

Gilham R.W., O´Hannesin S.F. (1994) Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, Ground Water, 32(6), 958-967, 1994.

Gemeinhardt C., Müller S.,Weigand H., Marb C. (2004). Chemical immobilisation of arsenic and chromium in contaminated soils using iron(II)sulphate –advantages and pitfalls. Conference Eurosoil 2004, sept 4-12, Freiburg, Germany,

Grøn, C., Andersen L. (2003) Human bioaccessibility of heavy metals and PAH from soil. Miljøstyrelsen.

Gu B., D.B. Watson, D.H. Phillips, L. Liang (2002) Biogeochemical, mineralogical and hydrological characteristics of an iron reactive barrier used for treatment of uranium and

nitrate. In: Groundwater remediation using permeable reactive barriers (ed: Naftz et al.), Academic press, 306-342

Gupta N och T.C. Fox, Hydrogeologic modeling for permeable reactive barriers, Journal of hazardous material, 68 (1-2), 19-39, 1999

Hamel et al. (1999) The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. The Science of the Total Environment 243/244:273-283.

Haussard M, et al.,(2001) Separation of hydrocarbons and lipid from water using treated bark. Water Research, 37 (2): 362-374

Hedin R.S, Watzlaf G.R., Nairn R.W., (1994) Passive treatment of acid mine drainage with limestone, J. Environ Qual., 23, 1338-1345.

Holm P. E., Villholt K. G., Asmussen O. W., Andersen L. (2000). Undersogelse af den kemiske sammansaettningen og form (speciering) af arsen i forurenet grundvand.

ITRC (2005). Interstate Technology & Regulatory Council. Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions, Washington DC, USA.

J&W (2002) Läderfabriken Klippan, Fördjupad miljöteknisk markundersökning.

Jefferis, S. (2005) Europe's first zvi prb and in-ground reactor- thoughts from 10 years on, Consoil 2005 Proceedings, Bordeaux, Frankrike, 2870-2873.

Kamolpornwijit W., L. Liang, O.R. West, G.R. Moline, A.B. Sullivan (2003) Preferential flow path development and its influence on long-term PRB performance: column study, Journal of Contaminant Hydrology, 66, 161-178.

Kjeldsen P. (2004) Reaktive vaegge og filter med jernspåner- en sammenfatning. Miljoprojekt Nr. 916, 2004.

Klang E & Eriksson J., 1997, Tungmetaller i åkermark i Uppsala län. - Godkänd för publicering i Länsstyrelsens i Uppsala rapportserie.

Koretsky C. (2000). The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *J. Hydrology*, 230, 127-171.

Kotas J., Stasicka Z. (2000). Chromium occurence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107, 263-283.

Liang L-Y., A.B. Sullivan, O.R. West, G.R. Moline, W. Kamolpornwijit (2003) Predicting the precipitation of mineral phases in permeable reactive barriers, Environmental Engineering Science, 20(6), 635-653.

Lien H.-L., Wilkin R. T. (2005). High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere* 59, 377-386.

Lindström, M., Lundqvist, J. & Lundqvist, Th. 1991. Sveriges geologi från urtid till nutid.

Ljung, K. (2006) Metals in Urban Playground Soils-Distribution and Bioaccessibility, doktorsavhandling, SLU, Uppsala, ISBN 91-576-7130-3

Ljung, K., Oomen, A., Duits, M., Selinus, O. & Berglund, M. (2006) Metal bioaccessibility of urban playground soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Accepted.*

Loberg, B. 1987. Geologi. Material, processer och Sveriges berggrund.

Locht T., Kjeldsen P. (1999). Reduction av krom (VI) i grundvand ve hjaelp af jernspåner. Miljoprojekt nr.497.

Manning B. A., Hunt M. L., Amrhein C., Yarmoff J. A. (2002). Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products. *Environ. Sci Technol.*, 36, 5455-5461.

Melitas N. Chuffe-Moscoso O. Farrell J. (2001) Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects. *Environ. Sci Technol.*, 35, 3948-3953.

Melitas N., Conklin M., Farrell J. (2002). Elecrochemical Study of Arsenate and Water Reduction on Iron Media Used for Arsenic Removal from Potable Water. *Environ. Sci Technol.*, 36, 3188-3193.

Miljöförvaltningen, Stockholm, 1999, "Grundvatten i Stockholm-tillgång-sårbarhet-kvalitet" Utför av SGU, på uppdrag av Naturvårdsverket och miljöförvaltningen.

Miljöteknikdelegationen, 2001. Utvärdering av pilotdemonstration. Reaktiv barriär med järnfilspån för nedbrytning av klorerade lösningsmedel. Slutrapport.

Monitor., 1987., Tungmetallers förekomst och omsättning i naturen. - Naturvårdsverket.

Morrison, S. (2003) Performance evaluation of a permeable reactive barrier using reaction products as tracers, Environmental Science and Technology, 37, 2302-2309.

Naturvårdsverket, 1999, Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag, Rapport 4913.

Navfac (2000). Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessment at U.S. Navy and Marine Corps Facilities – Part 3: Technical Background Document for Assessing Metals Bioavailability. Naval Facilities Engineering Command.

Nielsen J. L. (2004). In situ fiksering av arsen I jord/grundvand –laboratorieforsog. Eksamensprojekt ved Miljo og Ressourser DTU.

Nord, 1992, Atmospheric Heavy Metal Deposition in Northern Europe 1990. - Nord 1992:12, Nordic Council of Ministers, Copenhagen.

Norwood W. P., Borgmann U., Dixon D. G., Wallace A. (2003) *Effects of metal mixtures on aquatic biota: A review of observations and methods*, Human and Ecological Risk Assessment, 9, No 4, 795-811.

Oomen, A.G. et al. (2002). Comparison of Five In Vitro Digestion Models To Study the Bioaccessibility of Soil Contaminants. Environmental Science and Technology 36:3326-3334.

Oomen, A.G., Rompelberg, C.J.M., Bruil, M.A., Dobbe, C.J.G, Pereboom, D.P.K.H., Sips, A.J.A.M. (2003) Development of an *in vitro* digestion model for estimating the bioaccessibility of soil contaminants. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 44, 281-287.

Ouyang Y., Dilip Shinde, Mansell R. S., Harris W. (1996). Colloid-Enhanced Transport of Chemicals in Subsurface Environments: A Review. *Environ. Sci. Technol*., 26(2), 189-204.

Painter B.D.M. (2004) Reactive barriers: Hydraulic performance and design enhancement, Ground Water, 42(4), 609-617.

Papini, M.P., L. D'Aprile, R. Sethi, A. Di Molfetta (2005) The situation of groundwater remediation in Italy with a specific reference to the applicability of the permeable reactive barrier technology, Consoil 2005 Proceedings, Bordeaux, Frankrike, 2880-2883.

Patrick W. H., Jr., Williams B. G., Moraghan J. T. (1973). A simple system for controlling redox potential and pH in soil suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37, 331-332.

Paul C. J., Khan F. A., Puls R. W. (2002). *In Situ* Reduction of Chromium-contaminated Groundwater, Soils, and Sediments by Sodium Dithionite. I *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers*

Powell R.M., R.W. Puls, S.K. Hightower. D.A. Sabatini (1995) Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation, Environ Sci. Technol., 29, 1913-1922.

Pratt A. R., Blowes D. W., Ptacek C. J. (1997). Products of Chromate Reduction on Proposed Subsurface Remediation Material. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2492-2498.

Puls R. W., Paul C. J., Powell R. M. (1999a). The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Appl. Geochem.*, 14, 989-1000.

Puls R. W., Blowes D. W., Gillham R. W. (1999b). Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina. *J. Hazard. Mater.*, 68, 109-124.

Raven K. P., Jain A., Loeppert R. H. (1998). Arsenite and arsenate adsorption an ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 344-349.

Reddy C. N., Jugsujinda A., Patrick W. H., Jr. (1976). System for growing plants under controlled redox potential-pH conditions. *Agronomy Jour.*, 68, 987-989.

Reddy K. J., Blaylock M. J. (1995). Effects of Redox Potential on the Speciation of Selenium in Ground Water and Coal-Mine Backfill Materials, Wyoming. Proceedings of the 12th Annual National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, June 3-8, 1995, Gillette, Wyoming. 230-236.

Richardson, J. P., Nicklow, J. W. (2002). *In Situ* Permeable Reactive Barriers for Groundwater Contamination. *Soil and Sediment Contamination*, 11(2), 241-268.

Rodriguez et al. (1999). An In Vitro Gastrointestinal Method to Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and Soil Media. Environmental Science and Technology 33:642-649.

Ruby et al. (1993) Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. Environmetal Science and Technology 27:2870-2877.

Ruby et al. (1996) Estimation of lead and asrsenic bioavailability using a physiologically based extraction method. Environmetal Science and Technology 30:422-430.

Schwab A. P., Lindsay W. L. (1983). Effect of Redox on the Solubility and Availability of Iron. *Soil Sci. Sci.Am.J.*, 47, 201-205.

SGU (2005), Mineralmarknaden: Tema Arsenik, Per Publ. 2005:4

Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17, 517-568.

Stollenwerk, K.G., and Grove, D.B. (1985) Reduction of hexavalent chromium in water samples acidified for preservation. J. Environ. Qual. 14(3):396-399.

Stumm W., Morgan J. J. (1996). Aquatic chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.

Su C., Puls R. W. (2001a). Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox, Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1487-1492.

Su C., Puls R. W. (2001b). Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Effects of Phosphate, Silicate, Carbonate, Borate, Sulfate, Chromate, Molybdate, and Nitrate, Relative to Chloride. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4562-4568.

Su C., Puls R. W. (2003) In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: Laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2582-2587.

Täljemark, K. och K. Öberg, Tallbark för saneringsändamål –en studie över tallbarks sorptionskapacitet för tungmetaller och polyaromatiska kolväten. Lund Institute of Technology, 2003.

White A.F., M.L. Peterson, The reduction of aquous metal species on the surfaces of Fe(II)-containing oxides: the role of surface passivation, Am. Chem. Soc. Symp., 715, 323-341, 1998.

Vighi M., Altenburger R., Arrhenius Å., Backhaus T., Bödeker W., Blanck H., Consolaro F., Faust M., Finizio A., Froehner K., Gramatica P., Grimme L. H., Grönvall F., Hamer V., Scholze M., Walter H. (2003) *Water quality objectives för mixtures of toxic chemicals: problems and perspectives*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 54, 129-150

Vikesland PJ, J. Klausen, H. Zimmermann, A.L.Roberts, W.P. Ball**,** Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: changes in solute transport properties over time, Journal of contaminant hydrology, 64(1-2), 3-33, 2003

Wilkin R. T., Su C., Ford R. G., Paul C. J. (2005). Chromium-Removal Processes during Groundwater Remediation by a Zerovalent Iron Permeable Reactive Barrier. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4599-4605.

SGI

KLIPPANS KOMMUN

Klippan Läderfabrik
Klippans kommun

Bilaga I

Inventering av objekt i Sverige med krom och arsenik som primär föroreningskälla

Datum:	2005-12-15
Diarienr:	1-0504-0244
Uppdragsnr	12486
Uppdragsansvarig:	David Bendz
Handläggare:	Ola Arvidson, Karin Axelström

Innehållsförteckning

1 BAKGRUND 3

2 METODIK 3

3 RESULTAT 3

3.1 ALLMÄNT 3
3.2 VERKSAMHETER KOPPLAT TILL ARSENIK OCH KROM 5
3.2.1 Impregnering: 5
3.2.2 Kemiindustri 6
3.2.3 Ytbehandling 7
3.2.4 Gruvor 7
3.2.5 Garveriverksamhet 7
3.2.6 Glasbruk 7
3.3 KROM 8
3.4 ARSENIK 9
3.5 ÅTGÄRDER 10
3.5.1 Allmänt 10
3.5.2 Sanering av kromförorenad mark 10
3.5.3 Sanering av arsenikförorenad mark 11

4 DISKUSSION OCH SLUTSATS 12

5 REFERENSER 13

BILAGOR 14

INFORMATION LÄNSVIS MED UPPGIFTSLÄMNARE PÅ RESPEKTIVE LÄNSSTYRELSE ANGIVEN 14
ÖVRIGA RAPPORTER 55

1 BAKGRUND

Klippan läderfabrik är ett äldre fabriksområde där det förekommit garvning med kromsalter sedan 1906. Restprodukter och avfall deponerades i anslutning till fabriken. Både fabriksområdet och deponier på området är förorenade av bl a krom och arsenik och har bedömts utgöra risk för människors hälsa och miljö. Området har tidigare undersökts och delar har efterbehandlats. Objektet är nu inne i en så kallad ”Huvudstudiefas” vilket innebär en detaljerad markundersökning som ska utreda om området ska åtgärdas. Inom ramen för huvudstudien pågår ett s.k. *kunskapsförsörjningsprojekt* vars syfte är att genomföra ett syntesarbete baserat på erfarenheter från genomförda EBH-projekt där förhöjda halter av As och Cr föreligger samt att göra en preliminär utvärdera markfilter (Fe) som efterbehandlings- eller skyddsåtgärd.

Föreliggande rapport är ett underlag till *kunskapsförsörjningsprojektet* och presenterar statliga områden i Sverige som är belastade med krom- och arsenikförorening. Syftet med underlagsrapporten har varit att inventera och sammanställa information om områden med liknande föroreningsproblem som Klippan Läderfabrik och speciellt besvara frågorna:

- Hur många statliga objekt med liknande föroreningssituation (där arsenik eller krom är de primära föroreningarna) finns det i Sverige?
- Vilken är föroreningskällorna till arsenik och krom för dessa objekt?
- Vilka åtgärder har vidtagits och vilka erfarenheter har gjorts?

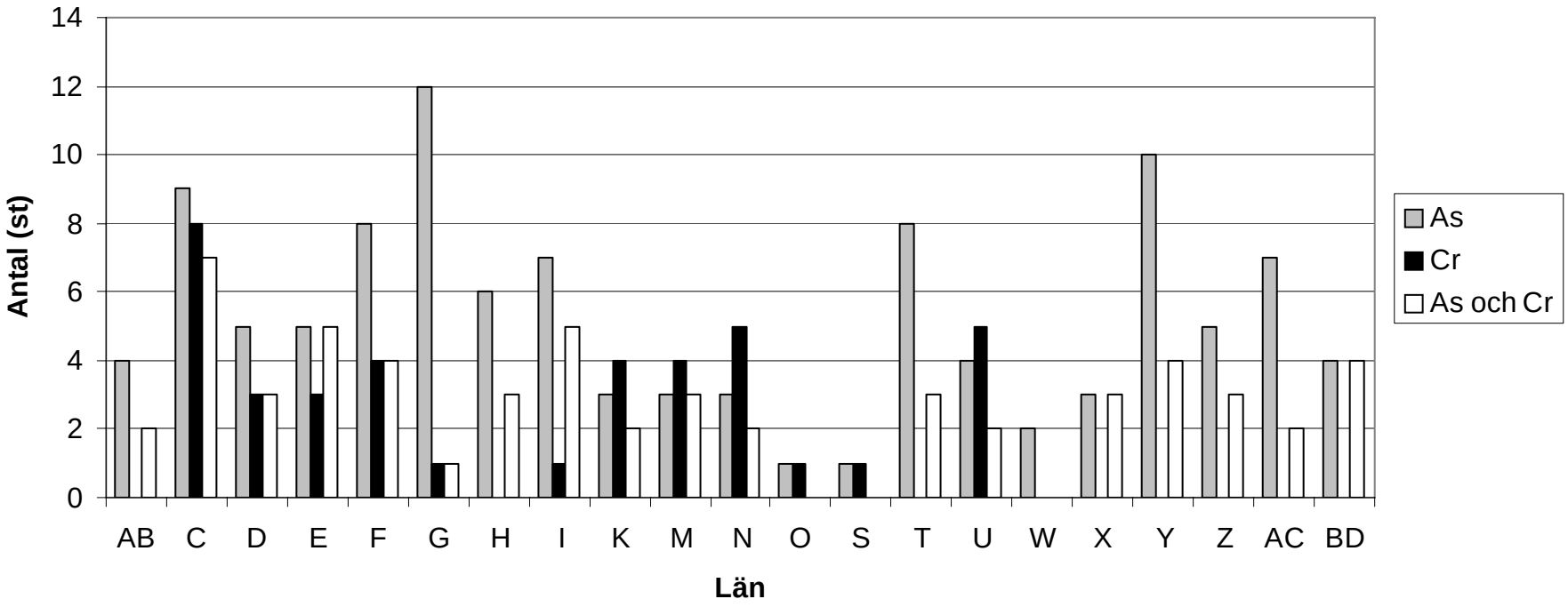
2 METODIK

Insamlingen av underlaget har baserats på information från Sveriges samtliga 21 länsstyrelser. Varje län har en så kallad 30-lista där de 30 mest förorenade objekten i länet har tagits upp. Listan innehåller endast förorenade objekt som är i inventerings-, undersöknings eller åtgärdsfas. Om objekten har sanerats eller avskrivits stryks de från listan, vilket medför att redan åtgärdade objekt saknas. I vissa fall har dock länsstyrelserna kunnat uppge tidigare åtgärdade objekt, vilka då inkluderats i föreliggande material. Kontakten med länsstyrelserna har främst skett via telefonintervju och på grund av att respektive kontaktperson, av naturliga skäl, inte har kunnat varit uppdaterad på samtliga objekt så skiljer sig informationsmassan ibland.

3 RESULTAT

3.1 Allmänt

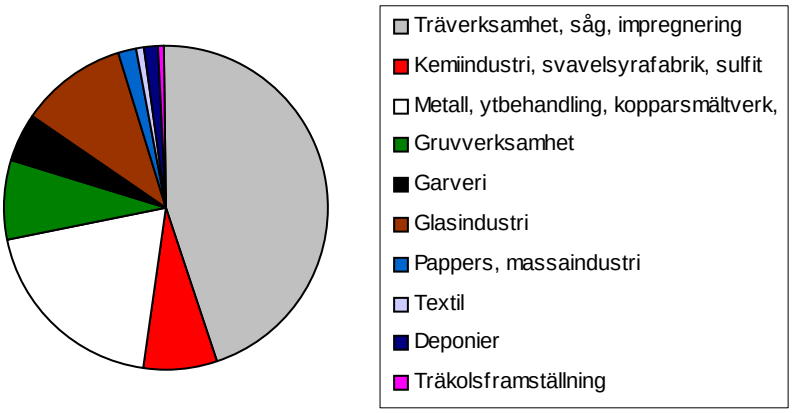
Totalt har underlag för 150 stycken förorenade objekt samlats in. Objekten är i olika faser: inventerings-, undersöknings-, åtgårdsfas eller redan åtgärdade. Samtliga objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla. Av de 150 objekten utgör 110 stycken områden med arsenik som primär förorening, 40 stycken med krom som primär förorening och sammanlagt finns 58 stycken objekt som var förorenade av både krom och arsenik, se figur 1.



Figur 1 Histogrammet visar antal rapporterade förorenade objekt med krom (n=40) eller arsenik (n=110) som primär föroreningskälla. Den vita stapeln anger antalet objekt där båda föroreningarna är representerade (n=58). Objekten kommer företrädelsevis från länens sk 30-lista, men har i vissa fall utökats med objekt som har blivit åtgärdade och därmed fallit ur listan, denna information har främst erhållits via telefonsamtal.

3.2 Verksamheter kopplat till arsenik och krom

De verksamheter som främst är källor till krom- och arsenikföroreningar är träindustrin, sågverk / impregnering med CCA-medel och ytbehandlingsverksamhet. Objekt förorenade av verksamhet motsvarande Klippan läderfabrik, dvs garveri, kommer förstpå en sjätte plats av de tio mest förekommande källorna, se figur 2.



Figur 2 Figuren visar på verksamheter som är kopplade till krom och arsenik föroreningar

Tabell X Antalet förorenade objekt med både arsenik och krom, fördelade på olika verksamheter

Verksamhet	*Antal*
Träverksamhet, såg, impregnering	66
Kemiindustri, svavelsyrafabrik, sulfit	11
Metall, ytbehandling, kopparsmältverk,	29
Gruvverksamhet	12
Garveri	7
Glasindustri	16
Pappers, massaindustri	3
Textil	1
Deponier	2
Träkolsframställning	1

3.2.1 Impregnering:

Tryckimpregnering är en välkänd källa till arsenik och krom förorenad mark. De krombaserade saltimpregneringsmedlen är vattenlösliga och innehåller salter och oxider av koppar, krom, arsenik, zink, bor, fluorider och fosfor i varierande kombinationer. Den mest använda kemikalien är CCA (Chromated Copper Arsenate). Enligt *Naturvårdsverket (1999)* tillverkas CCA-medel av en blandning av några av följande kemikalier: kromtrioxid, natriumdikromat, diarsenikpentoxid, koppar(II)oxid och koppar(II)sulfat. I vissa formuleringar kan arsenikföreningarna vara utelämnade. I dessa kan istället före-

komma fosforsyra och/eller borsyra. Enligt *KemI (2001)* såldes i Sverige år 2000 ca 2200 ton CCA-medel, för inhemskt och utländskt industriändamål (träimpregnering). De kemikalier innehållande krom som såldes mest var kromtrioxid (obs! 6-värt krom) (ca 590 ton). För koppar var det främst koppar(II)hydroxidkarbonat (ca 260 ton), koppar(II)oxid (230 ton) och tetraaminkoppar (85 ton). Den vanligaste arsenikkemikalien var diarsenikpentoxid (410 ton).

På områden förorenade med CCA återfinns den största mängden föroreningar vanligen nära impregneringsutrustningen och vid platser där det impregnerade virket lagrats (NV, 1992).

Urlakningen till jord från virke ger mycket varierande halter i marken. I anslutning till virke använt i lekplatsutrustning överstiger halterna inte 20 mg/kg genom att arseniken sprids till ganska stora jordvolymer. I nära kontakt med elektriska ledningsstolpar (0–5 cm) kan halterna lätt överskrida 100 mg/kg (SGU, 2005).

3.2.2 Kemiindustri

En heterogen grupp med vitt skilda typer av verksamheter varför några generella beskrivningar inte är möjlig att göra.

3.2.3 Ytbehandling

Ytbehandling av metaller har utförts med en mängd olika typer av processer. Förutom metaller har vanligtvis ett stort antal organiska ämnen används. Processers som kan förekomma är elektrolytiska, kemiska, termiska, mekaniska eller fysikaliska. De viktigaste föroreningarna i branschen förekommer sannolikt från processbad och sköljbad, avfall, bland annat slam från interna reningsverk och stoft (NV, 1992). De vanligaste metallerna är koppar, krom, nickel och zink. Dessa kan nå yt- och grundvatten genom att förbrukade process- och sköljbad släpptes ut orenade (Länsstyrelsen i Uppsala län 2000).

3.2.4 Gruvor

Främst sulfidmalmgruvor är aktuella i detta sammanhang. Gråberg eller varp som deponeras kan ha så pass hög halt lakbara tungmetaller att de utgör en miljörisk Anrikningssand, dvs restprodukter från anrikningsprocesser samma sak. Förvaras ofta i stora magasin. Slagg är restprodukter från bearbetning av malmen. Samtliga föroreningar härrör från markytan och kan sprida sig vidare i mark, grundvatten och ytvatten (NV, 1992). Krom förekommer främst i olika basiska bergarter men finns även bundet till sulfider. Krom förekommer vidare med flera olika oxidationstal. Under oxidation bildas en lättlöslig jon, kromatjonen (Cro_4^{2-}). De sexvärda kromföreningarna är förutom att de är lässlösliga även starkt oxiderande genom att de lätt reduceras till trevärt krom (Länsstyrelsen i Norrbotten, 2002). Arsenik förekommer bundet till sulfidmineraler. Arsenik finns främst i mineralet arsenikkis med kan även finnas i betydande mänger i andra mineral, exempelvis magnetit och pyrit.

3.2.5 Garveriverksamhet

Garveriverksamhet kan indelas i tre processer:

- Kalkhusprocessen: Läderframställning inleds genom att avlägsna hår samt icke kollagena substanser. Kemikalier som används är kalk och olika typer av salter. Här kan också bland annat arseniksulfid användas.
- Garvning: Genom den därpå följande garvningen skapas kemiska tvärbindningar mellan flera kollagenkedjor. Garvämnen inbyggs då i kollagenstrukturen, vilket leder till att lädret får sin styrka och motståndskraft mot biologisk nedbrytning. Som garvämne utnyttjas ofta kromsalter.
- Färgning och finishering :Här används oljor och färgämnen

Föroreningar kan härrör från bad, cisterner, ledningar och produktionsavfall (NV, 1992).

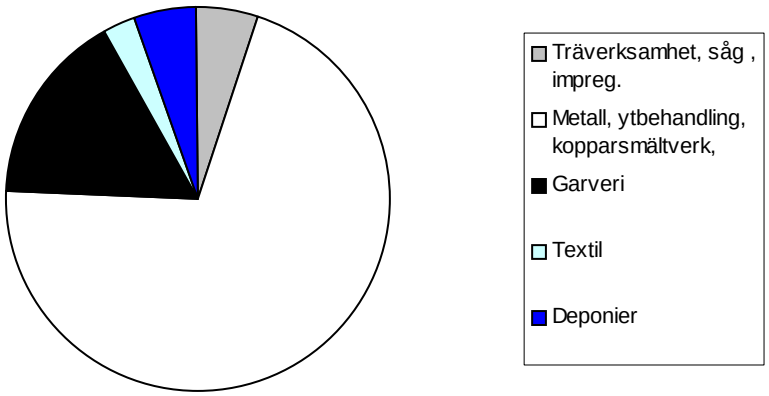
3.2.6 Glasbruk

De vanligaste typerna av glas är sodaglas och kristallglas, vilket innehåller blyoxid. Huvudråvaran är dock kvartssand. Önskade egenskaper hos glaset erhålls genom tillsats av olika kemikalier, t ex bor, fluor, arsenik, antimon, metalloxider och svavel. Viktigaste föroreningen är bly och andra metaller, däribland arsenik. Även stora mängder tenn och kvicksilver användes tidigare vid tillverkning av speglar (Länsstyrelsen i Stockholm

2005). Viktigaste föroreningarna från glasbruken enl Länsstyrelsen är bly, arsenik och antimon samt i viss mån kadmium och krom. Ämnena kan avgå till luft vid smältning och därför sprida sig över en större område. Markföroreningar härrör sannolikt från deponerade massor, t ex stoft, avloppsslam och felbehandlade råvaror (NV, 1992).

3.3 Krom

Vid en jämförelse av objekt som har krom som primär föroreningskälla visar det sig att metallverksamhet är den helt dominerande föroreningskällan, se figur 3. Det gäller främst verksamheter som har sysslat med olika typer av ytbehandling av metaller. Det har även rapporterats om 2 primära kromförorenade objekt där det har bedrivit impregneringsverksamhet. Det är troligt att man vid dessa verksamheter har använt något som kallas CCB, ett impregneringsmedel där arseniken är utbytt mot borsyra, därmed blir krom det allvarligast föroreningen.



Inget rapporterat objekt inom kemiindustri, gruvindustri, glasindustri, pappersmassa eller träkolframställning

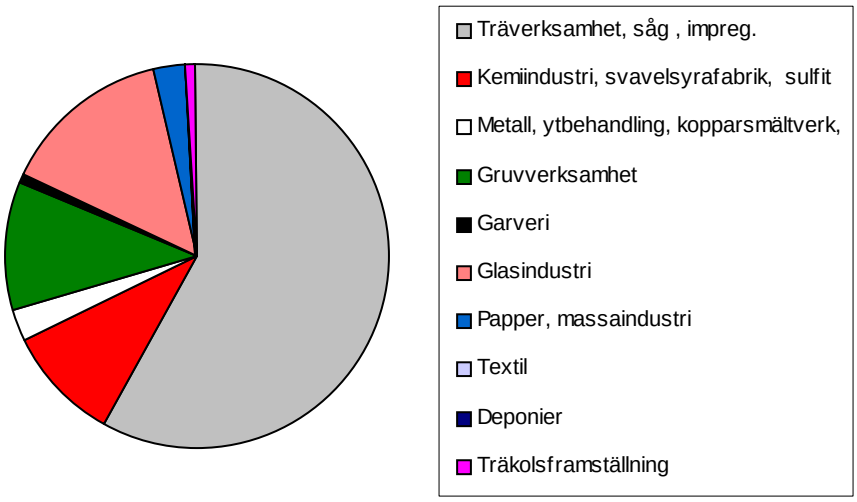
Figur 3 Kromförorenade objekt fördelade på olika verksamheter.

Tabell X Antalet kromförorenade objekt fördelade på olika verksamheter

Verksamhet	*antal*
Träverksamhet, såg , impreg.	2
Kemiindustri, svavelsyrafabrik, sulfit	0
Metall, ytbehandling, kopparsmältverk,	26
Gruvverksamhet	0
Garveri	6
Glasindustri	0
Papper, massaindustri	0
Textil	1
Deponier	2
Träkolsframställning	0

3.4 Arsenik

Vad beträffar mark primärt förorenad av arsenik är träimpregneringsverksamheten helt dominerande, se figur 4. I de södra delarna av Sverige finns även ett flertal förorenade område där det ligger eller har legat glasbruk. I Mellansverige och på ostkusten finns ett flertal rapporterade objekt med arsenikförorening som orsakats av gruvverksamhet och i norra Sverige är det främst kemiindustrin, (kisaskor) och pappersmassaverksamhet som dominerar efter träimpregneringen.



Inget rapporterat objekt inom textilverksamhet eller deponering

Figur 4 Arsenikförorenade objekt fördelade på olika verksamheter

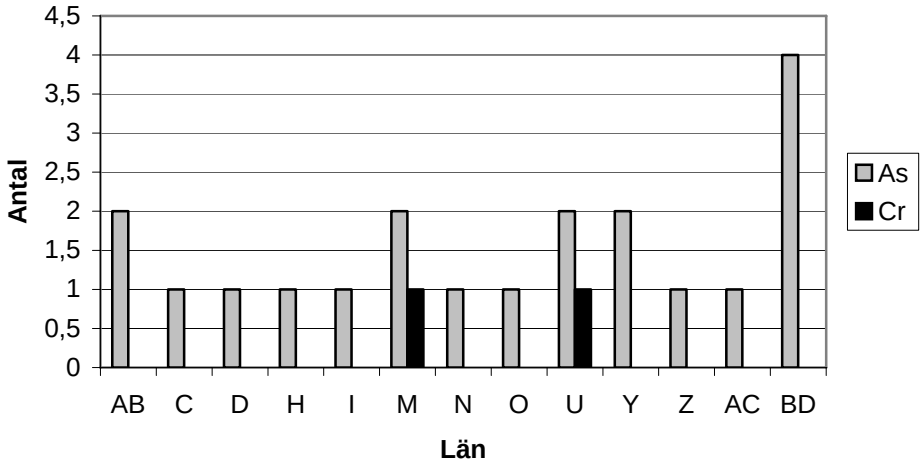
Tabell X Antalet arsenikförorenade objekt fördelade på olika verksamheter

Verksamhet	*antal*
Träverksamhet, såg , impreg.	64
Kemiindustri, svavelsyrafabrik, sulfit	11
Metall, ytbehandling, kopparsmältverk,	3
Gruvverksamhet	12
Garveri	1
Glasindustri	16
Papper, massaindustri	3
Textil	0
Deponier	0
Träkolsframställning	1

3.5 Åtgärder

3.5.1 Allmänt

Endast två objekt där åtgärder har genomförts av kromförorenad mark har rapporterats medan motsvarande siffra för arsenik är 20 st objekt, se figur 5.



Figur 5. Figuren visar länsvis antal sanerade objekt med krom eller arsenikförorenad mark som rapporterats. De län som inte förekommer i tabellen har ännu inte utfört någon sanering av aktuella föroreningar.

Huvudparten av de åtgärdade objekten har blivit uppgrävda och deponerade. För många av de mindre områdena är det inte kostnadseffektiv att utföra någon alternativ jordreningsmetod. För de största områdena blir det alltför kostsamt att schakta bort och deponera. Den vanligaste åtgärden för dessa områden är övertäckning av massorna.

3.5.2 Sanering av kromförorenad mark

De två åtgärdade objekten finns i Skåne och Västmanlands län. Det sistnämnda området var en ytbehandlingsanläggning där man via en ”pipeline” hade tömt betbaden direkt ut i en naturlig sjö. Sjön har även används till förvaringsplats för gråbergsavfall. Man tillförde kalk till sjön så kromet fälldes ut som ett hydroxidslam. Delar, eller eventuellt, hela sjödeponin är täckt av något slags jordlager och området har dikats ur runt omkring. Anslutande vattendrag har letts igenom området och täckmaterialet har fått sättningar. Anläggningen fick på sin tid (70-80 talet) miljöpris för åtgärdsmetoden men idag är länsstyrelsen mer skeptisk och vill utreda området vidare. Det finns idag inget kontrollprogram kopplat till området (Lst Västmanland, Camilla Lindholm).

Det andra åtgärdade objektet är en d garveriverksamhet. Restprodukterna från verksamheten har inneslutits och övertäckts och man har förstärkt vallarna mot en angränsande å (Lst Skåne Anna Sorelius).

I Tranås kommun finns ett objekt (Kungshults fd kromslamsdeponi) i vilket kromslam har deponerats direkt i ett bergdagbrott. En huvudstudie av deponiområdet har utförts

för att se hur kromet sprids via berget till dricksvattenbrunnar. Varje månad mäts variationer av krom och man har upptäckte en lite förhöjning av föroreningen. Denna har dock inte bedömts utgöra någon risk för hälsoeffekter. Man har även studerat spridningsmekanismer och vilka kemiska processer som sker. Man funderar på att undersöka ännu ett objekt (läderfabrik) för att studera effekterna av kromförorenad mark, (Lst Jönköping, Anna Paulsson).

3.5.3 Sanering av arsenikförorenad mark

För arsenikförorenad jord har hela 20 stycken åtgärdade/sanerade objekt rapporterats, se tabell X. Den absolut vanligaste metoden/åtgärden är bortschaktning och deponering av massorna. I mitten av 80-talet provade man tillsättning av kalk och järnsulfat till två arsenikförorenade platser i Västmanland, (Impregneringsanläggningen i Ramsnäs och Strömsholms Impregneringsanläggning). Länsstyrelsen är idag skeptisk till åtgärden och ska utföra ytterligare undersökningar på området för att se om saneringen var tillräcklig (Lst Västmanland, Camilla Lindholm).

Tabell X Rapporterade saneringsåtgärder för arsenikförorenade områden.

Metod/Åtgärd	med kombination	antal
Schaktning	+ Spont	1
	+ Deponering	9
	+ Deponering och elektrolysbehandling	1
	+ Jordtvätt	2
	+ Tillsättning av kalk och järnsulfat	2
Sluttäckning	Bentonit	1
	Jordmassor och delvis asfalterat	1
Sanering av grundvattnet		1
Rening av spillvatten	Tillsättning av järnklorid	1
Oklart		1

Vid två rapporterade tillfällen har de arsenikförorenade massorna grävts upp för att jordtvättas. I Skåne genomförde man detta på ett objekt *Moberg* där tidigare träimpregnering utfördes. Processen genomgick flera stadier som jordtvätt (vatten), gravimetrisk separation, våttvätt samt "sandtvätt". Finkornigt material återfanns efter sandtvätten i slurryn. Till slurryn tillsattes flockmedel och vätska pumpades in i en lamellförtjockare. Koncentratet avvattnades i en mekanisk press och filterkakan fördes till SAKAB. Efter rening av de förorenade massorna lades dessa tillbaka. De renade massorna befanns efter saneringen innehålla ett medelrestvärde på 32,6 mg As/kg TS. (MKM-riktvärde:40 mg As/kg TS.) Efter avslutad tvätt fanns ca 19 kbm processvatten kvar vilket efter beslut av Miljökontoret släpptes ut i dagvattensystem (Krondammen). Processvatten innehöll en maxhalt på 0,25 mg As/l, (Lst Skåne Anna Sorelius). I Västra Götaland pågår för tillfället en jordtvätt av ett arsenikförorenat område vid namn Gudarp, (Lst Västra Götaland, Maria Gustavsson/Martin Fransson).

Sanering av arsenikförorenat grundvatten utfördes vid Kemira, Skåne län. Sedan början av 70-talet hade ett kalkat, arsenikhaltigt syraslam deponerats i en invallad slambassäng inne på fabriksområdet. Vid årskiftet 1978/1979 upptäcktes höga arsenikhalter i grundvattnet. Som saneringsåtgärd valdes pumpning och behandling av grundvatten genom luftning och höjning av pH till 10 med kalkmjölk ($Ca(OH)_2$) (NV, 1993).

I Grimstorps impregneringsanläggning i Jönköpings län är man inne i ett huvudstudiefas och överväger alternativa åtgärdsmetoder till bortschaktning och deponering. Problemet i Grimstorp är att det har förekommit både CCA och kreosot vid verksamheten vilka är två föroreningar som måste hanteras på olika sätt vid on-site åtgärder, (Lst Jönköping, Anna Paulsson).

Vid Garvaregården på Gotland schaktade man bort de förorenade massorna. Objektet var ett garveri men ingen väntad kromförorening återfanns, däremot arsenik.

I de norra delarna av Sverige har det tidigare medfört extra kostnader, ofta i form av höga transportkostnader, vid användandet av alternativa behandlingsmetoder, t ex jordtvätt, då dessa, lokalt, har saknas för farlig avfall. Det håller dock på att ändras, och ett eller ett par alternativ finns idag, (Lst Västerbotten, Erik Olausson).

4 DISKUSSION OCH SLUTSATS

Det finns relativt många objekt upptagna på länsstyrelsernas 30-listor som har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla. I denna sammanställning rapporterades 110 objekt med arsenik och 40 objekt med krom som primär föroreningskälla, av dessa 150 objekt fanns båda arsenik och krom på 58 objekt. Föroreningarna härrör främst från verksamheterna: träindustrin, såg och impregnering (främst arsenik) samt metall, ytbehandling och smältverk (främst krom). Av de sammanställda objekten är det få som har blivit efterbehandlade och endast ett fåtal där det finns dokumenterade erfarenheter från efterbehandlingen eller kontrollprogram. Utifrån det material som samlats in finner man att 20 objekt med arsenik och 2 objekt med krom har åtgärdats eller är under efterbehandling. Att så få objekt har blivit efterbehandlade beror delvis på att det är en lång process med ett flertal förundersökningar och utredningar som ska ligga till grund för en efterbehandling. En annan orsak kan vara att ämnen som kräver olika saneringsmetoder förekommer samtidigt, vilket försvårar efterbehandlingsarbetet. Ett exempel på detta är fd träimpregneringsplatser där arsenik, krom, koppar och ett urval av kreosots innehåll av ämnen med hög vattenlöslighet, såsom fenoler och cyanider uppträder.

Det är olyckligt att det inte finns fler utvärderingar eller rapporterade erfarenheter av utförda efterbehandlingar. Erfarenhetsåterföring är viktigt för att kunna utveckla och kostnadseffektivisera framtida saneringsobjekt och borde ses som en naturlig och obligatorisk del i det total uppdraget.

Inför efterbehandlingsarbetet vid Klippan Läderfabrik skulle några av de objekt som ingår i denna sammanställningen kunna studeras ytterligare för att få mer erfarenhet av krom och arsenikföroreningar samt efterbehandling av dessa. Förslag på sådan objekt är; Kungshult i Jönköpings län, Kemira Kemi och Kävlinge Garverifastigheten båda objekten i Skåne län.

5 REFERENSER

Länsstyrelsen i Uppsala län (2000): Inventering av förorenade områden. Metallytbehandlare, sågverk med doppning, kemtvättar samt bilskrotar i Uppsala län. Länsstyrelsen meddelarserie 2000:2.

Länsstyrelsen i Norrbottens län (2002): Inventering av förorenade områden i Norrbottens läns enligt MIFO-modellen. Länsstyrelsen i Norrbottens län Rapportserie 8/2002.

Länsstyrelsen i Stockholms län (2005): Förorenade områden Inventering av gasverk, flygplatser, bilfragmentering, glasindustri och ackumulationsindustri Stockholms län. Rapport 2005:04.

Naturvårdsverket (1992) Branschkartläggningen Etapp 1: En inventering av efterbehandlingsbehovet i Sverige för industriellt förorenade deponier, markområden och sediment.

Naturvårdsverket (1993) Kemira - Sanering av arsenikförorenat grundvatten, nr 91-620-9448-3.

Naturvårdsverket (1999) Vägledning för efterbehandling- En rapport som ska underlätta arbetet med att utreda behovet av efterbehandling och bestämma lämplig åtgärdsteknik vid träskyddsanläggningar, rapport 4963, nr 91-620-4963-1

BILAGOR

Information länsvis med uppgiftslämnare på respektive länsstyrelse angiven

Stockholm
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Birgitta Swahn

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 30				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	4 As				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Igelstaverken	Träimpreg	J, sekundärt, cca, kreosot	J, primärt	Delvis undersökt och delvis övertäckt, dock för länge sedan.
	Kv. Akterspegeln	Svavelsyrafabrik kisaska		J, primärt	Börjat åtgärd/sanering. Påbörjat markabeten, schaktning, vilka ska vara klara under 2005. Efter schaktning ska man sponta samt täta med jetpelare mot grundvattnet.
	Kvarnholmen/Gäddviken	svavelsyrafabrik kisaska kisbränder superfosfatfabrik,		J, primärt	Påbörjade sanering, schaktning, av petroleumföroreningar men fick avbryta då det framkom att det fanns föroreningar med arsenik. Området är mycket väl undersökt.
	Adelsö trä	träimpreg	J, sekundärt, cca	J, primärt	Sanerat genom bortschaktning.

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program
	Kv. Akterspegeln	schakt plus sponta in o täta med jetpelare					
	Adelsö trä	Schaktning				Finns slutrapport. Se även http://www.ab.lst.se/uplo-ad/dokument/publikationer/M/Rapportserien/R2003_08_Fororenade_omr_Traimpregn_webb.pdf	Nej, området ansågs rent.

Uppsala
Frågor om krom- och arsenik-förorenade områden
Kristina Jansson

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 30				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	17 (9 As, 8 Cr)				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Ullbolsta sågverk	CCA	J, sekundärt	J, primärt	MIFO 2 utförd, ska nu komplettera till en Förstudie.
	Erasteel Kloster	Stålverk, Industrideponi	J, primärt		Huvudstudie, Tillsynsobjekt, delvis åtgärdat
	Vendaco Produktion AB	Metallytbehandling (sängfabrik)	J, primärt		Initiering (MIFO fas 1)
	ABA-bolagen	Metallytbehandling	J, primärt		Initiering (MIFO fas 1)
	Elinge såg	CCA, PCP		J, primärt	Förstudie
	Kvarteret Ångkvarnen	Kvarn, spannmål, mekanisk verkstad, smältverk, gjuteri, oljedepå, bensinstation, sågverk, tryckimpregnering,	J, primärt		Initiering (MIFO fas 1)
	Lännaholms Bruk	PCP, CCA (?)	J, sekundärt (?)	J, primärt (?)	Initiering (MIFO fas 1)
	Älvkarleö Bruk	Järnbearbetning, sågverk	J, primärt		Initiering (MIFO fas 1)
	Skutskärs Trä AB	CCA	J, sekundärt	J, primärt	Förstudie

	Nya Skyttorps såg AB	CCB, (As utbytt mot Borsyra?)	J, primärt		Förstudie		
	AnnaHus Tuna-stugan AB	CCA	J, sekundärt	J, primärt	Förstudie		
	Skeberga Såg-verk AB	CCA	J, sekundärt	J, primärt	Förstudie		
	Faringe såg & byggmaterial	CCA	J, sekundärt	J, primärt	Förstudie		
	Dannemora gruvverksamhet	Gruvverksamhet		J, primärt	Initiering (MIFO fas 1)		
	Nymansbolagen	Verkstadsindustri	J, primärt		Initiering (MIFO fas 1)		
	Albinssons verk-stad AB	Metallytbehand-ling	J, primärt		Initiering (MIFO fas 1)		
	Gimo	CCA	J, sekundärt	J, primärt	Åtgärdat		
4. Av de objekten som är åtgärda-de/under åtgärd: Hur har de åtgär-dats? Hur stora är objek-ten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åt-gärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program
	Gimo	Ingen uppgift					

Södermanland
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Anna Stjerne

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal					
	ca 30					
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal					
	8 (6 As, 3 Cr)					
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas	
	Sjösa Trä AB	Träimpregnering, dopning	J, sekundärt, cca	J, primärt, begränsande	Sanerad, grävt upp o deponerat elektrolysbehandl, RGS 90 Norrköping.	
	Aspenäsets såg	Såg med doppning	J, sekundärt, cca	J, primärt	riskklassad 1, pågående ansvarsutredning	
	Roxnäs och Mälarbaden	Deponi	J, primärt		Riskklass 2 fas 1	Tippningen har skett av Nyby Bruk som deponerat metallhydroxidslam, slagg och annat industriavfall
	Lövhamra såg		J, primärt		Undersöknings-fas?	Doppning med pentaklorfenol
	Sjösa gruva	Deponi CCA-medel		J, primärt	Undersöknings-fas?	
	Buskhyttan 2:7 och 2:14	Såg?	?	J, primärt	Undersöknings-fas?	
	Kila möbler/Kila trä	Såg	J, primärt	J, ?	Undersöknings-fas?	

	Tydikehyttan	Träimpregnering		J, primärt	Undersöknings-fas?		
4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade mas-sorna (kg)? Har någon ut-värdering gjorts av åtgär-den? Om så, var den lyck-ad? Finns erfarenhetsrappor-ter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kon-trollprogram kopplat till åt-gärdsobjektet?	Objekts-namn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program
	Sjösa Trä AB	Grävt upp mas-sorna och depo-nerat. Därefter elektrolysbe-handling, RGS 90 i Norrköping.	6 lastbilar /dag, ca 22000 ton (8-10 ton arsenik)				ja

Östergötland
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Elisabeth Omsäter 013-196317

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 35				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	8 (5 As, 3 Cr)				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Lundbergs läder/Valdermarsviken	Garveri	J, primärt		Undersöknings-fas, Huvudstudie på gång.
	Boxholms sågverk	cca	J, sekundärt	J, primärt	Undersöknings-fas, Huvudstudie pågår.
	Brenäs såg	cca	J, sekundärt	J, primärt	Förstudie.
	Rimforsa trä AB	cca dopninig		J, primärt	Motsvarande Huvudstudie utfört
	Qvarnhammars jernbruk	metallhantering	J, primärt	J, sekundärt	Inga åtgärder, Tillsynsobjekt
	Gälsta Lundby	cca impregnering och doppning	J, sekundärt	J, primärt	Förstudie gjord, och en Huvudstudie på gång.
	Träförädlingen i Mjölby	cca doppning	J, sekundärt	J, primärt	Undersöknings-fas, Huvudstudie på gång.
	Boxholms bruk	mängd olik metaller	J, primärt?		Förstudie utförd, Tillsynsobjekt.

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program

Jönköping
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Anna Paulsson (Wahlgren)
036-395086

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 30				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	12 (8 As, 4 Cr)				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Fd Grimstorps impregneringsanläggning	Träimpregnering	Ja, sekundärt, cca, låga halter i marken, ej styrande, däremot har recipient- sjöns sediment förhöjda kromhalter, ev krom mer mobilt .	J, primärt	Huvudstudie, gör nu kompletterande undersökningar inför åtgärd/schaktning, det är osäkert om det ska utföras någon behandling av massorna då det förekommer både kreosot och arsenik vilka kräver olika behandlingar. På 80-talet kalkade man området, men man har inte kunnat se varken för eller nackdelar av den åtgärden.
	Glasbruktomten Ekenässjön	Glasindustri		J, primärt, samt bly	Huvudstudie klar. Vetlanda kommunen ansöker om en klass 1 deponi där den de tre deponiernas massor ska samlas ihop och deponeras.
	Sågplanen Ekenässjön	Glasindustri		J, primärt	Samma som Ekenässjön, Glasbruksindustrins massor har lagts ut över tre deponier.
	Mossbråsa Ekenässjön	Glasindustri		J, primärt	Samma som Ekenässjön, Glasbruksindustrins massor har lagts ut över tre deponier.
	Banverkets impregneringsanläggningen	Träimpregnering	J, sekundärt. Ungeför samma som för Grimstorp. Liten sjö/göl som har förhöjda halter krom i sedimentet men inte styrande i marken.	J, primärt	Huvudstudie utförd med riskbedömning och platsspecifika riktvärde. Saneringåtgärder diskuteras.

	Kvarnasjön	Ytbehandling av metaller	J, Prim, samt Zn		Orenat utsläpp från Brännehylte ytbehandling sedan 50-talet. Läcker idag ca 100 kg krom /år ut i sjön. Man diskuterar en snabb lösning som ev kalkning för att binda kromet.		
	Brännehylte ytbe-handling AB	Ytbehandling av metaller	J, primärt		Föroreningskällan till Kvarnasjön.		
	Ormaryds fd träim-pregnering	Träimpregnering	J, sekundärt.	J, primärt	Vet lite om området, bara tagit ett par ytliga markprovet, konstaterat krom och arsenik.		
	Gamla Nordbäck	Träimpregnering		J, primärt	Litet begränsat området (bäck) som har förhöj-da arsenik halter. Ev ska man bara gräva ur massorna då det inte är lönsamt att utföra an-nan åtgärd. Ev ska man dock samordna med större liknande område som ska saneringsbe-handlas.		
	L.E Svensson trä, gamla platsen	Träimpregnering	J, sekundärt	J, primärt	Huvudstudie. Vet inte om man ska lägga ner utredningen eller gå vidare. Endast en grund-vattenpunkt som har höga halter sex-värt krom, inget runt omkring och inte särskilt höga halter av något annat i området. Eventuellt fortsätta övervaka.		
	Kulltorpsbäcken	Ytbehandling av metaller	J, primärt		Det skedde ett haveri på reningsverket vilket medförde utsläpp av hydroxidslam. Diket sane-rades och troligtvis grävdes även krommassor-na med. Det sker nu övervakning v området.		
	Kungshults fd kroms-lamsdeponi	Industrideponi från garveri	J, primärt		Tranås industri, skinn och pälsindustri, delvis kopplingar till Klippan Läderfabrik. Man har de-ponerat kromslam direkt i bergdagbrott. Man har utfört en Huvudstudie av deponiområdet för att se kromet sprids via berget till drickvatten-brunnar. Man mäter variationer av krom varje månad och kan se en lite förhöjning men inte någon risk för människan. Man har funderat på hur kromet sprider sig och vilka kemiska pro-cesser som sker. Man funderar på att starta upp ett projekt där man titta på ett nytt objekt i Tranås för att se på effekter av en läderfabrik.		
4. Av de objekten som är åt-gärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är ob-jekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhets-rapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller lad-da ner? Finns det något kon-trollprogram kopplat till åt-gärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program

Kronoberg
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Leif Karlsson

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 30				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	13 (12 As, 1 Cr)				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Elnaryd	Träskydd	J, sekundärt, cca	J, Primärt, kreosot är dock mer omfattande	Huvudstudie avklarat och nu i projekteringsfasen. Vid kompletterande undersökningar hittade man dock ytterligare arsenik och kreosot så man var tvungen att utreda ytterligare åtgärder då området blev orimligt stort för en bortgrävning. Arsenik är styrande och man funderar nu på att inkapsling eller jordtvätt för att minska mängde bortschaktning.
	Dörarp	Metallytbehandling	J, primärt		Komplettering av Huvudstudie
För åtgärder av glasbrukområden i Kalmar och Kronoberg har en rapport utförts Rapport har getts ut av Svenska Glasbruksföreningen och heter ”Metodik för utredning av miljörisker och lämpliga åtgärder vid svenska glasbruk”.	Alsterfors glasbruk	Glasbruk		J, primärt	Inget gjort.

	Bergdala glasbruk	Glasbruk		J, primärt	Kalmar och Kronoberg lst har utfört en metodutveckling av undersökning av glasbrukstomter. Rapporten finns som bilaga till denna rapport. Bergdala glasbruk var en av de 5 glasbruken som låg till grund för metodutvecklingen. Undersökningen motsvarade ungefär en förstudie.		
	Elme Glasbruk	Glasbruk		J, primärt	Några enkla markundersökningar.		
	Kosta glasbruk	Glasbruk		J, primärt	Undersökningar av vissa delområden. Området stort och svåröverskådligt.		
	Lindshammars glasbruk	Glasbruk		J, primärt	Delvis undersökt.		
	Rosdala glasbruk	Glasbruk		J, primärt	Delvis undersökt.		
	Sandviks glasbruk	Glasbruk		J, primärt	Glasbruket har slagit igen. Åtgärd var planerat till i år, men försenat. En del utredningar har utförts och förslag på åtgärd är täckning av deponin. Inkapslingen ska troligtvis delvis bestå av bentonit och grundvattenytan ska sänkas.		
	Skrufs glasbruk	Glasbruk		J, primärt	Inget gjort		
	Strömbergshyttans deponi	Glasbruk		J, primärt	Inget gjort		
	Transjö glasbruk	Glasbruk		J, primärt	Inget gjort		
	Älghults glasbruk	Glasbruk		J, primärt	Inget gjort		
4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhetsrapport, och i så fall vart	Finns kontrollprogram

Kalmar
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Anders Svensson 0480-82258

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 30				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	6 As				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	14 glasbruk	Glasindustri		J, Primärt	Huvudstudie
	Degerhamn	Gruva och upplag	J, sekundärt	J, Primärt	Huvudstudie
	Glasbruksåarna	Glasindustri		J, Primärt	På gång med en Huvudstudie
	Loverslunds rödfyr	Gruva och upplag		J, Primärt	Förstudie
	Bitus	Träimpregnering	J, sekundärt, cca	J, Primärt	Tillsynsärende, delvis undersökt
Uppgift från Lst	Högs Ruda	Träimpregnering samt glasbruk	J, sekundärt, cca	J, Primärt	Under åtgärd.

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program
	Högs Ruda	Sluttäckning av deponin, 3 skikts täckning med bentonit		Nej, åtgärd pågående, läs mer om projektet på: http://www.hogsby.se/hogsby-ruda/filer/H%F6gsbyRudaProjektet1-12.pdf eller ring Empirikon 08-51173310			Ska utföras. Färdigt innan jul 2005, uppföljning efter jul

Gotland
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Mattias Vejlens, 0498-292123

1. Ungefär hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt finns totalt i ert län?					
	ca 30, med tillsynsobjekt är det ca 20 (5-6 förstudie, 3 huvudstudie)				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	7 As, 1 Cr				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Österby brädgård	Träverksamhet	Ja, sekundärt, cca	J, primärt	Tillsynsobjekt, förelagt om undersökning, har dock överklagats.
	Fidesågen	Träverksamhet	Ja?, sekundärt	J, primärt	Huvudstudie
	Fd fönstersnickeri Fårösund	Träverksamhet	Ja?, sekundärt	J, primärt	Huvudstudie
	Källungesågen	Träverksamhet	Ja?, sekundärt	J, primärt	På väg till Förstudie
	Fd Impregnering Fardhem	Impregnering	Ja, sekundärt, cca	J, primärt	Förstudie
	Ödins, F &Th Garveri AB	Garveri	J, primärt		Förstudie
	Garvaregården fregatten	Garveri		J, primärt	Åtgärdad och klart.
	KG Ahlqvist	Trä impregnering		J, primärt	Tillsynsobjekt, ska gå vidare

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program
	Garvaregården fregatten	Urgrävning	ca 50 ton	Nej, endast en saneringsrapport. Det är dock oklart vart ifrån föroreningen kom ifrån (As). Man fann inget krom trots att det var ett garveri.	Ja	Nej	Nej, föroreningarna var ytliga och bortgrävdes och området betraktas som rent.

BLEKINGE
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Per-Olof Appelqvist, 0455-87137

1. Ungefär hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt finns totalt i ert län?	Antal				
	ca 30				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	7 (3 As + 4 Cr)				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Kockums Emaljerverk		J, sek	J, prim	Utfört en Mifo 1 samt delvis provtagning
	Sågverk Bräkne_Hoby Byggservice	Tryckimpreg	J, prim	J, prim	Endast inventerat, osäkert vilka föroreningar
	Backaryd Galvanoprodukter	Ytbehandling	J prim		Förstudie
	AB Urfabriken	Ytbehandling	J prim		Förstudie
	Haldafabriken i Svängsta	Ytbehandling	J prim		Inventering, tillsynsärende
Uppgift från Länsstyrelsen	Kalinge bruk	Järn och stålverk		J, prim	Huvudstudie

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program

Skåne
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Anna Sorelius 040-252056

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 30				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	7 (3As + 3Cr)				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Klippan Läderfabrik	Garveri	J, primärt	J, sekundärt	Huvudstudie.
	Fd Scanianickel	Mindre ytbehandlingsverksamhet	J, primärt		Endast utfört inventering.
	Lomma hårdkrom	Pågående ytbehandlingsverksamhet	J, primärt		Endast utfört inventering.
	Kärråkra	SJs Impregneringsverksamhet	J, sekundärt, cca	J, primärt	Undersökningar utförda.
	Kemira Kemi	Kemiindustri		J	Sanering
	Garverier	2 st garverier i Kävlinge	J, primärt		Sanering
	Moberg i Eslöv	Träimpregnering	J, sekundärt, cca	J, primärt	Åtgärd och sanering

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program
	Kemira Kemi	Sanering av grundvatten				Naturvårdsverket har gjort ett fakta-blad (Naturvårds-verket informerar) om saneringen.	
	Kävlinge garve-ri	Inneslutning/Övertäckning samt förstärkning av vallar mot ån.					
	Moberg i Eslöv	Uppgrävning och rening av massor (1999-2000). Aurex Reci AB bedrev jordtvättverk-samhet på kundens fastighet, on site behand-ling av CCA-förorenad jord. Jordtvätt (vatten), gravimetrisk separation, våttvätt samt "sand-tvätt". Finkornigt material återfanns efter sand-tvätten i slurryn. Till slurryn tillsattes flockme-del och vätska pumpades in i en lamellför-tjockare. Koncentratet avvattnades i en meka-nisk press och filterkakan fördes till SAKAB. Efter rening av de förorenade massorna har dessa lagts tillbaka. De renade massorna be-fanns efter saneringen innehålla ett medel-restvärde på 32,6 mg As/kg TS. (MKM-riktvärde:40 mg As/kg TS.) Efter avslutad tvätt fanns ca 19 kbm processvatten kvar vilket ef-ter beslut av Miljökontoret släpptes ut i dagvat-tensystem (Krondammen). Processvatten in-nehöll en maxhalt på 0,25 mg As/l.” (Ur MIFO-databasen). Kommunen som var tillsynsmyn-dighet vet mer					

Halland
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Malin Sundler 035-132266

1. Ungefär hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt finns totalt i ert län?	Antal				
	Ca 15				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	7, (3 As, 5Cr)				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Gamla kromverken Tröingeberg	Ytbehandling av metall	J, prim		Huvudstudie
	Eketånga mekaniska	Ytbehandling av metall	J, prim		Huvudstudie
	Oxhult, Hinshult	Träimpregnering	j, sekundärt, cca	J, prim	Åtgärdat och klar
	Fd Flaggstångsfabriken Eldsberga	Träimpregnering	j, sekundärt, cca	J, prim	Förstudie
	Industri zink	Ytbehandling av metall	J, prim		Inte undersökt
	Oscarströms sulfitfabrik	Pappersindustri		J, prim	Inte undersökt
	Brännö bomullsväveri och färgeri	Textilindustri	J, prim		Inte undersökt
Fick av Lst	Knäred galvano	Ytbehandling av metall	J, prim		Huvudstudie

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program
	Oxhult, Hinshult	Urgrävning	Oklart, väntar på rapport	Nej	Ja, det verkar så.	Finns inget material ännu, ska troligtvis sammanfatta åtgärden samt utforma ett kontrollprogram för området.	

Västra Götaland
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Martin Fransson

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal						
	ca 30						
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal						
	2 (1 As, 1 Cr)						
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas		
	Gudarp	Träimpregnering		J, primär	Åtgärd, pågående		
	Stallbacka	Blandad verksamhet	J, primär		Undersökts, ska upprätta riktlinjer, ingen åtgärd.		
4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhetsrapport, och i så fall vart	Finns kontrollprogram
	Gudarp	Jordtvätt, pågående					Mer info ring Tranemo kommun
	Stallbacka						

Värmland
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Susanne Andersson 054-197243

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 30 st				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	2 (1 As, 1 Cr)				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Svanskogs As-deponi, diket	Boardtillverkning med As impregnering		J, primärt	Förstudie
	Björneborgs Jernverk		J, primärt		Initiering

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objekts-namn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program

Örebro
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Ylva Hedene 019-193518

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 30				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	8 As				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Silvergruvan vaskverk			J, primärt	Huvudstudie
	Bofors trä	Impreg cca	J, sekundärt	J, primärt	Förstudie, ska starta upp en Huvudstudie
	Aspa såg	impreg cca	J, sekundärt	J, primärt	Initiering
	Båtabogruvorna			J, primärt, endast	Förstudie
	Venafältet	Gruvverksamhet		J, primärt?	Pågår en MIFO fas 2/Förstudie
tar bort ing as cr	Östra Born	Kopparhytta		J, primärt	Förstudie
	Siggebodafältet	Gruvverksamhet		J, primärt	Inventering, riskklass 1
	Norrälgsgruvan/Bertilsgruvan	Gruvverksamhet	J, sekundärt	J, primärt	Inventering, riskklass 2

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program

Västmanland
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Helena Segervall 021-195234, Camilla Lindholm 021-195103

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 30				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	9 (4 As, 5 Cr)				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Surahammars bruk Industrimområde	järn- och stålverksamhet, metallhydroxidslam.	J, primärt		Undersökningsfasen. Komplext bruksområde där ansvarsutredning pågår. Ingen heltäckande undersökning, dock kartlagt var utfyllnad och deponiner ligger.
	Syratippen Lyckan	Kantahls verksamhet tillverkar ledningstråd värmeelement i ugnar, metallbearbetning, metallhydroxidslam	J, primärt		Ansvarsutredningstadiet, ställt krav.
	Kanthal AB	Gör värmeelement se ovan	J, primärt		Ansvarsutredning
	Västanfors Impregnering		J, sekundärt, cca	J, primärt	Nerklassad till riskklass 2.

	Semla Dammsjön		J, primärt		Objektet är en behandlingsanläggning som ursprungligen är en sjö i vilken man har fyllt med betbad med krom. Därefter har kalk tillsatts för att få kromet att fällas ut som ett hydroxidslam. Har täckt med ett jordlager Fick miljöpris 70-80-talet. Lst vill gå vidare och utreda området.		
	Tärnsjö Ånggarveri	Garverier, i drift	J, primärt		Förstudie samt ansvarutredning.		
	Nya Kolningsbergsfältet			J, primärt	Objektet är under ansvarsbedömning.		
	Impregneringsanläggning i Ramsnäs	Statligt impregneringsanläggning.		J, primärt	Åtgärdad.		
	Strömsholms Impregneringsanläggning		J, sekundärt	J, primärt	Åtgärdad.		
4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhetsrapport, och i så fall vart	Finns kontrollprogram
	Semla Dammsjön	Behandlingsmetod, se ovan					inte efter 92
	Impregneringsanläggning i Ramsnäs	1984 så schaktades delar av området och massorna blandades med kalk och järnsulfat	Okänt	Nej	Massorna fick ligga till -92 för att sedan köras till SAKAB. Efterbehandling är inte helt godtagbar av Lst som vill ha en efterkontroll av området. Lägesrapport ska vara in 20/11 2005,	Ring Malin Urby i Surahammar kommun för mer info (0220-39028).	
	Strömsholms Impregneringsanläggning	1991 så behandlades området med kalk och järnsulfat	Okänt	Nej	Objektet ligger vid ett naturreservat och är undersökt och delvis sanerat. 1991 så behandlades området med kalk och järnsulfat men Lst vill kontrollera området om saneringen var tillräcklig.	För mer info ring Carina Regborn 021-391357.	Det finns ett kontrollprogram.

Dalarna
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Karin Kuttainen

1. Ungefär hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt finns totalt i ert län?	Antal				
	ca 25				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	2 As				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Silvhyttan 1-3 Stollbergsområdet	Gruvområde, avfallsand innehållande As.		J, prim	Huvudstudie, har stannat pga förvaringsfallsfrågan.
	AB träkol	Träkolsframställning		J, prim	MIFO fas1, finns rapport på Lst hemsida.

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program

Gävleborg
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Ulrika Nilsson, 026-171096

1. Ungefär hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt finns totalt i ert län?	Antal				
	ca 30				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	2 As				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Fd Robertsholmsågen	Sågverk	J, sek	J, prim	Förstudie. Kompletterande undersökningar
	Fd Hybo sågverk	Sågverk	J?	J, prim. Förekommer även klorfenoler	Förstudie. Kompletterande undersökningar
	Forsa trä	Sågverk	J?	J, prim	Inledande fas
	Det finns rapport om de två objekten på Länsstyrelsens hemsida				

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program

Västernorrland
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Annika Dahl 0611-349243

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal	
	ca 28	
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal	Många sulfitmassafabriker som har stora områden som är arsenikförorenade. Ej ekonomiskt hållbart att gräva bort så vanligast metoden är övertäckning.
	10 As	

3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas	
	Essvik-Nyhamns industriområde	Sulfitfabrik		J, primärt	Huvudstudie, skriver på slutrapport	sulfitfabrik, stora områden,
	Forsmo impregnering	Träimpregnering	J, sekundärt, cca, kreosot	J, primärt	Åtgärdad och sanerat	
	Fagervik	Sulfitfabrik		J, primärt	Huvudstudien klar, man ska täcka över de arsenikförorenade massorna och gräva bort vissa delar.	
	Svanö fd sulfitmassafabrik			J, primärt	Förberedelseskedet, Det finns kisaska i både sediment och i jord. Föroreningen ligger koncentrerat så allt ska grävas bort.	
	Hjälta impregnering	Träimpregnering	J, sekundärt, cca	J, primärt	Fördjupad Förstudie	

	Svartvik norra	Sulfitfabrik		J, primärt	Sanering pågår		
	Söråkers udde	Sulfitfabrik		J, primärt	Huvudstudie, skriver på slutrapport. Begränsat område med förorening, troligtvis ska massorna grävas bort.		
	Östavall impregnering	Kopparvitriol	J, sekundärt, cca	J, primärt	Tillsynsärende, inventering har skett.		
Ny	Kramfors sulfit	Sulfitfabrik		J, primärt	Åtgärd har skett på en deponi bredvid fabriksområdet. Kisaskan grävdes bort och på grund av skredrisk släntades området av.		
	Nylands impregnering	Träimpregnering	J, sekundärt, cca	J, primärt	Förstudie		
4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhetsrapport, och i så fall vart	Finns kontrollprogram
	Forsmo impregnering	Grävde bort massorna och deponerade de.	Osäkert	Man skriver på en slutrapport nu.	Gått bra, billigare än planerat, deponeringskostnaden blev lägre än väntat.		Området anses rent, inget kontrollprogram. Bra kontroll under själva saneringen.
	Svartvik norra	Gräver bort förorenade massorna och eventuellt lägger tillbaks vissa massor efter eventuell behandling. För mer info kontaktat Birgitta Westerlind, Lst.					

Jämtland
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Karin Olsson, 0632-146258

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 10				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	5 As				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Hissmofors sulfitfabrik			J, prim (Kisaska)	Huvudstudie med komplettering
	Tornäs impregneringsanläggning		J, Sek	J, prim	Förstudie
	Jämtskogens trä		J, Sek	J, prim	Förstudie, tillsynsärende vissa åtgärder har utförts.
	Strömsunds Taksto-lar		J, Sek	J, prim	Förstudie, riskklass 2, inga åtgärder.
Uppgift från Lst	Järpen			J, kisaska	Huvudstudie
Uppgift från Lst	Det finns fler impregneringsverk inom länet fast de är inte undersökta och inga rapporter om förorening finns				

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program
	Jämtskogens trä	Delvis övertäck-ning av jordmas-sor och delvis asfalterade ytor.		Nej.	Nej, Lst vill ha bort föroreningen och undersöka området ytterli-gare.		Det finns ett kon-trollprogram på en å som har höga skyddsvär-den.

Västerbotten
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Erik Olausson 090-107333

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal				
	ca 29				
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal				
	7 As				
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas
	Rönnskärsverken	Kopparsmältverk		J, primärt	Undersöknings-fasen
	Holmsunds fd träimpregnering	cca kreosot		J, primärt	Undersöknings-fasen. Ett tillsynsärende, på gång med en undersökning.
	Robertsfors fd träimpregnering	cca	J, sekundärt	J, primärt	Åtgärd
	Burträskbygdens Träförädling	cca	J, sekundärt	J, primärt	Huvudstudie klar
	Hörnefors fd massafabrik	Kisaska, kvicksilver		J	Inventeringsfas. Finns några äldre undersökningar
	Örvikens massafabrik	Kisaska mm		J	Ansvarutredning på g
	Flertal gruvor			J	På gång med undersökningar.

4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhets-rapport, och i så fall vart	Finns kontroll-program
	Robertsfors fd träimpregnering	Schaktning	Schaktat ca 50000 m3 massor varav ca 30 ton Arsenik.	Planerat att ingå i slutrapporten.	Både ja och nej, stött på lite problem längs vägen, dock inte direkt knutet till arsenik.	Jordtvättalternativet togs bort då det inte passade på detta objektet, bla pga materialets heterogenitet. Dessutom har det fram till nu inte funnits något behandlingsalternativ för farligt avfall i Norrland, behövt köra långa sträckor.	Området kommer att följas upp.

Norrbotten
Frågor om krom- och arsenikförorenade områden
Karin Forsgren, 0920-960 13

1. Ungefär antal statliga bidragsfinansierade EBH-objekt från 30-listan	Antal						
	ca 12						
2. Hur många statliga bidragsfinansierade EBH-objekt har krom och/eller arsenik som primär föroreningskälla i ert län?	Antal						
	4 As						
3. Om möjligt, uppge objektsnamn, typ av tidigare verksamhet och om föroreningen är Cr och/eller As samt i vilken fas objekten befinner sig i, inventering/undersöknings- eller åtgärdsfasen?	Objektsnamn	Tidigare verksamhet	Förekommer krom	Förekommer arsenik	Vilken fas		
	Fd Holmfors såg (Holmforshemmet)	Träimpregnering med CCA-medel ca 1966-86.	Ja, sekundärt, CCA	Ja, primärt	Undersökning samt åtgärd 1990-92. Ny undersökning 2001. Ny huvudstudie nästan klar.		
	Fd Nordbergs träimpregnering (Solgårdarna)	Träimpregnering med CCA-medel och kreosot 1944-54.	Ja, sekundärt, CCA	Ja, primärt	Undersökningar 1989-94. Objekt delvis sanerat på 1990-talet. Förstudie planeras.		
	Fd träimpregnering, Norra Svartbyn	Träimpregnering med CCA-medel 1960-61.	Ja, sekundärt, CCA	Ja, primärt	Undersökning på 1990-talet. Objekt åtgärdat 2002 (rel liten sanering).		
Ny uppgift från Lst (primärt kreosot, men även höga As-halter)	Fd Tväråns såg, Gällivare	Träimpregnering med CCA-medel 1953-80.	Ja, sekundärt, CCA	Ja, primärt	Objekt åtgärdat 2002.		
4. Av de objekten som är åtgärdade/under åtgärd: Hur har de åtgärdats? Hur stora är objekten/förorenade massorna (kg)? Har någon utvärdering gjorts av åtgärden? Om så, var den lyckad? Finns erfarenhetsrapporter? Om så är fallet, finns den att beställa eller ladda ner? Finns det något kontrollprogram kopplat till åtgärdsobjektet?	Objektsnamn	Åtgärdsmetod	Volym (kg)	Har utvärdering gjorts	Var åtgärden lyckad	Finns erfarenhetsrapport, och i så fall vart	Finns kontrollprogram

	Fd Holmfors såg (Holmforshemmet)	Rening av spillvatten från cisterner genom fällning med järnklorid. Massor deponerade i cisterner, ytan asfalterad.	ca 1000 ton	Ja	Nej, problem kvarstår, deponi uppfyller ej krav för farligt avfall, fortsatt underhåll krävs.	Delvis. Preliminär huvudstudie 2005, lst	Ja, GV-kontroll under 3 år (efter tidigare sanering)
	Fd Nordbergs träimpppppppppppregnering (Solgårdarna)	Bortschaktning och deponering	ca 2000 ton (uppskattat)	Nej	Nej, föroreningen är ej helt avgränsad på plats. Omhändertagande av massor på deponi ej helt tillfredsställande.	Nej	Nej
	Fd träimpregnering, Norra Svartbyn	Bortschaktning och deponering	ca 675 ton jordmassor varav ca 60 kg arsenik	Ja	Ja	Delvis. Slutrapport 2002, Bodens kommun, lst	Nej, endast vid friklassning av massor vid schakt och återfyllnad.
	Fd Tväråns såg, Gällivare	Bortschaktning och deponering	13017 ton jordmassor varav 4,1 ton arsenik	Ja	Ja	Ja. Slutrapport 2004, Gällivare kommun, lst	Ja, GV-kontroll under 3 år (2 ggr/år)

SGI

Övriga rapporter

Adelsö trä	Schaktning	http://www.ab.lst.se/upload/dokument/publikationer/M/Rapportserien/R2003_08_Fororenade_omr_Traimpregn_webb.pdf

Högs ruda	Sluttäckning av deponin, 3 skikts täckning med bentonit	http://www.hogsby.se/hogsby-ruda/filer/H%F6gsbyRudaProjektet1-12.pdf eller ring Empirikon 08-51173310

Examensarbete 20 p
HT 2005

Nollvärt järn för avlägsnande av krom och arsenik

- betydelse av redox-förhållanden

Examensarbete för Civilingenjörsexamen i Ekosystemteknik 180 p,

Lunds Universitet, Lunds Tekniska Högskola

Ida Axelsson

Handledare:
David Bendz, Statens Geotekniska Institut, Malmö

Examinator:
Per Warfvinge, Institutionen för Kemiteknik, Lunds Tekniska Högskola

Förord

Detta examensarbete är gjort inom civilingenjörsprogrammet Ekosystemteknik på Lunds Tekniska Högskola under HT-05. Arbetet har utförts i samarbete mellan Statens Geotekniska Institut (SGI) i Malmö, som varit uppdragsgivare, och Institutionen för Kemiteknik på LTH. Examensarbetet har ingått som en del av SGI:s kunskapsförsörjningsprojekt angående utvärdering av markfilter som efterbehandlingsåtgärd för arsenik- och kromförorenade områden.

Jag vill tacka alla som har medverkat till detta examensarbete, inte minst David Bendz för engagerad handledning. Ett stort tack riktar jag till Birgitta Lindén på Kemiteknikinstitutionen för rådgivning angående säkerhetsfrågor samt en BET-analys av mitt material. Jag vill även tacka annan personal på institutionen som varit till god hjälp under arbetets gång.

Stockholm februari 2006

Ida Axelsson

Förklaringar och förkortningar

CCA	Impregneringsmedel som innehåller kopparoxid, kromoxid och arsenikoxid
BET-analys	Brunauer Emmet Teller, analysmetod för bestämning av ett ämnes specifika yta
HFO	Hydrous Ferric Oxides, järnhydroxider
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrography optisk emissionspektrometri för analys av metallhalt
ICP-SFMS	Inductively Coupled Plasma-Sector Field Mass Spectrometry masspekrometri för analys av metallhalt
PRB	Permeable Reactive Barrier, markfilter
SI	Saturation Index, löslighetsindex
SGI	Statens Geotekniska Institut
WHO	World Health Organisation

Sammanfattning

Arsenik (As) och krom (Cr) är två vanligen förekommande föroreningar på gammal industrimark. Liksom många andra ämnen varierar deras toxicitet och mobilitet med oxidationstillståndet. Mobiliteten för As är oftast störst under reducerande förhållanden, där det främst förekommer som trevärt As(III), den form av As som anses vara den giftigaste. Cr är däremot som mest mobil under oxiderande förhållanden där det finns i form av det mycket giftiga Cr(VI). I reducerande miljöer är Cr relativt immobilt eftersom Cr(III) där lätt fälls ut som svårlöslig oxid. Flera studier och genomförda saneringsprojekt har visat att markfilter, med nollvärt järn som reaktivt material, är en effektiv och ekonomisk efterbehandlingsmetod på platser där dessa föroreningar förekommer. Huvudprincipen med markfiltertekniken är att rena förorenat grundvatten genom att låta föroreningsplymen transporteras genom en zon där det reaktiva materialet placerats. Mekanismerna bakom avlägsnandet av Cr anses vara reduktion av Cr(VI) till Cr(III) kopplat till oxidation av Fe(0) varefter trevärt Cr fälls ut som svårlösliga kromhydroxider. Dominerande mekanism för rening av As med Fe(0) anses involvera adsorption av As(V) och As(III) till järnoxidytorna.

Nästan alla föregående studier har fokuserat på att behandla *ett* av ämnena. Syftet med detta examensarbete har varit att utvärdera möjligheten att använda järn för att behandla Cr och As i kombination under olika redoxförhållanden. Simultant avlägsnande av Cr och As med Fe(0) har studerats i batchförsök vid två olika redoxpotentialer (Eh = 200 och Eh = 400). Reducerande förhållanden skapades genom kontroll av gasfasen i behållaren. Ämnena tillsattes i oxiderad form till kranvatten som under omrörning fick reagera med Fe(0) under 24 h. Provtagning skedde vid flera tidpunkter under försöken och analys av totalhalter och speciering gjordes.

Resultaten visade att under oxiderande förhållanden var avlägsnandet av totalhalten av både As och Cr snabbare och mer fullständigt än under reducerande förhållanden. Detta resultat var förväntat när det gäller As eftersom bildning av järnoxidytor gynnas av syretillgång. För Cr var däremot resultatet överraskande eftersom reduktionen av Cr(VI) till Cr(III) förväntas vara en process som gynnas av en reducerande miljö. Under de oxiderande förhållandena följdes det inledande avtagandet av Cr(VI) av en ökning under den senare delen av 24 h perioden, vilket indikerar att Cr reoxiderades. Denna reoxidering kan ha genererats av manganoxider på järnytorna. En del av Cr(VI) förekom i vätskefasen bundet till partiklar. Koncentrationen av As(III) efter 24 h var låg under alla försök.

Slutsatser som kan dras är att Fe(0) har potential att avlägsna både As och Cr från förorenat vatten både under oxiderande och svagt reducerande förhållanden. Redoxförhållandena påverkar dock avlägsningshastigheten och effektiviteten. Detta bör beaktas vid design av markfilter med nollvärt järn för simultan rening av arsenik- och kromförorenat grundvatten.

Abstract

Arsenic (As) and chromium (Cr) are two contaminants that occur frequently at old industrial areas. As with many other elements their toxicity and mobility vary with their speciation. The mobility of As is often greatest under reducing conditions, where it exist predominately as As(III), the form of As that is generally believed to be the most toxic. In contrast, Cr, is more mobile under oxidizing conditions where it is present as the very toxic Cr(VI). Cr is relatively immobile in a reducing environment as it easily precipitates as Cr(III)-oxides with limited solubility. Several studies and full-scale remediation projects show that zero-valent iron permeable reactive barriers (PRB) are an effective and economic remediation method for As and Cr contaminated areas. The main principle of this technique is to let polluted ground water pass through a zone of the reactive material. The mechanism behind the Cr removal involves reduction of Cr(VI) to Cr(III) coupled with the oxidation of Fe(0) and the following precipitation of sparingly soluble Fe-Cr-hydroxides. The dominating mechanism to remove As in zero-valent iron PRBs is assumed to be adsorption of As(V) and As(III) to the surface of the iron oxides.

Almost all previous investigations have focused on the treatment of *one* of the elements. The objective of this study was to evaluate the possibility of using iron in the treatment of As and Cr in combination under different redox conditions. Simultaneous removal of Cr and As by zero-valent iron have been studied in batch experiments at two different redox potentials (Eh = 200 and Eh = 400). Reducing conditions were imposed by controlling the gas phase in the batches. Cr and As were added in their oxidated state to tap water and were stirred together with zero-valent iron during 24 h. Samples where taken at several occasions during the experiments and analysis of total concentration and of the speciation were made.

The results showed that the removal of As and Cr were faster and more complete during oxidizing conditions than during reduced conditions. These results were expected for As as the formation of iron oxide surfaces is favoured in the presence of oxygen. For Cr, the results were surprising since the reduction of Cr(VI) to Cr(III) is expected to be favoured by a reducing environment. Under the oxidizing conditions, the first decrease in Cr(VI) was followed by an increase in the later part of the 24 h period, indicating a reoxidation of the Cr. This reoxidation may have been generated by manganese-oxides at the iron surface. Some of the Cr(VI) was present in the solution as particles or complexes. The concentration of As(III) after 24 h was low in all experiments.

The conclusions are that zero-valent iron has the potential to remove both As and Cr from contaminated water both under oxidizing and slightly reducing conditions. However, the redox conditions have an impact on the removal rate and efficiency. This ought to be taken into account when designing zero-valent iron barriers for the simultaneous removal of As and Cr from contaminated groundwater.

Innehåll

1. INLEDNING 8

1.1 BAKGRUND 8
1.2 SYFTE 9
1.3 EXAMENSARBETETS OLIKA DELMOMENT 9
1.4 LÄSANVISNINGAR 9

2. KLIPPAN LÄDERFABRIK 10

2.1 OMRÅDESBESKRIVNING 10
2.2 HISTORIK 10
2.3 SKEDEN I EFTERBEHANDLINGEN 10

3. GRUNDLÄGGANDE FAKTA OM KROM OCH ARSENIK 12

3.1 GENERELLT 12
3.2 TOXICITET OCH HÄLSOEFFEKTER 12
3.3 LÖSLIGHET OCH MOBILITET 12
3.3.1 Löslighet och mobilitet för Cr 15
3.3.2 Löslighet och mobilitet för As 16

4. MARKFILTER FÖR BEHANDLING AV KROM OCH ARSENIK 18

4.1 GENERELLT OM MARKFILTER OCH NOLLVÄRT JÄRN SOM REAKTIVT MATERIAL 18
4.1.1 Behandling av Cr med hjälp av markfilter 18
4.1.2 Behandling av As med hjälp av markfilter 19
4.1.3 Järn för att begränsa mobiliteten för Cr och As i kombination 20

5. STRATEGIER FÖR ATT BEGRÄNSA MOBILITET FÖR KROM OCH ARSENIK I KOMBINATION 21

5.1 GEOKEMISKA DATAMODELLERINGAR 21
5.1.1 Simulering 1) As, Cr och Fe-molaliteter som funktion av redoxpotentialen 21
5.1.2 Simulering 2) As och Cr-molaliteter samt utfällning/upplösning av $Cr(OH)_3$ och goethite som funktion av redoxpotentialen 21
5.1.3 Simulering 3) Löslighet för pyrit och orpiment 22
5.2 STRATEGI A-C 23
5.3 METODER FÖR REDOXKONTROLL 24

6. BATCHFÖRSÖK 26

6.1 MATERIAL OCH UTRUSTNING 26
6.2 ANALYSMETODER 28
6.3 FÖRBEREDELSER 28
6.4 PROVBEHANDLING 28
6.5 UTFÖRANDE AV FÖRSÖK UTAN FE 29
6.5.1 Försök A) Kontrollförsök 29
6.5.2 Försök B) Reducerande förhållanden skapade av vätgas 29
6.6 UTFÖRANDE AV FÖRSÖK MED FE(II) OCH FE(0) 29
6.6.1 Försök C) Fe(II) under oxiderande förhållanden 29
6.6.2 Försök D) Fe(0) under oxiderande förhållanden 30
6.6.3 Försök E) Fe(0) under reducerande förhållanden 30
6.6.4 Försök F) Syratvättad Fe(0) under oxiderande förhållanden 30

7. RESULTAT FRÅN BATCHFÖRSÖK 31

7.1 FÖRSÖK UTAN FE 31
7.1.1 Resultat försök A) Kontrollförsök 31
7.1.2 Resultat försök B) Reducerande förhållanden skapade av vätgas 31
7.2 FÖRSÖK MED FE 32
7.2.1 Resultat försök C) Fe(II) under oxiderande förhållanden 32
7.2.2 Resultat försök D) Fe(0) under oxiderande förhållanden 36
7.2.3 Resultat försök E) Fe(0) under reducerande förhållanden 37

7.2.4 Resultat försök F) Syratvättad Fe(0) under oxiderande förhållanden *42*

8. DISKUSSION **47**

8.1 METOD 47
8.2 RESULTAT 47
8.3 OSÄKERHETER OCH FELKÄLLOR 49

9. SLUTSATSER **50**

10. REFERENSER **51**

11. BILAGOR **53**

BILAGA 1 RISKBEDÖMNING 54
BILAGA 2 PROVTAGNINGSTABELLER 69
BILAGA 3 UPPVÄGNING AV JÄRNFILSPÅN 71
BILAGA 4 ANALYSRESULTAT 72

1. Inledning

1.1 Bakgrund

Problemen med föroreningar i mark- och grundvatten är en global miljöfråga. I Sverige fanns enligt Naturvårdsverket år 2004 c:a 50 000 förorenade områden och arbetet med att identifiera, inventera och efterbehandla förorenade områden pågår. Även flera nya efterbehandlingsmetoder är under utveckling. Arsenik (As) och krom (Cr) är vanligt förekommande föroreningar på gammal industrimark. Källorna till föroreningarna är flera men två branscher som framförallt förknippas med krom och/eller arsenikhantering är träimpregnering samt läderberedning. Krom har använts vid läderberedning sedan slutet av 1800-talet och tillsatts vid garvningen. I vissa fall har även arsenik brukats i syfte att göra hudarna mjuka. Vid träimpregnering används preparat som innehåller kopparoxid, kromoxid och arsenikoxid (CCA) för att skydda virke som ska ha långvarig kontakt med mark eller vatten. CCA-medel utvecklades under mitten på 1900-talet och enligt Kemikalieinspektionen (2005) finns det idag fyra godkända träskyddsmedel på svenska marknaden som innehåller arsenikoxid och deras användning är begränsad. Många arsenik- och kromföreningar tillhör de ämnen vars användning enligt Kemikalieinspektionen ska fasas ut. Arsenik- och kromföroreningar är dessutom vanligt förekommande på objekt högt upp i de 30-listor där Länsstyrelserna årligen listar sina mest prioriterade förorenade objekt bedömt efter risk. Enligt Naturvårdsverkets lägesbeskrivning av efterbehandlingsarbetet i landet (2005) är arsenik den vanligast förekommande och krom bland de fem mest förekommande föroreningarna på de objekt som tagits upp på 30-listorna. Båda ämnena är redoxkänsliga och deras toxicitet, biotillgänglighet och mobilitet varierar med oxidationstalet.

Den f.d. läderfabriken i Klippans kommun är rankad som objekt nummer två på Skåne läns 30-lista. Omfattande markundersökningar som genomförts på platsen har lett till bedömningen att den totala mängden förorenade massor uppgår till 30 000-40 000 ton (Conviro AB 2004). Arsenik och krom är de dominerande föroreningarna och förhöjda koncentrationer av dessa metaller har uppmätts i grundvattnet. Inom ramen för huvudstudien pågår ett s.k. *kunskapsförsörjningsprojekt* vars syfte är att:

- Sammanställa erfarenheter från genomförda efterbehandlingsprojekt där förhöjda halter av både arsenik och krom förekommer.
- Utvärdera markfilter (eng: reaktiva permeabla barriärer PRB) som efterbehandlings- eller skyddsåtgärd. Detta skall göras generellt och även specifikt genom att beakta de specifika förhållandena vid Klippan Läderfabrik.

Projektet är tänkt att bidra med generell kunskap om markfilter som åtgärdslösning för arsenik och krom. Detta examensarbete ingår som en del i ovanstående nämna utvärdering.

1.2 Syfte

Det övergripande syftet med examensarbetet är att utvärdera möjligheten att använda sig av markfilterteknik för begränsning av både arsenik och krom, där dessa förekommer i kombination. Syftet med den laborativa delen är att undersöka redoxförhållandenas betydelse vid simultan reducering av krom och sorption av arsenik med Fe(0). Detta studeras genom batchförsök vid två olika redoxnivåer. Mer specifikt så söks svaret på följande frågor:

- Är reduceringen av Cr(VI) med Fe(0) beroende av yttre redoxförhållanden?
- Är sorptionen av arsenik till järnhydroxid beroende av yttre redoxförhållanden?
- Om beroende föreligger vilka redoxförhållanden är optimala?

1.3 Examensarbetets olika delmoment

Examensarbetet bestod av en litteraturstudie, geokemiska modellsimuleringar i programmet PHREEQC samt experimentellt arbete i laboratorium. Inför laboratoriearbetet gjordes även en riskbedömning.

1.4 Läsanvisningar

Rapporten inleds med en kort beskrivning av verksamheten och området kring f.d. Klippan Läderfabrik i Kapitel 2. Teori om As, Cr och markfilter med Fe(0) som efterbehandlingsmetod återfinns i Kapitel 3 och 4. I Kapitel 5 behandlas strategier för behandling av As och Cr i kombination. I Kapitel 6 presenteras de olika batchförsök som genomförts och i Kapitel 7 återfinns resultat från försöken. Kapitel 8 innehåller en diskussion och i Kapitel 9 har slutsatser sammanställts. Därefter följer referenser och bilagor i Kapitel 10 och 11.

2. Klippan Läderfabrik

Den före detta Klippan Läderfabrik ligger i Klippans kommun i nordvästra Skåne. Fabriksområdet är beläget i norra delen av samhället och sluttar ner mot Bäljane å. Det ligger också i nära anslutning till villaområden. På området finns ett flertal byggnader vars ålder, skick och användning varierar. Sedan 1990-talet har flera undersökningar genomförts i området där man konstaterat att mark och grundvatten är kraftigt förorenat.
Nedan ges en sammanfattande beskrivning av området och de olika verksamheter och processer som ägt rum vid läderfabriken. Informationen har inhämtats ur rapporter från några av de undersökningar som gjorts i området; KM Miljöteknik AB ”Läderfabriken, Inventering och riskklassning” (1997), KM Miljöteknik AB, ”Läderfabriken, Översiktlig miljöteknisk markundersökning” (1997) samt J&W, ”Läderfabriken Klippan, Fördjupad miljöteknisk markundersökning” (2002).

2.1 Områdesbeskrivning

Fabriken och hela Klippans samhälle ligger på ett sammanhängande område med sand och mo. Under detta finns vanligtvis glacial lera som ligger på morän. På fabriksområdet har sandens mäktighet uppskattats till mellan 1-5 m och lerans mäktighet till mellan 1-6 m. Eftersom fabriken ligger på randen till en erosionsdal går leran bitvis i dagen.
Nivåskillnaden mellan den södra och den norra delen av fabriksområdet uppgår till c:a 4-5 m och nivåskillnaden mellan fabriksområdets norra del och recipienten Bäljane å uppgår till c:a 20 m. Bäljane å rinner norr om fabriksområdet i öst- västlig riktning. Ån med omgivningar har ett högt naturvärde, är betydelsefull för Klippans friluftsliv och har föreslagits bli ett naturvårdsområde i kommunens Naturvårdsinventering.

2.2 Historik

Verksamheten vid läderfabriken startade 1906, då i namnet Klippans Chromläderfabrik AB. Fabriken har sedan drivits under olika namn och ägare fram till 1991 då den gick i konkurs. Processerna vid läderframställningen har i stort sett varit de samma under verksamhetsperioden. Hudarna bereddes i många olika steg som t.ex. garvning, spaltning, färgning och torkning. Vid flera av stegen tillsattes kemikalier. Bland annat kunde arseniksulfid användas för mjukgörning och kromlösningar användes för att impregnera hudarna under garvningen. Kromgarvningen utfördes med basiska Cr(III)-salter som bands till hudsubstansen vilket gjorde hudarna starka och hållbara för fortsatt bearbetning.

Från verksamhetens start fram till 1932 genomfördes ingen behandling av processvattnet. Mellan 1932-1965 användes fyra reningsdammar där processvattnet renades genom sedimentering innan det släpptes ut i recipienten Bäljane å. Vid mitten av 1960-talet byggdes ett ledningssystem som förde vattnet till kommunens reningsverk och de tidigare sedimentationsdammarna torkade igen. Från och med 1975 renades processvattnet internt innan det släpptes ut i ledningsnätet. Fram till början på 1970-talet deponerades en del av de läderrester som blev över vid framställningen på området, t.ex. spaltläder med högt krominnehåll (J&W 2002).

2.3 Skeden i efterbehandlingen

1996 genomfördes en första efterbehandlingsåtgärd där kromföroreningarna från läderresterna i deponierna samt sediment från sedimentationsbassängerna ansamlades till två stycken deponikullar. Dessa övertäcktes med bentonit och geotextil för att förhindra att utlakning skulle ske. Någon bottentätning gjordes dock inte.

Under perioden mars-december 2003 genomfördes undersökningar av föroreningsnivåer och grundvattennivåer vid Klippan Läderfabrik. Resultaten visade att höga och varierande arsenikhalter återfanns i det grundvattenrör där den tydligaste responsen på regn erhölls och där grundvattennivån fluktuerade kraftigast. Detta indikerade att förändrade redoxförhållanden i massor som exponerades för vatten vid en höjning av grundvattennivån spelade roll för spridning av arseniken på platsen (Bendz *et al.* 2004). Se vidare om löslighet och mobilitet för As i stycke 3.3.2.

Under vintern 2003/2004 fattade Klippans kommunfullmäktige beslut om att inleda ett saneringsprojekt. Bidrag från Länsstyrelsen i Skåne beviljades för fortsatta studier. En huvudstudie för Läderfabriksprojektet inleddes i augusti 2004 och då denna avslutats under 2005 kommer en ansökan att lämnas till Naturvårdsverket angående finansiering av det praktiska efterbehandlingsarbetet. Enligt nulägesrapporten för huvudstudien från november 2004 gäller följande övergripande åtgärdsmål för området:

- Området ska efterbehandlas så att grundvattnet skyddas och inte utsätts för föroreningsrisk från verksamheten vid f.d. Läderfabriken.
- Bäljane å ska skyddas mot föroreningar.
- Områdets framtida markanvändning: ”naturmark” ska medge att området blir tillgängligt för invånarna och ska främja den biologiska mångfalden inom naturområdet.

3. Grundläggande fakta om krom och arsenik

3.1 Generellt

As och Cr är redoxkänsliga element. As är nummer 33 i periodiska systemet och har en molmassa på 74,9 g/mol. Det är en metalloid (halvmetall) som i naturligt grundvatten kan förekomma i både reducerat och oxiderat tillstånd, främst i form av oorganiska föreningar som består av arsenit As(III) och arsenat As(V) (Smedley & Kinniburgh 2002). Cr kan existera i olika oxidationstillstånd mellan 0 till VI men i naturen är det bara formerna Cr(III) och Cr(VI) som är tillräckligt stabila för att finnas till (Kotas & Stasicka 2000). Cr är grundämne nummer 24 och molmassan är 52,0 g/mol.

As och Cr skiljer sig från många andra toxiska spårmetaller som t.ex. Pb, Cu, Cd och Zn, eftersom de i stället för att förekomma som katjoner bildar oxyanjoner. Partiklars förmåga att binda negativt laddade element avtar vid ökad alkalinitet. Detta leder till att As och Cr i form av oxyanjoner kan finnas i hög koncentration i lösning även då pH närmar sig neutrala värden (Smedley & Kinniburgh 2002).

3.2 Toxicitet och hälsoeffekter

Arseniks toxicitet varierar beroende på i vilken form det förekommer. As(III) har funnits vara flera gånger giftigare än As(V). Olika organismer har dessutom olika känslighet för olika arsenikformer. De flesta fall av arsenikförgiftning hos människor beror på exponering av oorganisk As (Tchounwho 2003). Effekterna är olika beroende på om det handlar om akut- eller långtidsexponering. Akuta effekter kan vara uppkastning och buksmärtor medan långtidsexponering via arsenikförorenat dricksvatten kan orsaka flera olika typer av cancer och andra hudförändringar som förtjockning av huden i handflatorna (WHO 2001). Under extremt reducerande förhållanden kan As förekomma i gasform som det mycket giftiga AsH_3.

Cr(III) betraktas som essentiellt spårämne som behövs för glukos och fettmetabolism hos däggdjur medan Cr(VI) är mycket toxiskt även vid låga koncentrationer (Kotas & Stasicka 2000). Vid kontakt med Cr(VI) kan hudskador uppkomma och inandning av Cr(VI) är cancerframkallande hos människor och djur (US Environmental Protection Agency 1998). De toxikologiska effekterna av Cr(VI) beror av att det är ett starkt oxidationsmedel samt att det även bildas fria radikaler då Cr(VI) reduceras till Cr(III) inne i cellen (Kotas & Stasicka 2000).

Gränsvärdena (för hälsorisk) enligt Livsmedelsverkets dricksvattenföreskrifter är för As och Cr 10 µg/l respektive 50 µg/l (Svenska Livsmedelsverket 2005). Naturvårdsverkets jämförvärde, som representerar bakgrundshalter i grundvatten, är 1µg/l för As (Naturvårdsverket 2002). Medianvärde för bakgrundshalt av i grundvatten är Cr är 0,2 µg/l (Naturvårdsverket 1990). Bakgrundshalterna varierar naturligt över landet men jämförvärdena är satta så att grundvatten, som inte påverkas av någon lokal föroreningsskälla utan enbart långväga atmosfärisk transport, oftast ligger under jämförvärdet (Naturvårdsverket 2002).

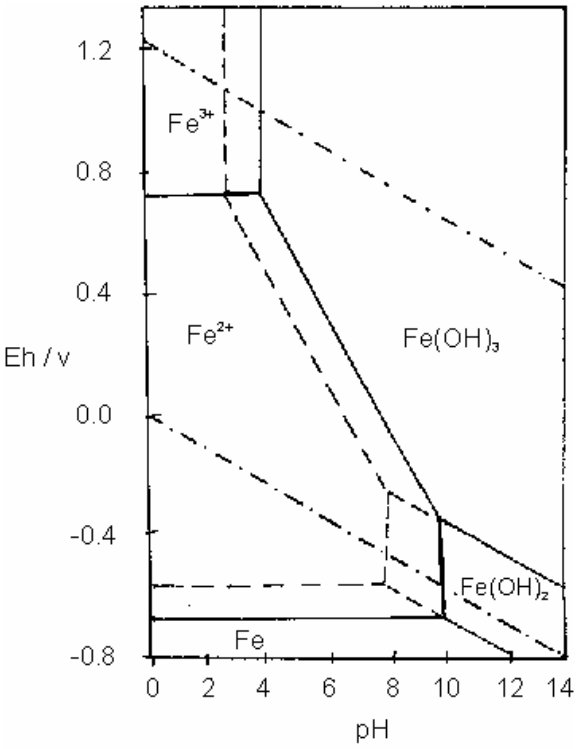
3.3 Löslighet och mobilitet

Koncentration och mobilitet av ett visst ämne i grundvattnet vid en viss lokal beror på ämnets kemiska egenskaper (t.ex. dess löslighet) samt dess samverkan med andra joner (speciering). Vissa ämnen är så lättlösliga att allt av ämnet går i lösning och koncentrationen i vattnet beror därför direkt av hur mycket av ämnet som finns tillgängligt. En del ämnen ingår som

beståndsdelar i mineraler och då spelar utfällning/upplösning av dessa stor roll för vilka koncentrationer av ämnet man kan finna i vattnet.

En annan viktig process som styr löslighet och mobilitet av ämnen är sorption. Sorption är ett samlingsnamn för flera olika fastläggningsprocesser, däribland absorption och adsorption som innebär att föroreningar retarderas. Med adsorption menas att en specie tas upp från en lösning och binds till mineralytans gränssnitt medan absorption innebär att specien tränger in i mineralens kristallstruktur (Koretsky 2000). Eftersom Cr och As förekommer i form av negativt laddade oxyanjoner sker adsorptionen av dessa till positivt laddade ytor. Bland andra utgör järnhydroxider (Hydrous Ferric Oxides HFO's), viktiga sorptionsytor för ämnen som Cr (Fendorf 1995) och As (Smedley & Kinniburgh 2002). De järnhydroxider som först fälls ut är amorfa (icke- kristallina) och kännetecknas av stor specifik yta. Med tiden rekristalliseras järnhydroxiderna till mer strukturerade former som t.ex. goethite (α-FeOOH) vars specifika yta är mindre. Sorptionen är pH-beroende vilket förenklat kan förklaras med att ytan vid högt pH kan sägas vara belagd med hydroxidjoner och är därmed negativt laddad. Vid lågt pH kan ytan istället sägas vara positivt laddad. Vid ett för partikelytan specifikt pH har ytan ingen nettoladdning. Detta kallas Point of Zero Charge (PZC) (Appelo & Postma 1996). PZC blir därmed gränsen för när mineraler har kapacitet för katjonsutbyte respektive anjonsutbyte.

Ämnens speciering vid olika redox- och pH-förhållanden kan åskådliggöras i Eh-pH-diagram. I Eh-pH-diagrammet i figur 1 visas Fe i olika lösta former i systemet Fe-H_2O.



Figur 1 Eh-pH-diagram över löst Fe (Staffordshire University 2000)

Adsorption kan beskrivas med hjälp av flera olika modeller vilkas komplexitet och användbarhet varierar. Enklast är den empiriskt framtagna distributionskoefficient-modellen (K_d-modellen):

$[>SA] = K_d * A_{(aq)}$

där $A_{(aq)}$ är koncentrationen av ämne A i lösningen och [>SA] är koncentrationen av A som har adsorberat på mineralen (Koretsky 2000). Enligt K_d-modellen är K_d en konstant och beror inte av koncentrationen av A. I verkligheten sjunker normalt K_d-värdet vid ökande koncentration. Detta leder till minskad retardation då föroreningshalten är hög (Smedley och Kinniburgh 2002). Ett sådant förhållande mellan koncentration i lösning och sorberad koncentration kan beskrivas av en sorptionsisoterm (den gäller vid en viss temperatur) (Appelo & Postma 1996). De ovanstående modellerna är enkla modeller och tar inte hänsyn till faktorer som adsorptionens beroende av mineralytans struktur eller laddning. Det har visat sig att de ofta inte överrensstämmer med resultat från fältobservationer och användbarheten av dem är därför begränsad (Koretsky 2000). Ytkomplexeringsmodeller (Surface complexion models SCM) kan ge mer verklighetstrogna och applicerbara resultat eftersom de jämviktskonstanter som härleds från dem är mindre systemberoende än de som tagits fram på empirisk väg. Ytkomplexeringsmodellerna bygger på följande antaganden (se t.ex. Koretsky, 2000): (i) mineralytorna antas vara som flata ytor med sorptionsplatser som kan reagera med lösta ämnen och bilda ytkomplex (ii) reaktionerna som sker kan beskrivas med jämviktsekvationer (iii) ytladdningen beror av adsorptionen och denna variation kan beräknas med en korrektionsfaktor.

Utöver de ovan nämnda huvudsakliga processerna utfällning/upplösning och sorption finns ytterligare faktorer som påverkar föroreningars mobilitet, såsom kolloidtransport och bildning av organiska komplex. Kolloider kan definieras som partiklar med en diameter <10 µm och kan antingen vara av oorganiskt eller organiskt slag (exempelvis lermineraler respektive humusämnen) eller vara biokolloider (virus och bakterier) (Ouyang *et al.* 1996). Organiskt bundna metaller och metalloider kan bildas p.g.a. av mikroorganismers aktivitet. As kan t.ex. metyliseras och bilda methylarseniksyra (MMA) och dimethylarseniksyra (DMAA) men koncentrationen av As i organisk form i vattnet är oftast negligerbar (Smedley & Kinniburgh 2002). Kolloider har en relativt stor specifik yta och fungerar som sorbenter för metaller. Eftersom kolloiderna förblir suspenderade i vattenfasen kan de transporteras med vattenflödet (Holm *et al.* 2000) varvid även de sorberade föroreningarna förflyttas. Kolloidtransporten är väldigt beroende av distributionen av partikelstorlek och porstorleken i marken. Det kan vara svårt att förutse hur mycket av det material som bildas som stannar i den reaktiva zonen och hur mycket finkornigt material som förs bort av kolloidtransport med grundvattenflödet (Gavaskar *et al.* 2000). Vid design och dimensionering av reaktiva barriärer kan därför kolloidtransporten påverka resultat och beräkningar.

De huvudsakliga tillståndsparametrar som styr lösligheten och mobiliteten för As och Cr är redoxpotential (Eh) och pH eftersom dessa parametrar styr över flera av de ovanstående processerna. Redoxpotential kan sägas vara ett mått på en lösnings utbud av elektroner. Är utbudet litet, det vill säga om det närvarar en komponent som snabbt tar upp de elektroner som finns, då är redoxpotentialen hög (Stumm & Morgan 1996). Så är fallet i t.ex. en syrerik miljö eftersom O_2 är en effektiv elektronacceptor. Under dessa betingelser stimuleras andra ämnen att oxideras och därför säger man att det råder oxiderande förhållanden. Låg redoxpotential innebär att utbudet av elektroner är större (ingen närvaro av någon effektiv elektronacceptor som lätt reduceras) och detta kallas för reducerande förhållanden.

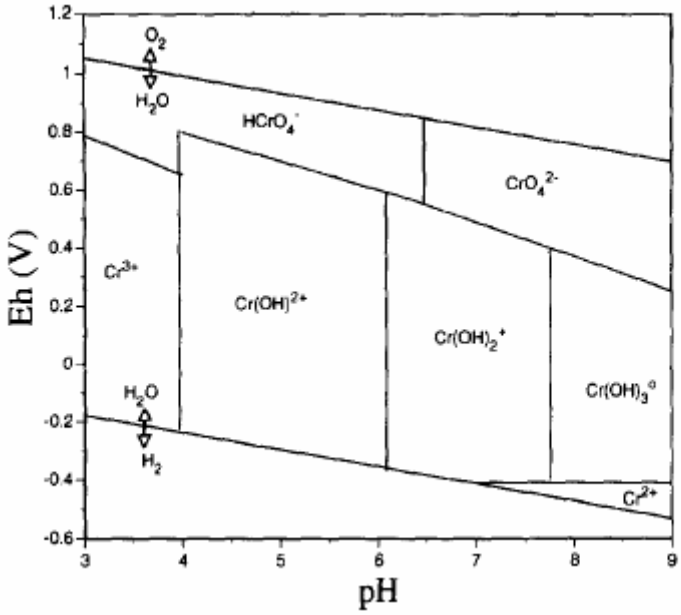
3.3.1 Löslighet och mobilitet för Cr

Cr(VI) är känd som den mest mobila formen av Cr i mark och vatten. Cr(III) är däremot relativt immobilt på grund av sin låga löslighet och sin tendens att adsorbera vid pH-intervall som är typiska för naturliga förhållanden. Under oxiderande förhållanden existerar Cr(VI) främst som oxyanjonerna bikromat ($HCrO_4^-$) och kromat (CrO_4^{2-}) vilket syns i Eh-pH-diagrammet i figur 2 som visar olika lösta kromformer. Bikromat och kromat är mobila i de flesta jordar under lätt sura till alkaliska förhållanden (Puls *et al.* 1999a). I reducerande miljöer är Cr däremot relativt immobilt vid en neutral pH-nivå eftersom Cr(III) lätt fäller ut som svårlöslig oxid (Puls *et al.* 1999a). Kroms mobilitet kontrolleras även av halten löst oorganiskt kol samt halterna fosfat och sulfat som konkurrerar med Cr om sorptionsplatser (Paul *et al.* 2002).

Cr(VI) reduceras lätt till den mer stabila formen Cr(III) av elektrondonatorer såsom organiskt material (Kotas & Stasicka 2000). Däremot existerar väldig få mekanismer som kan reoxidera Cr(III) tillbaka till Cr(VI). De enda vanligtvis förekommande strukturer som kan göra detta är löst syre och manganoxider (MnO_2) (Eary & Rai 1987). Syre kan oxidera små mängder Cr(III) under alkaliska förhållanden där pH är större än 9, dessa miljöer är dock ovanliga i mark och vatten och manganoxider antas därför vara de huvudsakliga oxidationsmedlen för Cr(III) (Fendorf & Zasoski 1992). Enligt Fendorf & Zasoski (1992) har reoxidationen av Cr(III) föreslagits ske enligt följande reaktion:

$$Cr^{3+} + 1{,}5\delta MnO_2 + H_2O \leftrightarrow HCrO_4^- + 1{,}5Mn^{2+} + H^+ \qquad (1)$$

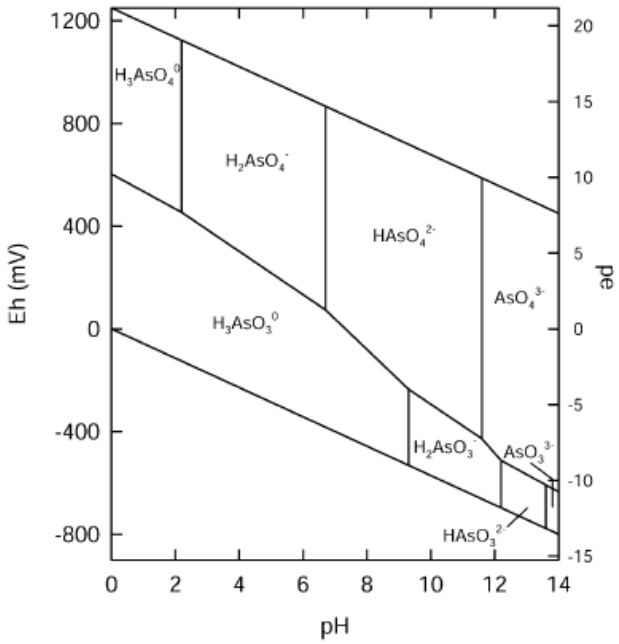
Reaktionen är olika snabb för olika former av MnO_2. Reoxidation med den mest kristallina formen, β-MnO_2 har funnits vara betydligt långsammare än med δ-MnO_2 (Fendorf & Zasoski 1992 och Eary & Rai 1987). Med anledning av att manganoxider kan innebära ökad risk för transport av Cr i form av Cr(VI) kan det vara viktigt att undersöka markens förekomst av dessa på platser där Cr-föroreningar existerar (Eary & Rai 1987).



Figur 2 Eh-pH-diagram över Cr (Fendorf 1995)

3.3.2 Löslighet och mobilitet för As

As är mobilt över ett brett redoxspektrum och vid pH-värden som vanligen förekommer i grundvatten (pH 6,5-8,5). Detta faktum gör As till en av de mest problematiska föroreningarna i miljön (Smedley & Kinniburgh 2002). I figur 3 nedan visas ett Eh-pH-diagram som åskådliggör olika lösta arsenikformer. Där kan man se att det under oxiderande förhållanden främst förekommer As(V)-formerna $H_2AsO_4^-$ och $HAsO_4^{2-}$ vid lågt respektive högt pH samt att det under reducerande förhållanden är As(III)-formerna $H_3AsO_3^0$ och $H_2AsO_3^-$ som dominerar vid lågt respektive högt pH. Informationen som fås ur ett Eh-pH-diagram ska dock inte tolkas strikt. Den species som åskådliggörs vid ett givet Eh-pH-förhållande är inte den enda förekommande utan representerar den dominerande formen. Dessutom åskådliggörs bara den information som använts vid konstruktionen av diagrammen (Stumm & Morgan 1996). Empiriska observationer av bl.a. Farrell *et al.* (2001) har dessutom visat att verkliga As(III)/As(V) ration kan skilja sig signifikant från de beräknade.



Figur 3 Eh-pH-diagram över löst As vid 25°C och 1 bar (Smedley & Kinniburgh 2002)

As ingår i olika koncentrationer i fler än 200 mineraler. Av de mineraler där As är huvudbeståndsdel är arsenopyrit (FeAsS) den mest förekommande. Andra As-mineraler är realgar (AsS) och orpiment (As_2S_3) men förekomsten av dessa är låg i naturliga miljöer. As ingår även i mindre koncentrationer i sulfidmineraler, såsom pyrit (FeS_2) där det övertagit svavlets plats i kristallstrukturen (Smedley & Kinniburgh 2002). Enligt Smedley & Kinniburg (2002) anses det generellt att arsenopyrit, realgar och orpiment endast kan bildas vid höga temperaturer i jordskorpan men de nämner även studier som visar att dessa mineraler också kan bildas under andra förhållanden. Detta skulle kunna innebära att As kan fastläggas som sulfidmineral.

Som tidigare nämnts påverkas arseniks mobilitet och koncentration i vatten och sediment till stor del av sorption och till mineraloxider, framförallt järnoxider men även aluminium- och manganoxider (Smedley & Kinniburgh 2002). Sorption sker av både As(III) och As(V). Generellt anses sorptionen vara större för As(V) än för As(III) (Smedley & Kinniburgh 2002) och mobiliteten för As anses därmed vara som störst under reducerande förhållanden då As(III) är den dominerande formen (Manning *et al.* 2002). Dixit och Hering (2003) har dock

visat att denna generalisering är för enkel när järnoxider utgör sorbenter. I deras undersökning sorberade As(III) lika mycket eller starkare än As(V) vid pH mellan 6-9 på HFO och på goethite, vilket betyder att reduktion av As(V) till As(III) inte behöver betyda ökad arsenikmobilitet. Dixit & Hering (2003) visade även att sorptionen också påverkas av faktorer såsom konkurrens om sorptionsplats, av till exempel fosfat, samt järnoxidens yta. Med tiden rekristalliseras järnoxiderna till en mera ordnad struktur och dess ytor minskar. Dixit och Hering (2003) föreslår att denna ombildning och minskning av sorptionsplatsdensitet kan leda till ökad mobilitet av As.

Upplösning av mineraloxider kan få till följd att lösligheten för sorberad As ökar, vilket är något man misstänker sker vid Klippan Läderfabrik. Resultaten från undersökningarna år 2003 av föroreningsnivåer och grundvattennivåer visade att det grundvattenrör där tydligast respons på regn erhölls, och där grundvattennivån fluktuerade kraftigast, utmärkte sig också genom en hög och varierande arsenikhalt. Detta antogs bero på förändrade redoxförhållanden i massor som exponerades för vatten vid en höjning av grundvattennivån. Förekomst av nitrit indikerade att grundvattnet var reducerat. En jämförelse av arsenik med järn- och aluminiumkoncentrationen i grundvattnet visade en positiv korrelation. Detta togs som en indikation på upplösning av järnoxider (och i viss mån även aluminiumoxider) som tillsammans med reducering av As(V) bidrog till en högre löslighet under de perioder som följde en tillfällig höjning av grundvattennivån (Bendz *et al,* 2004).

4. Markfilter för behandling av krom och arsenik

4.1 Generellt om markfilter och nollvärt järn som reaktivt material

Huvudprincipen med markfiltertekniken är att rena förorenat grundvatten genom att låta föroreningsplymen transporteras genom en zon där ett reaktivt material placerats. Det är viktigt att markfiltret dimensioneras så att det är tillräckligt permeabelt för att inte vattnet ska färdas runtom istället för genom materialet samt att systemet innebär en tillräcklig lång uppehållstid i markfiltret för att reaktioner ska hinna ske. Fe(0) är det material som studerats mest i samband med *in situ* markfilter och är det som i störst utsträckning har använts i de fullskaliga projekt som genomförts runt om i världen. Från och med tidigt 1990-tal fram till idag har Fe(0) applicerats i markfilter i fullskala på över 80 platser, främst i Nordamerika, och det har visat sig att reningen varit framgångsrik för många olika föroreningar såsom klorerade kolväten, metaller och radionukleider (ITRC 2005).

Eftersom markfiltertekniken är en så pass ny metod finns inte många studier på hur långtidseffektiviteten fungerar men man uppskattar livstiden för markfilter med Fe(0) till mellan 10-30 år (ITRC 2005). Gradvis avtar det reaktiva materialet i effektivitet och man räknar med att byta ut det mot nytt. Livstiden begränsas även av att markfiltret efterhand kan sättas igen så att genomsläppligheten minskar. Risken är då att föroreningen därmed tar en annan väg än den genom det reaktiva materialet. Övervakning av installationen bör därför ske så länge som föroreningsplymen är kvar för att säkerställa att föroreningar och biprodukter nedströms markfiltret inte återfinns i koncentrationer som är högre än de man satt som mål. Man övervakar även grundvattenflödet och geokemiska egenskaper för att få vetskap om hur markfiltret kommer att kunna fungera i framtiden och för att få förvarningar om framtida problem som kan komma att uppstå. De problem som oftast uppstått sedan markfiltren installerats är att infångningen av plymen blivit ofullständig eller att man misslyckats med att skapa den uppehållstid som behövdes genom filtret för att en tillräcklig rening skulle kunna ske (Richardson & Nicklow 2002).

4.1.1 Behandling av Cr med hjälp av markfilter

Många laboratoriestudier och småskaliga fältstudier som har genomförts med Fe(0) som reaktivt material för behandling av kromföroreningar har visat att metoden är effektiv (t.ex. Blowes *et al.* 1997 och Melitas *et al.* 2001). Även fullskaliga studier har utförts inom detta område, bland annat i Elizabeth City i North Carolina, USA, 1996 (Puls *et al.* 1999b) och i Roskilde i Danmark (Kjeldsen 2004). Studierna har fokuserat på Cr(VI) eftersom detta är den formen av Cr som är toxisk och som är mest mobil.

Mekanismen som ligger bakom avlägsnandet av Cr(VI) anses vara reduktion av Cr(VI) till Cr(III) kopplat till oxidation av Fe(0) till Fe(II) och Fe(III). Cr(III) fälls därefter ut som svårlöslig oxid (Blowes *et al.* 1997). Metoden är möjlig eftersom kromat är ett starkt oxidationsmedel och därför gärna reagerar varmed det reduceras samtidigt som oxidation av ett annat ämne, i detta fall Fe(0). Reaktionen sker enligt följande (se t.ex. Locht och Kjeldsen 1999):

$$Fe^0 + CrO_4^{2-} + 4H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_3 + Fe(OH)_3 + 2OH^- \qquad (2)$$

Alternativt till den kromhydroxid ($Cr(OH)_3$) som bildas enligt reaktion 2 kan Cr, som tidigare nämndes, även fällas ut tillsammans med Fe(III) varvid kromjärnhydroxider och kromjärnoxyhydroxider bildas. Exakt vilka som bildas är inte helt klarlagt men eftersom alla produkterna är svårlösliga är detta av mindre betydelse (Locht & Kjeldsen 1999).

Pratt *et al.* (1997) har studerat reaktionsprodukter som bildats på järnmaterial som använts i kolonnförsök för Cr(VI)-reducering. De kunde visa att en ytbeläggning av goethite utvecklades på järnet där Cr, i form av Cr(III), fanns i hög koncentration. Detta stöder antagandet att reduktiv utfällning sker. Studier har även gjorts för att undersöka om hög koncentration av CrO_4^{2-} kan passivisera järnets yta och leda till att borttagningshastigheten för Cr(VI) sjunker (Melitas *et al.* 2001). Författarna av denna artikel anser att även om en passivisering sker är borttagningshastigheten fortfarande tillräcklig hög för att den reaktiva barriären ska vara effektiv under längre tid, dock utan att ange något exakt tidsperspektiv. Undersökningar för att bedöma det reaktiva materialets långsiktiga verkan samt stabiliteten hos det Cr som fångats in har gjorts av Wilkin *et al.* (2005) vid den reaktiva barriären i Elizabeth City. Undersökningarna visar att rening av Cr sker effektivt även efter åtta års drift och att Cr(III) är den dominerande formen i den fastlagda fasen.

4.1.2 Behandling av As med hjälp av markfilter

Fe(0) har även använts i markfilter för rening av arsenikföroreningar. Dessa studier påvisar att materialet även är effektivt för behandling av As (t.ex Su & Puls 2001a, Farrell *et al.* 2001 och Lien & Wilkin 2005). Dominerande mekanism för rening av As med Fe(0) anses involvera adsorption av As(V) och As(III) till järnoxider. Därmed utnyttjar man de järnoxidytor som bildats *in situ* som resultat av järnkorrosion och starka komplex skapas (Manning *et al.* 2002). Möjligen sker även en fastläggning genom att As fälls ut tillsammans med järnhydroxiderna (Lien & Wilkin 2005).

Eftersom arseniks sorptionsbeteende, och därmed borttagningseffektiviteten, varierar beroende av oxidationstillståndet har man undersökt vilken As-specie som sorberas bäst på HFO samt utrett om reduktion av As(V) till As(III) sker. Su & Puls (2001a) har rapporterat om batchförsök där reduktion av As(V) till As(III) skett på järnhydroxidytor efter 60 dagar medan andra inte har kunnat upptäcka någon eller mycket minimal reduktion (t.ex. Farrell *et al.* 2001 och Meltas *et al.* 2002).

Su & Puls (2001a) har genom batchstudier jämfört effektiviteten hos fyra olika sorters Fe(0) för att rena vatten från As(III) och As(V). Studien visade att As med tiden bildar starkare ytkomplex, alternativt att komplexen rör sig längre in i materialet ju längre tid som går. Studien visade också att ytarean hos Fe(0) inte var relaterad till borttagningshastigheten. Dessa resultat kontrasterar med Dixit och Herings (2003) slutsats, vilken redan nämnts i rapporten, om att åldrad HFO skulle innebära sämre möjlighet för sorption p.g.a. minskad sorptionsplatsdensitet. Borttagningshastigheten påverkas även av många andra faktorer såsom typ av nollvärd järnprodukt, löst syre och pH (Bang *et al.* 2005) liksom konkurrens mellan As(V) och As(III) samt av andra anjoner om de tillgängliga sorptionsplatserna (Su & Puls 2001b).

De flesta utförda kolonnförsök med As och Fe(0) är utförda i en anaerob miljö men batch- och kolonnförsök av Bang *et al.* (2005) har visat att löst syreinnehåll och pH spelar stor roll för effektiviteten. I både batch- och kolonnförsöken ökade järnkorrosionen och arsenikborttagandet då syre var närvarande och pH var lågt. I batchuppställningarna där lösningarna blandades under aeroba förhållanden hade över 80 % av As(III) och nästan all As(V) avlägsnats efter nio timmar. Under anaeroba förhållanden avlägsnades mindre än 10 % av de båda arsenikformerna. Detta förlopp förklarades med avsaknad av järnhydroxidbildning och långsam elektrokemisk reduktion av As(V) och As(III) till As(0) under de syrefria försöken. Vid pH 6 var kapaciteten för avlägsnandet av As(V) högre än vid pH 7 och pH 8.

4.1.3 Järn för att begränsa mobiliteten för Cr och As i kombination

Det finns få studier som behandlar begränsning av mobilitet för Cr och As i kombination. En av de studier där syftet varit att immobilisera As och Cr i kombination har utförts av Gemeinhardt *et al.* (2004). I den studien användes järn(II)sulfat för att stabilisera en arsenik- och kromförorenad jord och den utfördes som kolonnförsök. Resultaten visade på god effekt med avseende på reducerad mobilitet för både As och Cr.

5. Strategier för att begränsa mobilitet för krom och arsenik i kombination

I detta kapitel presenteras mer specifikt den teori som ligger till grund för de undersökningar som genomfördes under examensarbetet. Kapitlet inleds med de geokemiska modelleringar som utfördes. Därefter beskrivs olika strategier som kan användas för att begränsa mobiliteten för Cr och As då de uppträder i kombination. Sist beskrivs en metod för att utföra försök under kontrollerade redoxförhållanden.

5.1 Geokemiska datamodelleringar

För att skapa en bild av kroms och arseniks uppträdande under olika förhållanden och därmed underlätta utformningen av de praktiska labbexperimenten genomfördes ett antal geokemiska simuleringar med datorprogrammet PHREEQC (utvecklat av Parkhust och Appelo). PHREEQC är ett program i vilket det är möjligt att simulera kemiska reaktioner och transporter i naturligt eller förorenat vatten. baseras på jämviktsekvationer för vattenlösningar som interagerar med bland annat mineraler, gaser och lösningar i fast tillstånd. I programmet ingår flera olika databaser där kemiska data samlats, bland annat databasen Minteq.

I simuleringarna som presenteras nedan användes programmet för att visa en teoretisk fördelning och förekomst av specier och element under olika redoxförhållanden. Redoxintervallet simulerades genom att partialtrycket för syre varierades. I stället för att visa partialtrycket för syre på x-axeln visas den motsvarande redoxpotentialen som erhölls från programmet. Grundvattnet som simulerades var en hypotetisk sammansättning av grundvatten (i mg/kg Ca 30, Na 20, HCO_3 300, Cl 15) med koncentration av As och Cr i en storleksordning motsvarande de halter som uppmätts i Klippan (i µg/kg As 750 och Cr 200). Databasen som användes var Minteq.

5.1.1 Simulering 1) As, Cr och Fe-molaliteter som funktion av redoxpotentialen

Olika redoxpotentialer simulerades genom att partialtrycket för syre varierades. I figur 4 har molaliterna för As(III och V), Cr(III och VI) och Fe(III) plottats över ett brett redoxintervall. Grafen visar att Cr(VI) reduceras till det svårlösligare Cr(III) innan reduktion av Fe(III) och As(V) till As(III) sker.

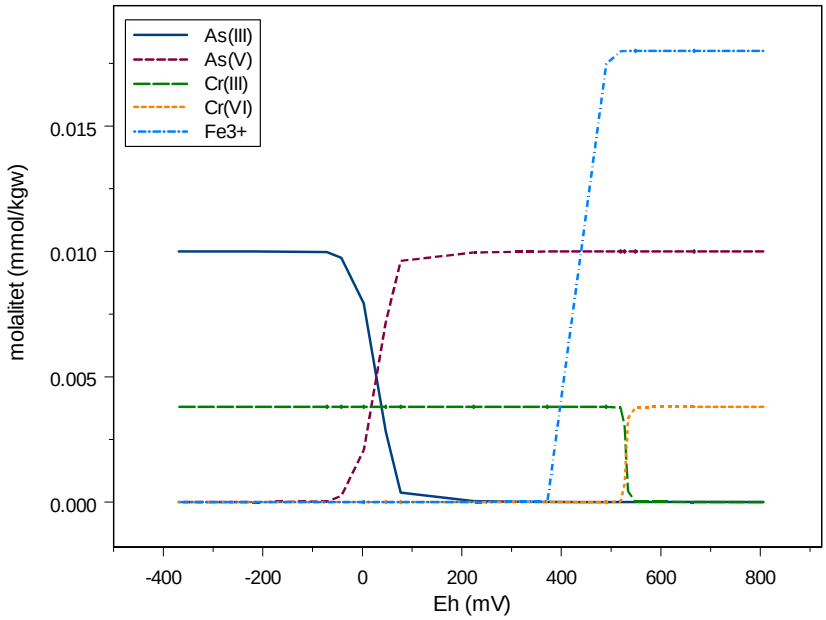
5.1.2 Simulering 2) As och Cr-molaliteter samt utfällning/upplösning av $Cr(OH)_3$ och goethite som funktion av redoxpotentialen

I figur 5 visas resultatet från simulering 2, d.v.s. utfällning/upplösning av $Cr(OH)_3$ och goethite tillsammans med specieringen av As och Cr. I figuren syns att vid Eh < 520 mV fälls allt Cr i lösningen ut som $Cr(OH)_3$. Detta är ett önskvärt scenario eftersom $Cr(OH)_3$ är svårlösligt och därmed minskar risken för spridning av Cr.

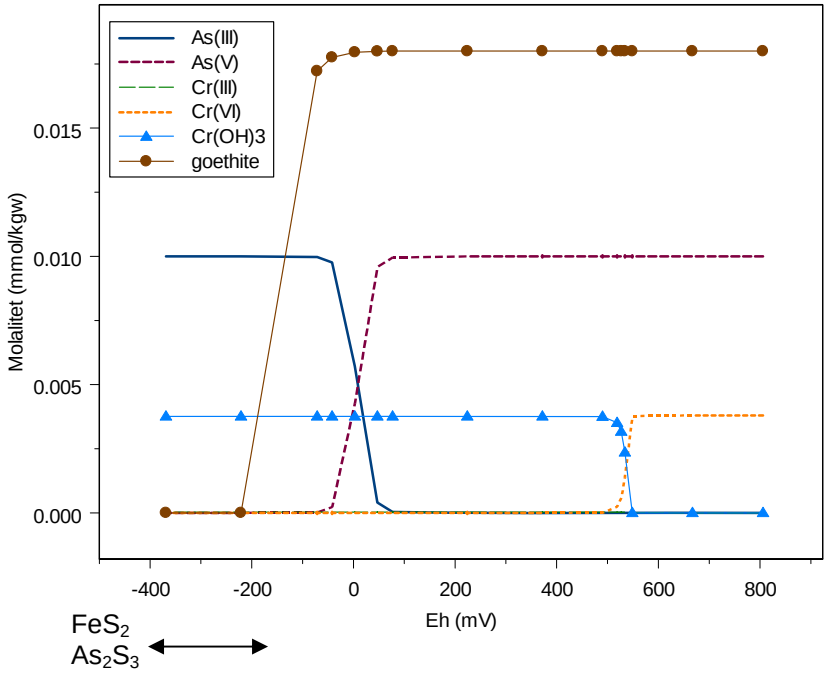
Eftersom man i tidigare undersökningar (se kapitel 3.3.2) har konstaterat att As kan adsorbera på goethite (FeOOH) simulerades under vilka partialtryck denna järnhydroxid existerar i exemplet. Resultatet visar att goethite är stabilt då Eh > -100mV. Detta innebär att det teoretiskt existerar ett redoxintervall där det finns möjlighet att samtidigt immobilisera Cr genom utfällning av $Cr(OH)_3$ och generera järnhydroxidfaser som är stabila och kan tjäna som sorptionsytor för As.

5.1.3 Simulering 3) Löslighet för pyrit och orpiment

Simulering 3 innebar att löslighetsindex (SI) för sulfidmineralerna pyrit (FeS_2) och orpiment (As_2S_3) simulerades för att undersöka när dessa kan fällas ut. Utfällning kan ske när en lösning är övermättad i förhållande till den fasta fasen. Lösningen har då ett positivt SI. Under grafen i figur 5 ser man intervallet där SI för pyrit och orpiment är > 0. Sulfidmineralerna kan leda till minskad arsenikmobilitet genom att antingen fungera som adsorptionsytor respektive som material för As att inkorporeras i enligt strategi C.



Figur 4 Simulering 1) As, Cr och Fe^{3+} som funktion av Eh



Figur 5 Simulering 2 och 3) As och Cr som funktion av Eh, utfällning/upplösning av $Cr(OH)_3$ och goethite samt SI >0 för pyrit och orpiment

Gemensamt för simulering 1-3 är att de partialtryck för syre som krävs för att nå ned till kraftigt reducerande förhållanden är extremt låga. Detta beror bl.a. på att simuleringen är en teoretisk modell som inte innehåller ett verkligt vattens beståndsdelar och därmed inte heller dess egenskaper. I en elektrokemisk studie av Melitas et al (2002b) undersöktes de redoxreaktioner som sker vid järnoxiders yta i en lösning med As för att utreda om reduktion av As(V) sker. Deras resultat visade att det inte var möjligt att nå ner till den redoxpotentialen som krävs för att mer än 1 % av As(V) ska reduceras i fritt korroderande järnmedia.

Tillsammans gav de gjorda simuleringarna information om vid vilka parametrar som är viktiga att styra och/eller mäta under de efterföljande experimenten.

5.2 Strategi A-C

Enligt tidigare resonemang är det önskvärt att oxidera As(III) till As(V) och reducera Cr(VI) till Cr(III) för att begränsa ämnenas spridning. För att erhålla en kombinerad begränsning av mobiliteten för As och Cr föreslås här följande strategier som tänkbara:

<u>A. Reducering av Cr och bildande av sorptionsytor för As i en anaerob miljö</u>
Princip: Fe(0) alternativt Fe(II) används som reduktionsmedel under anaeroba förhållanden, Cr(VI) reduceras till Cr(III) och Fe(0) oxideras till Fe(III) enligt reaktion 3 nedan:

$$Fe^0 + CrO_4^{2-} + 4H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + Cr(OH)_3 + 2OH^- \qquad (3)$$

As(III) och As(V) kan sorbera på järnhydroxidytorna.

Under oxiderande förhållanden antas reduktion av Cr(VI) vara mindre effektiv eftersom oxidationen av Fe(0) då även förväntas ske av O_2 enligt nedanstående reaktion:

$$Fe^0 + 1{,}5O_2 + 6H^+ \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 1{,}5H_2 \qquad (4)$$

<u>B. Reducering av Cr och sorption av As, sekventiell teknik</u>
Princip: Fastläggning av As och Cr i skilda steg.
Steg 1: Fe(0) alternativt Fe(II)används som reduktionsmedel under aeroba förhållanden. Vid tillförsel av järn under aeroba förhållanden har både As(III) och As(V) visat sig sorbera starkt på de bildade oxidytorna (Su och Puls, 2001a).
Steg 2: Fe(0) alternativt Fe(II) används som reduktionsmedel under anaeroba förhållanden för att reducera Cr enligt reaktion 3 ovan.

<u>C. Reducering av Cr och utfällning av As som sulfidmineral.</u>
Princip: Reducering av Cr(VI) och fastläggning av As genom sorption eller inkorporering i sulfidmineral under kraftigt reducerande förhållanden. Detta kan ske genom sulfatreduktion med (reaktivt) organiskt material katalyserat av mikrobiell aktivitet. Fe(0) alternativt Fe(II) används som järnkälla för bildning av järnsulfider:

$$9Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 20H_2O \leftrightarrow 8Fe(OH)_3 + FeS + 16H^+ \qquad (5)$$

Nedan följer reaktioner för bildning av As-S mineraler.

Bildning av arsenopyrit (enligt databasen Linl.dat):

$$1/2AsH_3 + 1/2H_2AsO_3^- + Fe^{2+} + HS^- \leftrightarrow FeAsS + 3/2H_2O + 1/2H^+ \qquad (6)$$

Bildning av orpiment (enligt databasen Minteq.dat):

$$2H_3AsO_3 + 3HS^- + 3H^+ \leftrightarrow As_2S_3 + 6H_2O \qquad (7)$$

Bildning av realgar (enligt databasen Minteq.dat):

$$H_3AsO_3 + HS^- + 2H^+ + e^- \leftrightarrow AsS + 3H_2O \qquad (8)$$

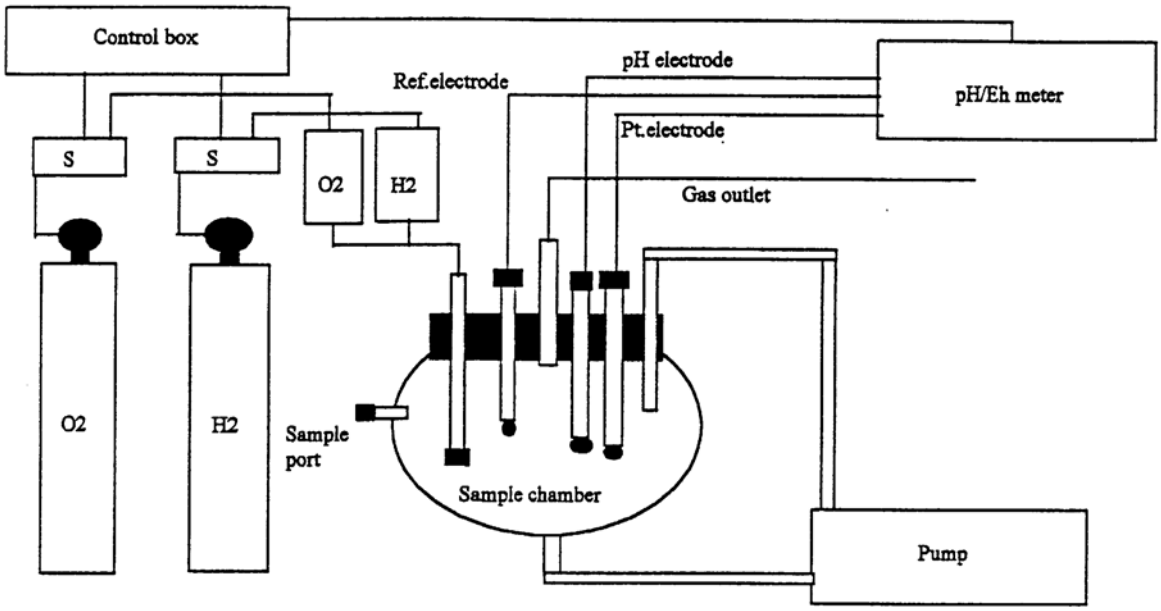
I detta examensarbete studerades strategi A, det vill säga reducering av Cr och bildande av sorptionsytor för As i en anaerob/reducerande miljö. Detta jämfördes med oxiderande förhållanden. För att genomföra en sådan jämförelse krävdes en skapad reducerande miljö. I nedanstående stycke beskrivs tidigare studier inom vilka man utfört försök under reducerande förhållanden skapade genom kontroll av gasfasen.

5.3 Metoder för redoxkontroll

Några studier har gjorts där man genomfört försök under styrda redoxpotentialförhållanden. Patrick *et al.* (1973) utvecklade ett kontrollsystem där potentialen i jordsuspensioner från översvämmad jord styrdes med ett inflöde av O_2. Systemet utvecklades för system där potentialen drivs nedåt p.g.a. biologiska processer. Genom att tillsätta O_2 eller N_2 med en låg syrgaskoncentration (0,5 - 2 %) kunde man förhindra potentialen från att sjunka under ett visst värde. I artikeln rekommenderas att samma metod används i motsatta fall i system där potentialen tenderar att stiga. Då tillsätts H_2/ N_2–blandningar för att uppnå låga potentialer. Ett redoxintervall mellan -250 mV till +600 mV anges som möjligt att uppnå. Genom tillsats av syra eller bas (vanligast HCl och NaOH) justerades pH i systemet. Eh mättes med hjälp av en Pt-elektrod kombinerad med en calomelelektrod.

Den av Patrick *et al.* (1973) föreslagna försöksuppställningen har därefter tillämpats och modifierats i syfte att studera redoxpotentialens inverkan på löslighet och tillgänglighet av Fe och Mn till växter (t.ex. Reddy *et al.* 1976, Schwab & Lindsay 1983, Boyle & Lindsay 1986). Reddy *et al.* (1976) och Schwab & Lindsay (1983) tillsatte organiskt material till lösningarna för att stimulera biologisk aktivitet och tillhandahålla en reducerad miljö. När önskad potential nåtts tillsattes syrgas (Reddy *et al.* 1976) respektive en blandning av O_2, CO_2 och N_2 (1kPa O_2, 5kPa CO_2, 94 kPa N_2) (Schwab & Lindsay 1983) för att upprätthålla tillståndet. Tillsatts av CO_2 innebar att ett jämnt koldioxidtryck bibehölls samtidigt som pH kunde hållas konstant. Eh kunde upprätthållas vid det inställda värdet med en variation på ± 5 mV under en period på två till tre veckor (Reddy *et al.* 1976).

En liknande försöksuppställning har även använts av Reddy *et al.* (1995) för att utreda redoxpotentialens inverkan på speciering av Se i grundvatten. I denna studie tillsattes inget organiskt material utan potentialen styrdes via införsel av syrgas- respektive vätgasblandningar (med proportionerna 95 % O_2 och 5 % CO_2 resp. 3 % H_2, 5 % CO_2 och 92 % Ar). pH höll sig konstant vid 5,0 $\pm$ 0,1. Designen av uppställningen som användes i studien syns i figur 6. Samma gasblandningar användes i senare studier över redoxpotentialens inverkan på katalytisk bortförande av NO_3^- från grundvatten (Reddy & Lin 2000).



Figur 6 Design över redoxkontrollerande system (Reddy *et al.* 1995)

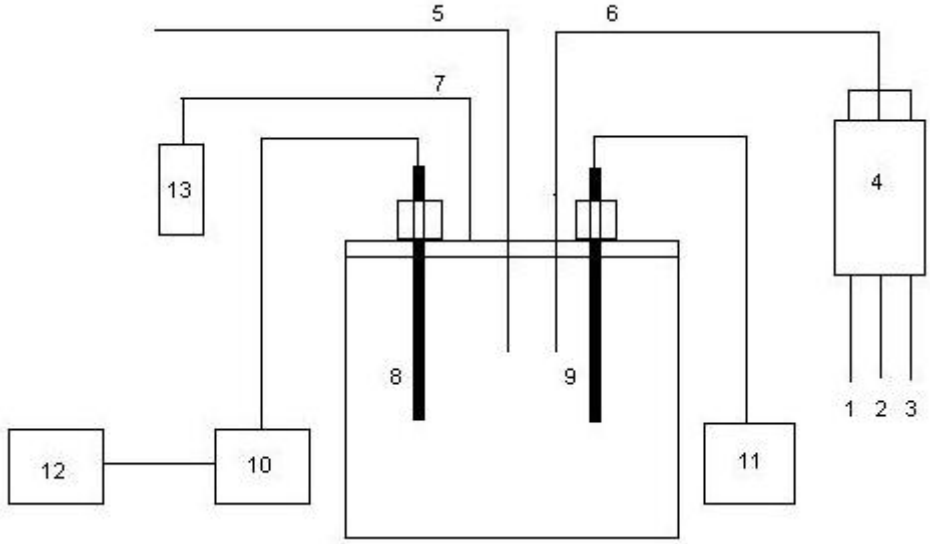
6. Batchförsök

För att undersöka arseniks och kroms uppträdande under olika redoxföhållanden byggdes en uppställning liknande den beskriven av Reddy *et al.* (1995). En blandning av O_2 och H_2 i Ar användes som bärgas och den genomströmmade ett reaktorkärl för att styra redoxpotentialen. I vissa försök tillfördes koldioxid gasblandningen för att upprätthålla ett jämnt pH-värde vid pH 7. Experimenten utfördes både utan och med Fe i form av $FeCl_2$ och nollvärt järnfilspån. Försöket utan Fe fokuserade på att undersöka om Cr(VI) kan reduceras under låga redoxpotentialer, skapade av en vätgasatmosfär, såsom den teoretiska bilden visade under datamodelleringen. Försöket med Fe gjordes för att undersöka fastläggning respektive utfällning av As och Cr under oxiderande respektive reducerande förhållande i närvaro av järn. Inför försöken gjordes en riskbedömning för att minimera olycksriskerna under det praktiska arbetet. Denna riskbedömning finns i bilaga 1.

6.1 Material och utrustning

Till lösningen användes kranvatten med tillsats av As och Cr för att simulera ett kontaminerat grundvatten. I försöken användes As och Cr i oxiderat tillstånd i form av $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (Sigma, >98,0 %) i pulverform och en vattenlösning av 1/125 M $K_2Cr_2O_7$ (Riedel de Haën, standard solution volumetric). Fe(II) tillsattes i form av $FeCl_2$-pulver (Merck KGaA, pro analysi >99%) i vattenlösning. Fe(0) tillsattes som järnfilspån (Connelly). Storleken på spånen var mellan 1-2 mm och den specifika ytan bestämdes med en BET-analys till 0,43 m^2/g. Proven konserverades med 1 % koncentrerad HNO_3 (65 %, pro analysi, Merck KGaA). Till tvätt av materialet innan varje försök användes 0,1 M HNO_3. Koncentrationen av As och Cr var i försöken c:a 500 µg/l, (med undantag av försök B1 där koncentrationen var c:a 555 µg/l) för att efterlikna de halter som förekommer vid förorenade objekt såsom före detta Klippan Läderfabrik.

Syrgasblandningen bestod av 6 % O_2 och 94 % Ar och vätgasblandningen bestod av 2,7 % H_2 och 97,3 % Ar. Koldioxidblandningen innehöll 15 % CO_2 och 85 % Ar. Gaserna levererades av Air Liquide och hade 1 % analystolerans. Det fanns flera skäl till att dessa koncentrationer valdes. Av säkerhets- och hanteringsskäl valdes en vätgasblandning som enskilt inte var brännbar. Det vill säga att den inte översteg den undre brännbarhetsgränsen för vätgas i argon, som är 2,94 %, men samtidigt var så hög som möjligt för att önskad effekt skulle uppnås. Dessutom skulle vätgasblandningen, då den blandades med syrgasblandningen, ligga utanför brännbarhetsområdet. Detta kriterium uppnåddes med en syrgaskoncentration på 6 %. Halten CO_2 valdes till 15 % för att kunna styra pH.



1 Syrgasblandning
2 Vätgasblandning
3 Koldioxidblandning
4 Massflödesmätare
5 Slang för provtagning
6 Inflöde gas
7 Utflöde gas
8 Eh-elektrod
9 pH-elektrod
10 Redoxmeter
11 pH-meter
12 Dator för datainsamling
13 Vattenlås

Figur 7 Skiss över försöksuppställning för batchförsök i syfte att reducera Cr och adsorbera As med Fe(0) vid olika redoxförhållanden.

I figur 7 visas en enkel bild över uppställningen som används i försöken. Uppställningen består av ett 1,2 l kärl av polypropen (Nalge), en pH-elektrod (Radiometer Copenhagen GK2401B/C kombinerad elektrod) kopplad till en pH-meter (PHM290 pH Stat Controller) och en Eh-elektrod (Orion 9678BN) kopplad till en pH/ISE-meter (Orion pH/ISE-meter modell 290A). Till det värde som uppmättes med Eh-elektroden adderades den potential som är relativt till en normal väteelektrod (199 vid 25ºC enligt bruksanvisning). Eh-metern var kopplad till en dator för kontinuerlig mätning och uppsamling av mätdata.

I kärlets lock gjordes hål för elektroderna, för provuttag samt för in- och utförsel av gas. Elektroderna sattes fast i locket med hjälp av klämkopplingar med gummibussning som slöt tätt runt elektroderna. Gasintag och gasuttag i locket anordnades med kopplingar i nylon (swagelock) som gängades i locket. Till gasen användes gasslangar av gummi med dimensionerna 9x11mm och för att underlätta flödesinställningen kopplades syrgas-, vätgas och koldioxidblandningarna via en massflödesmätare (Brooks instrument B.V. modell 2-1355-M-8506) innan de blandades via y-formade sammanbindningsrör och leddes ned i reaktionskärlet. Gasen läts bubbla genom lösningen och ett utflöde leddes ut via ett vattenlås. Kärlet placerades på en magnetisk omrörare (försök A-C) alternativt skakbord (försök D-F). Vid provtagning användes engångssprutor (Becton & Dickinson) och sprutfilter med fastmonterat membranfilter med porstorleken 0,45µm (FP 30/0, 45 CA, Schleicher & Schuell). Vågen som nyttjades under försöken var av modell Precisa 808 MSCS.

Allt arbete utfördes i dragskåp och skyddsutrustning såsom skyddsglasögon, skyddshandskar användes. Även munskydd användes då stamlösning av As preparerades från pulverform till vattenlösning.

6.2 Analysmetoder

Lösningens pH mättes vid olika tidpunkter medan redoxpotentialen mättes kontinuerligt. Försöken utfördes i rumstemperatur, vid c:a 23ºC. Analyser av totalhalter gjordes av Analytica med ICP-AES och ICP-SFMS. Bestämning av arsenikspeciering gjordes med cartridge-filter utvecklade för att separera oorganiska arsenikspecier. Filtren leverades av Xioaguang Meng (Stevens Institute of Technology, New York). Cartridgefiltret innehåller en As(V)-adsorbant vilket betyder att då det filtrerade provet analyseras för totalhalt är all uppmätt As i form av As(III). Genom att göra totalanalyser av ett filtrerat och ett ofiltrerat prov kan således även As(V)-innehållet i provet bestämmas. Varje Cartridgefilter innehåller 4 g filtermedium och i den medföljande bruksanvisningen står att man kan filtrera upp till 50 ml vattenprov med en maximal arsenikkoncentration på 500 µg/l. I ett examensarbete har Nielsen (2004) använt och utvärderat dessa filter genom att jämföra tillsatt As(III) och As(V) med den mängd av specierna som bestämdes i filtrerade prov vid analys i laboratorium och fann god överensstämmelse.

Speciering av Cr(VI) bestämdes genom Dr. Langes kyvettest LCK 313 (0,03-1,00 mg/l) och LCS 313 (0,005-0,25 mg/l). Analysinstrument som användes var en ISIS 9000 fotometer (försök B och C) och en Lasa 100 (försök D, E och F).

6.3 Förberedelser

Förberedelserna omfattade diskning och syratvättning av laborationsutrustningen, läckagetest av försöksuppställningen med såpvatten, kalibrering av pH/Eh-instrumentet i buffertlösning 4,01 och 7,00 samt preparering av stamlösningar. Arsenikstamlösningen preparerades genom upplösning och utspädning av $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ i destillerat vatten. Koncentrationen valdes till densamma som den färdiga kromlösningen d.v.s. 832 mg/l. En Fe(II)-stamlösning med koncentrationen 37,2 g/l tillreddes på samma sätt som ovan. För att minimera antalet exponeringar för höga kemikaliehalter gjordes stamlösningarna vid ett tillfälle.

6.4 Provbehandling

De prov som togs analyserades enligt något eller flera av följande alternativ:

1. **Prov för totalhalter:** Filtrering med sprutfilter, konservering med 1 % koncentrerad HNO_3 och bestämning av totalhalt As och Cr på laboratorium.
2. **Prov för As-speciering:** Filtrering med sprutfilter och As(V)-adsorberande cartridgefilter kopplade i serie, konservering med 1 % koncentrerad HNO_3 och bestämning av totalhalt As på laboratorium. (Totalhalt representerar då As(III)-halt).
3. **Prov för Cr-speciering:** Filtrering med sprutfilter och bestämning av Cr(VI)-innehållet med hjälp av Dr. Lange test. I försök D, E och F filtrerades inte Cr(VI)-proven innan analys p.g.a. ändrad provtagningsmetod.

De gånger analys inte kunde genomföras direkt förvarades proven i kylskåp. Ovanstående numrering av vilka prov som togs och hur de behandlades används i bilaga 2 som innehåller en sammanställning över provtagningen som genomfördes under försöken.

6.5 Utförande av försök utan Fe

6.5.1 Försök A) Kontrollförsök

Bakgrundshalter av As och Cr i vattnet undersöktes liksom kärlets eventuella inverkan på halterna. Reaktorkärlet fylldes med 0,9 l kranvatten och locket fästes. Efter 24h avlästes redoxpotentialen och pH-värdet. Prov togs med spruta, filtrerades med sprutfilter och konserverades med 1 % koncentrerad HNO_3 och analyserades med avseende på totalhalt As och Cr, se tabell 1, bilaga 2.

6.5.2 Försök B) Reducerande förhållanden skapade av vätgas

Försök B utfördes med tillförsel av vätgas för att skapa en reducerande miljö. Försöket genomfördes under 166 timmar där provtagning utfördes med 24 h intervall (undantag sista provtagningen). Först fylldes reaktorkärlet med 0,9 l kranvatten därefter tillsattes 0,6 ml av As(V) samt 0,6 ml Cr(VI) så att koncentrationen av de respektive ämnena blev c:a 555 µg/l. Ett initialt prov togs med spruta, filtrerades med sprutfilter och konserverades med 1 % koncentrerad HNO_3 innan locket med dess komponenter sattes fast. Kärlet placerades sedan på en magnetomrörare. Till att börja med mättes redoxpotentialen och pH i lösningen utan något inflöde av gas. Därefter tillfördes H_2 och CO_2. Koldioxidflödet anpassades för att uppnå ett pH på c:a 7. Efter 24 h timmar togs tre prov via en slang genom provtagningshålet i locket. De tre proverna analyserades med avseende på totalhalt (1), arsenikspeciering (2) och kromspeciering (3). I tabell 2 i bilaga 2, är provtagningen sammanställd.

6.6 Utförande av försök med Fe(II) och Fe(0)

Dessa försök utformades för att undersöka om reduceringen av Cr(VI) med järn är beroende av yttre redoxförhållanden, det vill säga om Fe primärt reducerar löst syre på bekostnad av Cr(VI)-reducering. Försöken syftade dessutom på att undersöka om yttre redoxförhållanden påverkar sorptionen av As. I ett inledande försök (C) tillsattes Fe(II) i form av $FeCl_2$ under oxiderande förhållanden. Därefter genomfördes ett antal försök med Fe(0) i form av järnfilspån under både oxiderande och reducerande förhållanden (D-F).

6.6.1 Försök C) Fe(II) under oxiderande förhållanden

Försök C genomfördes under oxiderande förhållanden med Fe(II) i form av $FeCl_2$ som reduceringsmedel. Syftet med försöket var att ta reda på vilka molförhållanden av Fe(II) och Cr(VI) som var tillräckliga för att Cr(VI) skulle minimeras. Dessutom undersöktes skillnad i As-sorption genom att mäta halter av As(V) och As(III) vid de olika mängderna av Fe(II). Teoretiskt krävs molförhållandet 3:1 mellan Fe(II) och Cr(VI) för att nedanstående förenklade reaktioner ska ske:

$$3Fe^{2+} \leftrightarrow 3Fe^{3+} + 3e^-$$

$$Cr^{6+} + 3e^- \leftrightarrow Cr^{3+}$$

Försöken genomfördes vid tre olika molförhållanden. I försök C1 och C2 tillsattes Fe(II) i överskott och i försök C3 var mängden Fe(II) strax över molförhållandet 3:1. I tabell 1 sammanfattas de tre försöken med avseende på koncentration Fe(II) och molförhållande Fe(II):As(V) och Fe(II):Cr(VI):

Tabell 1 Tillsatt Fe(II) under försök C

Försök	Fe(II) (mg/l)	Fe(II):As(V)	Fe(II):Cr(VI)
C1	37,2	100:1	69:1
C2	3,72	10:1	6,9:1
C3	1,86	5:1	3,34:1

Försöken utfördes på följande sätt: Först fylldes reaktorkärlet med 1,0 l kranvatten. Kärlet stod sedan öppet i kontakt med atmosfären över natten (ej i försök C.2 då vattnet stod under kortare tid). Dagen efter tillsattes As och Cr så att koncentrationen av de respektive ämnena blev c:a 500 µg/l. Därefter sattes locket på och ett initialt prov togs för analys av totalhalter såsom i försök B. Koldioxidblandningen tillfördes så att pH var nära 7 när Fe(II) tillsattes genom en av nylonkopplingarna (tiden 0 h). Redoxpotentialen mättes kontinuerligt medan pH avlästes vid provtagningarna som skedde vid tidpunkterna 0,5, 1, 6 och 24 h efter start av försöket. I tabell 3 i bilaga 2 sammanställs vilka analyser som gjordes vid vilka tidpunkter.

6.6.2 Försök D) Fe(0) under oxiderande förhållanden

Detta försök utfördes utan någon tillförsel av gas och utan att försöka styra pH eller redoxförhållanden. Nylonkopplingarna i locket var borttagna så att vätskan var i kontakt med atmosfären under hela försöket. I försök D fylldes reaktorkärlet med 730 ml kranvatten som stått upphållt över natten. Locket med elektroderna sattes därefter fast. As och Cr tillsattes från stamlösningarna så att koncentrationen var c:a 500 µg/l. Ett initialt prov på 30 ml togs för analys av totalhalt och behandlades som tidigare beskrivits. Tiden sattes till 0 när 5,00 g järnfilspån tillsattes genom hålet från en bortskruvad nylonkoppling (se bilaga 3 om hur järnet vägdes upp för att homogen blandning skulle ske). Kärlet stod på ett skakbord. Försök D genomfördes som dubbelprov (D1 och D2) och provtagning skedde enligt tabell 4 i bilaga 2.

6.6.3 Försök E) Fe(0) under reducerande förhållanden

Försök E genomfördes på samma sätt som försök D fast under reducerande förhållanden. Målet var att hålla redoxpotentialen vid 200 mV (+ - 10 mV) med hjälp av vätgas- och syrgasinflöden. Ingen tillförsel av koldioxid, för att kontrollera pH, skedde till systemet. Vissa ändringar i provtagning gjordes, bland annat togs ett mer utförligt initialt prov. Inledningsvis fylldes kärlet med 765 ml kranvatten som hällts upp dagen innan. Locket sattes på och As och Cr tillsattes så att koncentrationen var c:a 500 µg/l. Redox och pH avlästes. Sedan tillsattes vätgas som bubblades ned i kärlet som stod på skakbordet vars hastighet var något lägre än under försök D. När Eh nådde c:a: 200 mV tillfördes en liten mängd syrgas i syfte att hitta ett läge där redoxpotentialen låg stabilt. Ett initialt prov för totalhalter, men också för speciering, togs av sådan mängd så att den återstående vattenvolymen var 700 ml. Därefter tillsattes 5,00 g järnfilspån enligt försök D. Även försök E genomfördes som dubbelprov (E1 och E2) och provtagning skedde enligt tabell 5 i bilaga 2.

6.6.4 Försök F) Syratvättad Fe(0) under oxiderande förhållanden

Försök F utfördes för att följa upp resultaten från försök D och E. Försöket genomfördes på samma sätt som försök D med den skillnaden att järnspånen syratvättades innan försöket för att eliminera påverkan från eventuella oxidskikt. Järnspånen tvättades i 1 % HCl under en timma och sköljdes sedan med destillerat vatten, ett förfarande som beskrivits av Manning *et al*. (2002). Provtagningen skedde enligt tabell 6 i bilaga 2. Vid 24 h togs utöver det membranfiltrerade provet för totalhalt även ett ofiltrerat prov.

7. Resultat från batchförsök

Nedan följer resultaten från de olika batchförsök som genomfördes. Först presenteras resultat från försöken som utfördes utan Fe, därefter visas resultaten från försök som utfördes med Fe. Analysresultat för totalkoncentrationer återfinns i bilaga 4.

7.1 Försök utan Fe

7.1.1 Resultat försök A) Kontrollförsök

Kontrollförsöket visade att halterna av Cr och As i det använda kranvattnet var mycket låga, vilket syns i tabell 2. Halterna understeg med god marginal kriterierna för tjänligt dricksvatten på 10 µg/l. En liten sänkning av Cr uppmättes men var inte så stor att den påverkade försöken.

Tabell 2 Resultat från försök A) kontrollförsök

Försök	Tid (h)	pH	Eh (mV)	Cr-tot (µg/l)	As-tot (µg/l)
A	0	8,50	342	1,52	<1
	24	8,32	369	0,542	<1

7.1.2 Resultat försök B) Reducerande förhållanden skapade av vätgas

Detta försök visade att redoxpotentialen gick att styra nedåt med hjälp av ett inflöde av vätgas. Systemet var väldigt känsligt för ändringar i gasflödet vilket snabbt återgavs på Eh- och pH-metrarna. Detta innebar att det var svårt att ställa in inflödet så att pH hölls stabilt vid 7. pH-värdet varierade därför mellan 6,8 och 7,5. (Under de första 24 timmarna hittades inget lämpligt CO_2-flöde. Under denna period justerades pH genom tillsättning av CO_2 när pH stigit över c:a 7,2 så att pH sjönk för att sedan återigen börja sakta stiga).
Mätvärden av pH och Eh samt analysresultaten av As och Cr återfinns nedan i tabell 3.

Trots att redoxpotentialen var låg och att reducerande förhållanden rådde, var reduktionen av Cr(VI) till Cr(III) lägre än förväntat, bara cirka 10 %. Detta kan bero på kinetiska begränsningar. Enligt Fendorf (1995) kan dessa kinetiska begränsningar, uppkomna ur hinder i elektronsymmetrin under elektronövergången, stabilisera Cr i det redan existerande oxidationssteget, om inte ett lämpligt redoxpar direkt bildar komplex med kromspecien.
As analyserades för totalhalt och As(III) efter 166 h. Någon minskning av arsenikkoncentration hade då inte skett, As(III)-halten var knappt 1,5 % av den totala koncentrationen.

Tabell 3 Resultat från försök B) Reducerande förhållanden skapade av vätgasatmosfär.

Försök	Tid (h)	pH	Eh (mV)	Cr(VI) (µg/l)	Cr-tot (µg/l)	As-tot (µg/l)	As(III) (µg/l)
B	0	8,04	348	558[2]	544[1]	-	-
	24	7,04	160,7	503[2]	556[1]	-	-
	48	7,03	43	537[1]	-	-	-
	72	7,23	-38	495[1]	-	-	-
	166	7,50	-139	487[1]	557	609	9,06

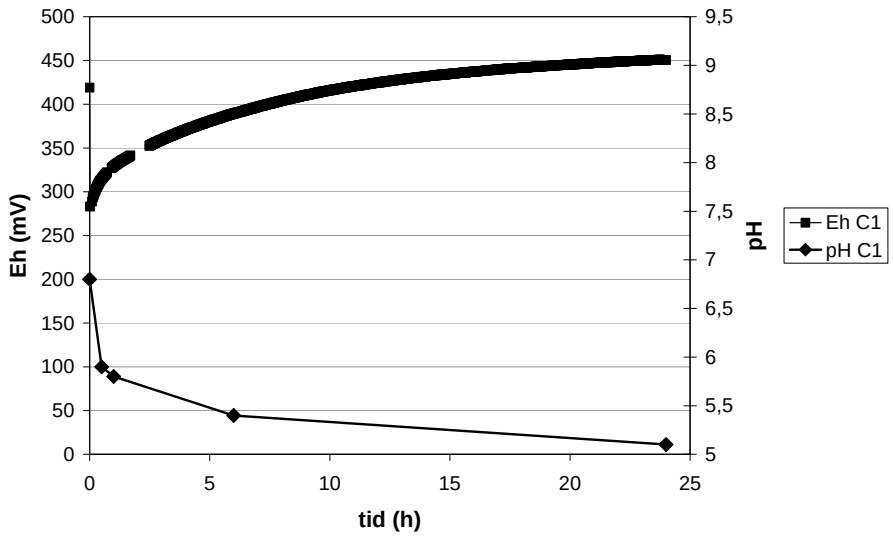
[1] Kyvettest LCK 313 med mätintervall 0,03-1,00 mg/l (30-1000 µg/l)
[2] Kyvettest LCS 313 med mätintervall 0,005-0,25 mg/l (5-250 µg/l)

7.2 Försök med Fe

7.2.1 Resultat försök C) Fe(II) under oxiderande förhållanden

Resultaten från försök C1, C2 och C3 redovisas i figur 8-13 samt i tabell 4 nedan.
I försök C1 (molförhållande Fe:Cr 69:1) sjönk redoxpotentialen snabbt direkt efter tillsättningen av Fe(II)-lösningen till kärlet. Ungefär en minut efter att järnet tillsatts nåddes det lägsta Eh-värdet under försöket och det var 283 mV. Därefter steg redoxpotentialen vilket syns i figur 8 nedan. Den snabba minskningen av Eh under försökets första minut kan förklaras genom att Fe(II) oxiderades till Fe(III). Inga försök gjordes för att styra pH. pH var initialt 6,8 och sjönk till 5,1 under 24 h. Den snabbaste minskningen skedde under den första delen av försöksperioden.

Det faktum att pH minskade under försök C1 tyder på att rektionerna som skedde i kärlet var H^+-genererande. Lösningen i reaktorkärlet ändrades snart färg till en gul/orange ton. Efterhand syntes vita fläckar/fält på insidan av kärlet vilket troligen är utfällningar av järnhydroxider. Cr(VI)-halten bestämdes vid tiden 0,5 h och 1 h efter försökets start. Vid båda provtagningarna var koncentration under mätintervallet för Dr. Lange-testet (< 5 µg/l). Vid tiden 6 h gjordes en Dr Lange-analys av totalhalt Cr. Även detta prov understeg den lägsta mätbara totalkoncentrationen (< 30 µg/l). Dessa resultat tyder på att Cr fällts ut och därmed avlägsnats från vätskefasen. Några analyser av As gjordes inte under detta försök.

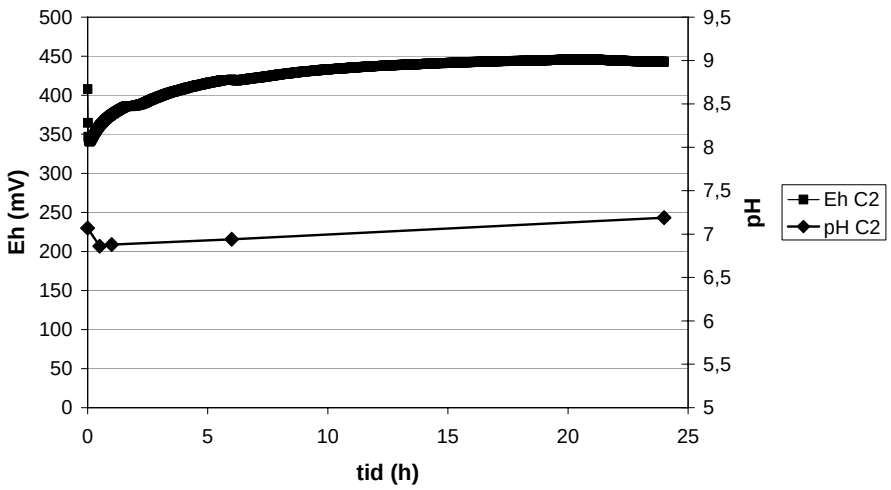


Figur 8 Förändringar i pH och Eh under försök C1

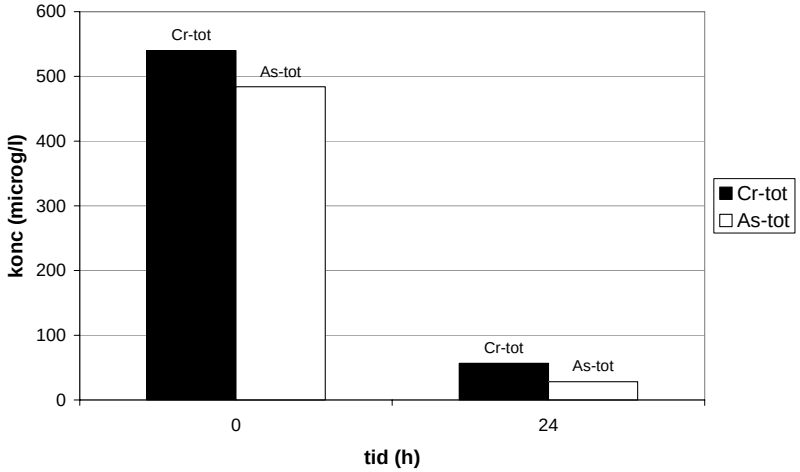
I försök C2 (molförhållande 6,9:1) var minskningen av redoxpotentialen inte lika drastisk vid Fe(II)- tillsatsen som i det tidigare försöket, se figur 9. Initialt var Eh c:a 400 mV. Det lägsta Eh-värdet uppmättes efter 5 min och var 341 mV, därefter steg det fram till 24 h. pH minskade något från tiden 0 fram till 6 h varefter även det steg. Lösningen ändrade färg, men den färgades inte särskilt kraftigt. Liksom i försök C1 bestämdes Cr(VI)-halten vid tiden 0,5 h och 1 h och den avlästes till 53 respektive 40 µg/l vilket tyder på att reduktion skett.

Analysresultaten av totalhalten Cr vid 24 h var cirka 10 % av den initiala kromhalten vilket tyder på att en stor del av kromet reducerats och fällts ut, se figur 10. Arsenikhalten sjönk till en koncentration som var c:a 6 % av den initiala varav mer än 90 % var i form av As(V).

Detta indikerar att det inte skett någon betydande reduktion av As utan att minskningen beror av att As adsorberat till och/eller samfällts med nybildade järnhydroxider.



Figur 9 Förändring i pH och Eh under försök C2

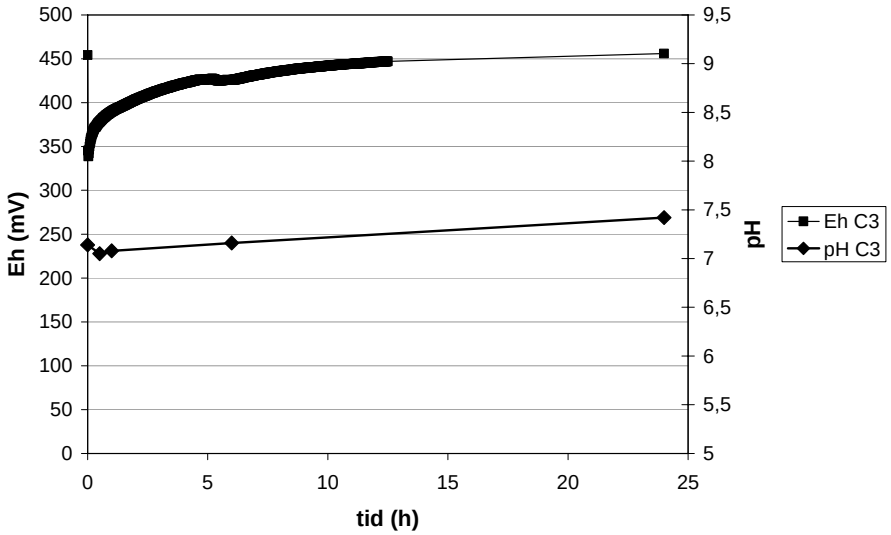


Figur 10 Totalhalter av Cr och As under försök C2

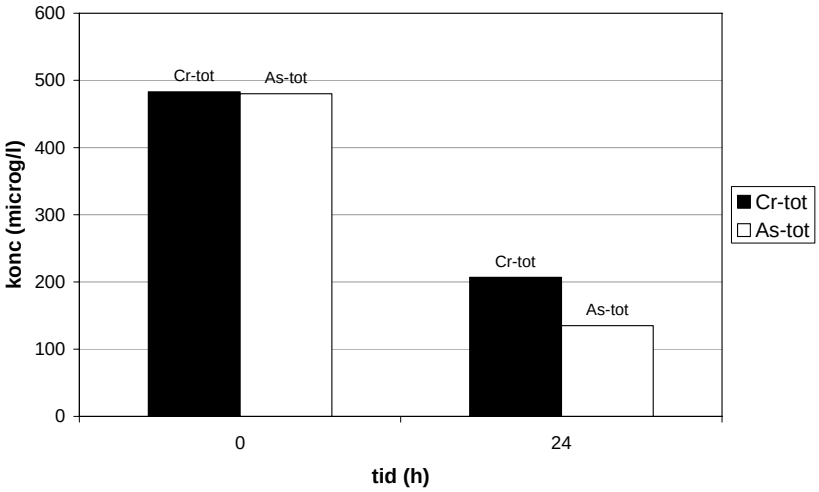
I försök C3 tillsattes Fe(II) så att molförhållandet Fe(II):Cr(VI) var 3.3:1, d.v.s. nära den mängd järn som teoretiskt är tillräckligt för att Cr(VI) ska reduceras av Fe(II). Förändringarna i redoxpotential och pH liknar de från försök C2 med inledningsvis sjunkande värden som därefter steg, se figur 11.

Resultaten för Cr visade att mängden Fe(II) inte var tillräckligt för att reducera all Cr(VI). I tabell 4 syns att Cr(VI)-koncentrationen låg på strax under 200 µg/l vid både tiden 1 h, 6h, och 24 h. Dessa resultat visar att den Cr(VI)-reduktion som förekom skedde initialt. Cr(VI)-resultaten stämmer överens med totalhalten Cr vid 24 h. Från och med 6 h ökade Cr(VI)-koncentrationen något. Eftersom ökningen är så liten går det inte att veta om detta tyder på att Cr(III) reoxiderats eller om det beror på osäkerheter i mätningen. Arsenikkoncentrationen

sjönk under försöket men inte lika mycket som i föregående försök. Totalkoncentrationen av As efter 24 h var 30 % av den initiala se figur 12. Förhållandet mellan As(V) och As(III) var i samma storleksordning som tidigare där det mesta var i form av As(V).

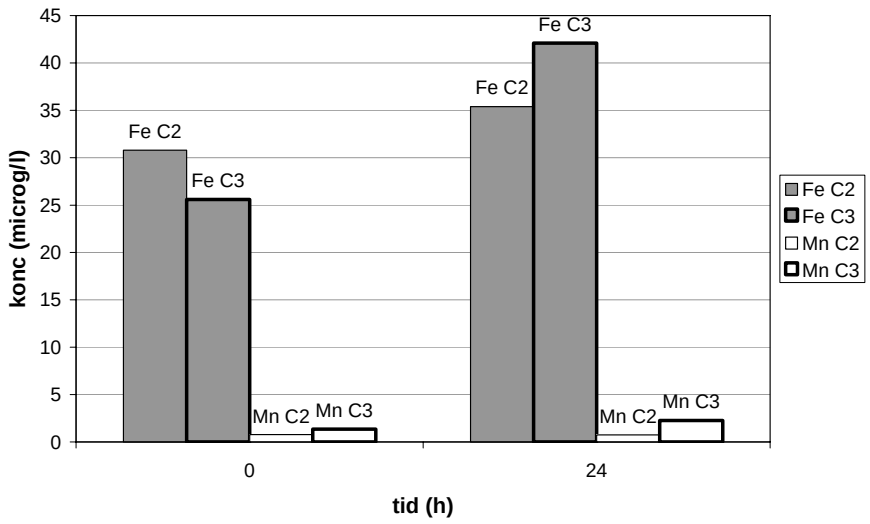


Figur 11 Förändring i pH och Eh under försök C3



Figur 12 Totalhalter av Cr och As under försök C3

Nedan i figur 13 visas koncentrationer av järn och mangan som uppmättes i försök C2 och C3. Koncentrationen vid tiden 0 representerar bakgrundshalten i proven innan någon $FeCl_2$ tillsattes. Tillsatta mängden Fe(II) var 3,72 mg/l respektive 1,86 mg/l. I figuren syns dock att koncentrationen Fe efter 24 h var < 45 µg/l. Detta tyder på att nästan all tillsatt Fe har reagerat och fällts ut.



Figur 13 Fe och Mn under försök C2 och C3

Sammanfattning försök C

Gemensamt för de tre försöken var en minskning av Eh och pH under de första minuterna, som sedan följdes av en ökning. Undantaget var pH i försök C1 som fortsatte att sjunka genom försöket även när Eh ökade. I försök C1, när molförhållandet var 69:1, var Cr(VI)-koncentrationen redan efter 1 h för låg för att kunna uppmätas och reduktionen av Cr(VI) antas vara fullständig. Under molförhållandena 6,9:1 (C2) och 3,3:1 (C3) hade Cr(VI)-koncentrationen sjunkit med c:a 90 respektive 60 % efter 1 h. I försök C2 saknas Cr(VI)-resultat från tiden 6 och 24 h vilket gör det svårt att säga om reduktionen efter 24 h är fullständig eller ej. I Försök C3 var Cr(VI)-koncentrationen över 180 µg/l vid alla mätningar varvid slutsatsen dras, att vid detta molförhållande, skedde det inte någon fullständig Cr(VI)-reduktion.

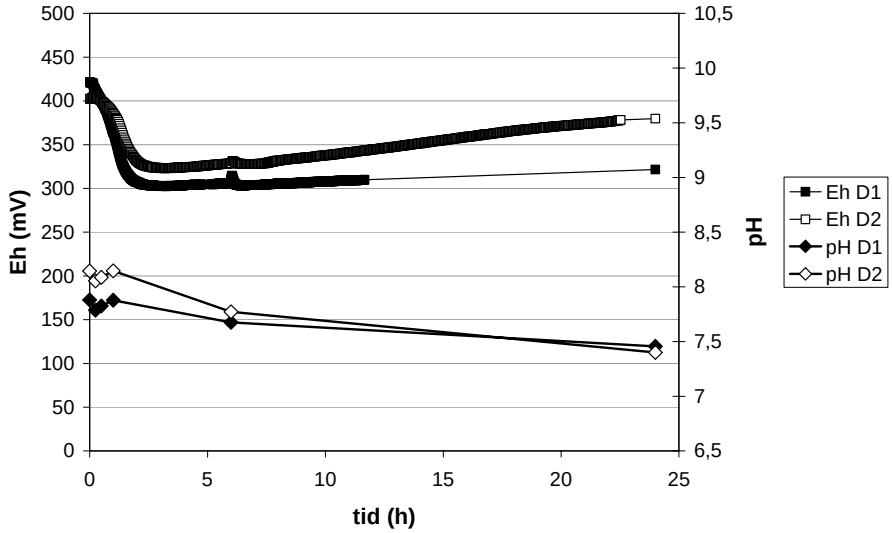
Tabell 4 Resultat från försök C) Fe(II) vid olika molförhållanden under oxiderande förhållanden.

Försök	Tid (h)	pH	Eh (mV)	Cr(VI) (µg/l)	Cr-tot (µg/l)	As-tot (µg/l)	As(III) (µg/l)
C1	0	6,8	419	-	-	-	-
	0,5	5,9	312	< 30[1]	-	-	-
	1	5,8	332	< 5[2]	-	-	-
	6	5,4	387	-	< 30[1]	-	-
	24	5,1	451	-	-	-	-
C2	0	7,07	399	-	540	484	-
	0,5	6,86	362	53[1]	-	-	-
	1	6,88	375	40[2]	-	-	-
	6	6,94	417	saknas	36[2]	-	-
	24	7,19	442	saknas	56,8	28,2	1,62
C3	0	7,14	454	-	483	480	-
	0,5	7,05	378	207[2,3]	-	-	-
	1	7,08	391	188[2]	-	-	-
	6	7,16	426	193[1]	-	-	-
	24	7,42	456	199[1]	207	135	4,39

[1] Kyvettest LCK 313 med mätintervall 0,03-1,00 mg/l (30-1000 µg/l)
[2] Kyvettest LCS 313 med mätintervall 0,005-0,25 mg/l (5-250 µg/l)
[3] Analys genomfördes 25 min efter provtagning

7.2.2 Resultat försök D) Fe(0) under oxiderande förhållanden

Eh och pH under försök D visas i figur 14, övriga resultat redovisas i tabell 5 samt i figur 16-22 nedan där resultaten från de oxiderande förhållandena jämförs med resultaten från de reducerande förhållandena. Under de tre första timmarna sjönk redoxpotentialen, därefter skedde en stigning under den resterande tiden av 24 h-perioden. pH uppvisade en initial minskning som följdes av en ökning fram till tiden 1 h, för att sedan åter minska. Utgångsvärdena för pH var skilda från varandra. Detta kan bero på att vattnet som användes i försöken inte hälldes upp vid samma tillfälle. Vid försökets slut kunde man se hur järnfilspånens ytor var täckta av ett brunfärgat lager.



Figur 14 Förändringar i Eh och pH under försök D

Tabell 5 Resultat från försök D) Fe(0) under oxiderande förhållanden.

Försök	Tid (h)	pH	Eh (mV)	Cr(VI) (µg/l)	Cr-tot (µg/l)	As-tot (µg/l)	As(III) (µg/l)
D1	0	7,88	422		496	369	-
	0,25	7,79	410	391[1]	-	-	-
	0,5	7,83	404	249[1]	-	-	-
	1	7,88	364	84[1]	81,6	55	-
	6	7,68	306	<5[2]	0,854	2,2	-
	24	7,46	322	117[2]	0,514	<1	<1
D2	0	8,15	404	-	488	495	-
	0,25	8,05	404	400[1]	-	-	-
	0,5	8,09	399	255[1]	-	-	-
	1	8,15	358	70[1]	54,6	43,3	-
	6	7,77	330	15[2]	0,952	1,41	-
	24	7,47	380	173[2]	<0,5	<1	<1

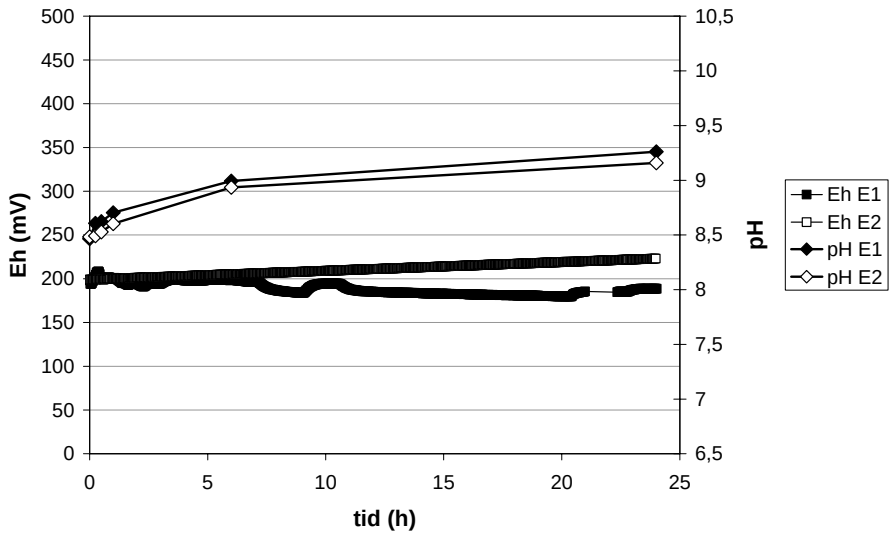
[1] Kyvettest LCK 313 med mätintervall 0,03-1,00 mg/l (30-1000 µg/l)
[2] Kyvettest LCS 313 med mätintervall 0,005-0,25 mg/l (5-250 µg/l)

Totalhalten Cr minskade under försöken och var efter 24 h under 0,6 µg/l. Cr(VI)-koncentrationen minskade under de första timmarna och vid provtagningen efter 6 h var koncentrationen under detektionsgränsen (<5 µg/l) respektive 15 µg/l. Minskningen antas vara resultatet av reduktion av Cr(VI) till Cr(III) och utfällning på järnspånen. Vid 24 h hade

Cr(VI) koncentrationen stigit till över 100 µg/l. Detta kan bero på att det Cr(VI) som tidigare reducerats reoxiderades, eventuellt av manganoxider på järnytan. Orsaken till att de uppmätta Cr(VI)-halterna var högre än de totala kromhalterna kan vara att Cr(VI)-komplex filtrerats bort och inte uppmätts vid totalhaltanalysen (se under resultat från försök F där ofiltrerade prov analyserades). Arsenikkoncentrationen sjönk och efter 24 h var koncentrationen av As-tot och As(III) <1 µg/l. Detta tyder på att järnfilspånen är en effektiv sorptionsyta för As under oxiderande förhållanden.

7.2.3 Resultat försök E) Fe(0) under reducerande förhållanden

pH och Eh visas i figur 15, övriga resultat redovisas i tabell 6 samt i figur 19-25 nedan.
Det var möjligt att med hjälp av gaserna hålla redoxpotentialen kring Eh 200 mV. Då och då krävdes det dock mindre justeringar av gasinställningarna för att redoxvärdet inte skulle driva utanför det önskade intervallet på $200 \pm 10\ mV$. Eftersom försöken ej övervakades dygnet runt var redoxpotentialen stundvis utanför detta intervall (E1 min: 180 mV max: 209 mV, E2 min: 188 mV max: 234 mV). Till skillnad från försök D steg pH under hela tidsperioden under försök E vilket tyder på att det är olika reaktioner som sker under oxiderande respektive reducerande förhållanden.



Figur 15 Förändringar i Eh och pH under försök E

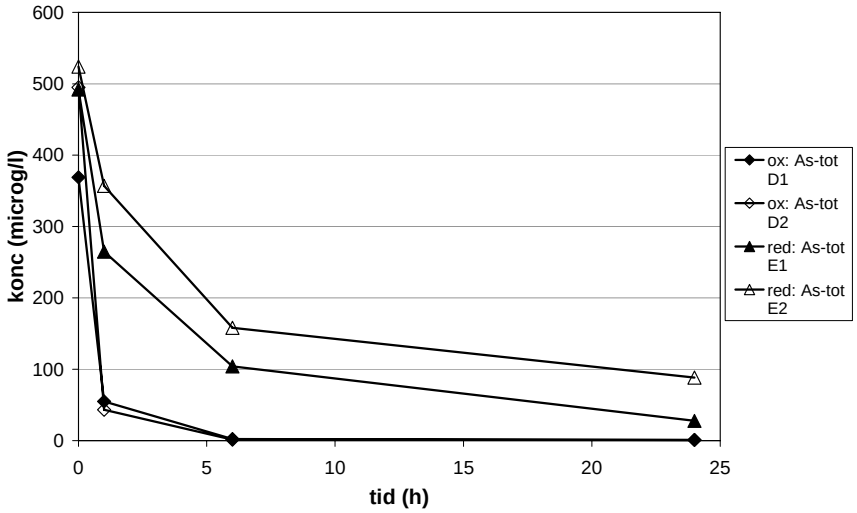
Cr(VI)-koncentrationen sjönk med tiden och till skillnad från de oxiderande förhållandena i försök D fortsatte koncentrationen att sjunka under hela försöket och var vid 24 h under detektionsgränsen. Detta tyder på att det under reducerande yttre förhållanden, efter hand, inte skedde någon reoxidation av det Cr(VI) som reducerats. Analysresultaten för totalhalten Cr stämmer mycket väl överens med Cr(VI)-resultaten. Det tyder på att allt löst Cr var i form av Cr(VI). Totalhalten av Cr sjönk under perioden och analyserades till < 10 µg/l vid tiden 24 h. Arsenikkoncentrationen sjönk, men inte till lika låga halter som i försök D. Efter 24 h var den totala arsenikkoncentrationen 29 respektive 88 µg/l varav < 10 % var i form av As(III).

Tabell 6 Resultat från försök E) Fe(0) under reducerande förhållanden.

Försök	Tid (h)	pH	Eh (mV)	Cr(VI) (µg/l)	Cr-tot (µg/l)	As-tot (µg/l)	As(III) (µg/l)
E1	0	8,47[3]	198	504[1]	481	492	7,12
	0,25	8,61	193	392[1]	-	-	-
	0,5	8,62	199	284[1]	-	-	-
	1	8,70	201	179[1]	164	265	-
	6	8,99	198	17[2]	16,2	104	-
	24	9,26	189	< 5[2]	0,551	27,8	2,52
E2	0	8,48	192	524	493	524	15,6
	0,25	8,49	200	430	-	-	-
	0,5	8,53	196	352	-	-	-
	1	8.60	194	251	258	357	-
	6	8,94	199	44[2]	48,7	158	-
	24	9,16	191	< 5[2]	9,27	88,4	6,37

[1] Kyvettest LCK 313 med mätintervall 0,03-1,00 mg/l (30-1000 µg/l)
[2] Kyvettest LCS 313 med mätintervall 0,005-0,25 mg/l (5-250 µg/l)
[3] > 8,47

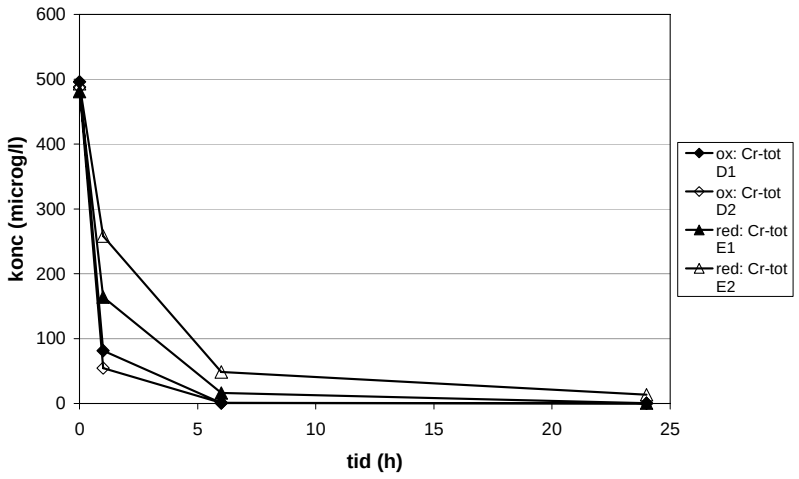
I figur 16-22 nedan jämförs koncentrationen av olika ämnen under oxiderande och reducerande förhållanden. I figur 16 visas hur arsenikkoncentrationen sjönk mycket snabbare under oxiderande förhållanden än under reducerande förhållanden. Avlägsnandet av As var stort under båda försöken men störst under oxiderande förhållanden, 100 %, jämfört med 80 % under reducerande förhållanden. Dessa resultat överensstämmer till stor del med resultaten från Bang *et al*. (2005), som visade att arsenikborttagandet var större under oxiderande förhållanden än under reducerande förhållanden. Detta förklarades med att korrosion och därmed bildning av järnhydroxider gynnas av en aerob miljö.



Figur 16 As-tot under oxiderande respektive reducerande förhållanden vid tillsats av Fe(0)

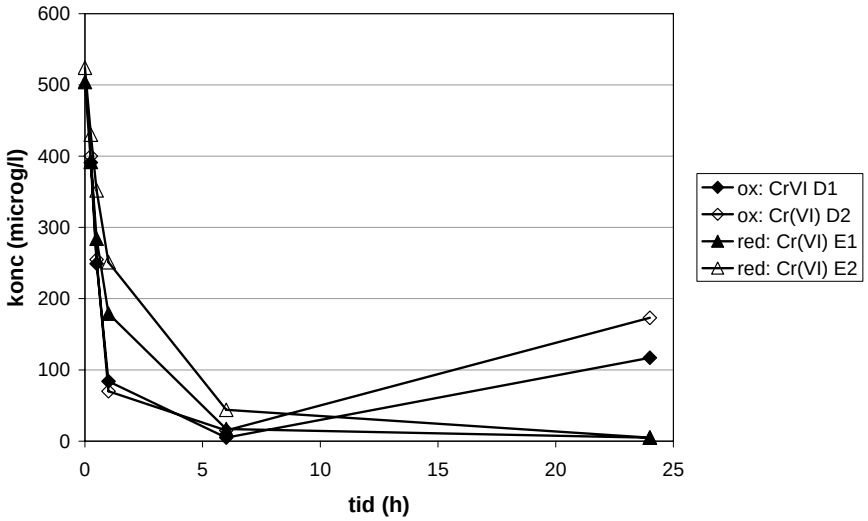
Totalhalten av Cr uppvisade ett liknande förlopp som totalhalten av As med snabbare och mer fullständigt avlägsnande under oxiderande förhållanden jämfört med reducerande förhållanden, se figur 17. Detta är överraskande eftersom man förväntar sig att reduktion av

Cr(VI) till Cr(III) och därmed utfällning av kromhydroxider gynnas av en reducerande miljö. Skillnaden i borttagande av Cr-tot mellan de olika miljöerna än dock mindre än var det var för totalhalten av As.

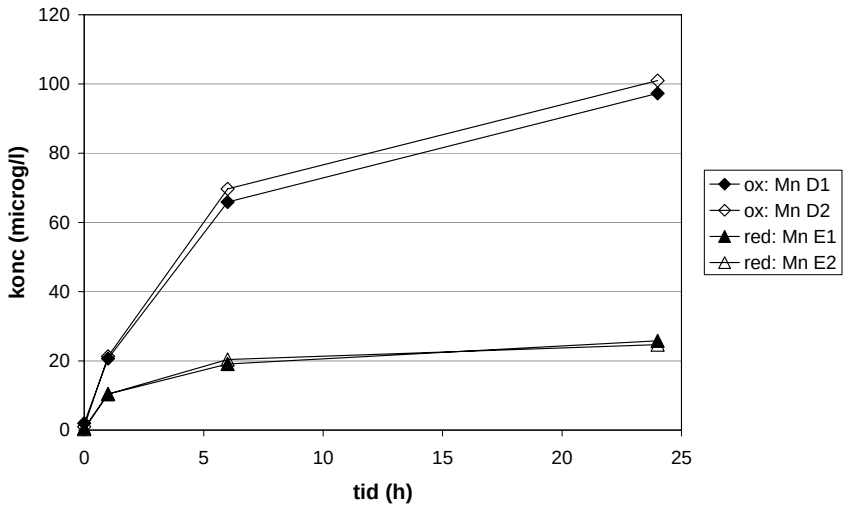


Figur 17 Cr-tot under oxiderande respektive reducerande förhållanden vid tillsats av Fe(0)

Jämförelsen för resultaten från Cr(VI)-analyserna visas i figur 18. Minskningen var snabbare under oxiderande förhållanden än under reducerande förhållanden. Däremot hade Cr(VI)-koncentrationen ökat under oxiderande förhållanden vid provtagningen efter 24 h medan den under reducerande förhållanden var under detektionsgränsen. Eftersom manganoxider kan reoxidera Cr(III) till Cr(VI) (se stycke 3.3.2) plottades koncentrationen av mangan (Mn) från försöken under oxiderande respektive reducerande förhållanden. Resultatet finns i figur 19 nedan. Under oxiderande förhållanden var Mn-koncentrationen stigande och inledningsvis var ökningen mycket snabb. Även under reducerade förhållanden steg koncentrationen men detta skedde långsammare och inte till lika hög koncentrationen efter 24 h. Att ökningen av Mn i lösningen var större under oxiderande förhållanden än under mer reducerande förhållandet var oväntat, eftersom MnO_2 inte är stabilt under reducerande förhållanden.

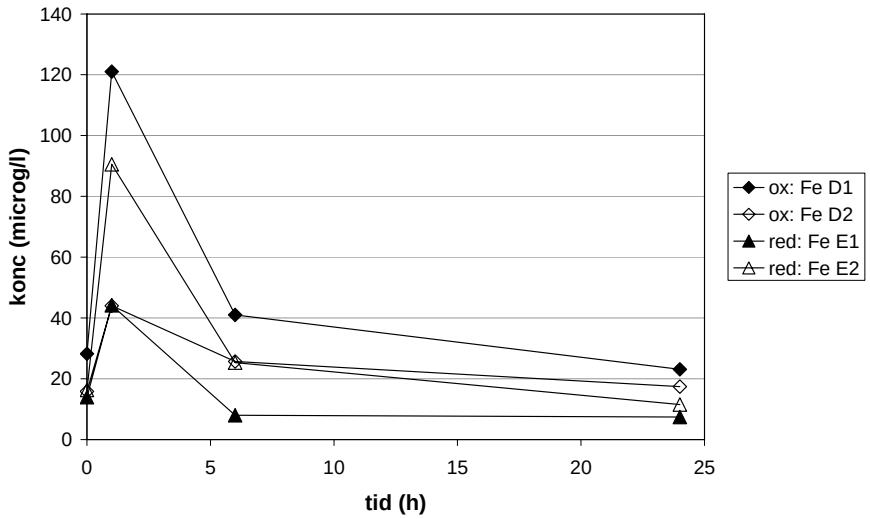


Figur 18 Cr(VI) under oxiderande respektive reducerande förhållande vid tillsats av Fe(0)



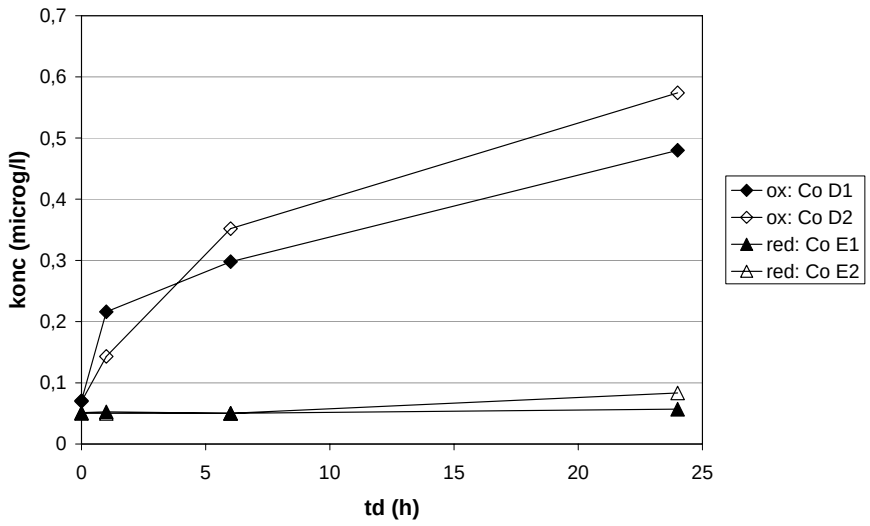
Figur 19 Mn under oxiderande respektive reducerande förhållanden vid tillsats av Fe(0)

Nedan i figur 20 jämförs koncentrationen av Fe under de olika förhållandena. Här följs inte resultaten från dubbelproverna åt lika tydligt som i ovanstående jämförelser. Både under oxiderande och reducerande förhållanden ökade Fe-koncentrationen i lösningen efter att Fe(0) tillsats. Den högsta koncentrationen uppmättes efter 1 h och sjönk sedan till under 30 µg/l för alla fyra försök.



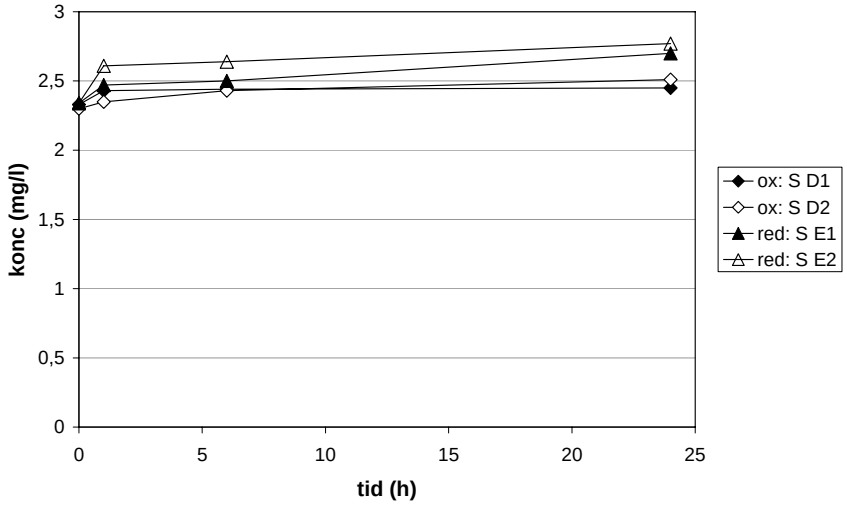
Figur 20 Fe under oxiderande respektive reducerande förhållanden vid tillsats av Fe(0)

Koncentrationen av kobolt (Co) illustreras i figur 21. Liksom för Mn syns en stor skillnad mellan de båda försöksförhållandena. I den oxiderande miljön steg Co-koncentrationen medan det i den reducerande miljön knappt skedde någon ökning alls.



Figur 21 Co under oxiderande respektive reducerande förhållanden vid tillsats av Fe(0)

Även koncentrationen av svavel (S) under försöket plottades vilket visas i figur 22. Under reducerande förhållanden steg koncentrationen mer än under oxiderande förhållanden. Skillnaden i koncentrationsökning var dock inte lika markant som för Mn och Co.



Figur 22 S under oxiderande respektive reducerande förhållanden vid tillsats av Fe(0)

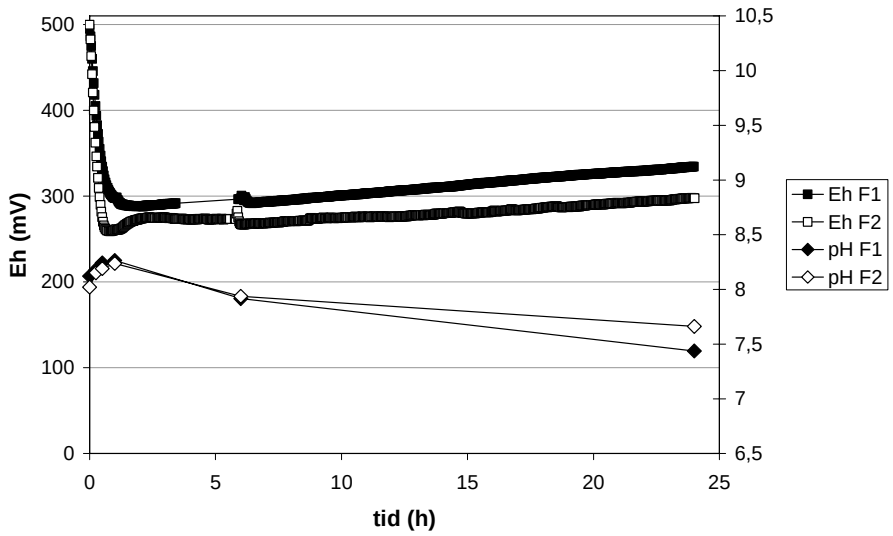
7.2.4 Resultat försök F) Syratvättad Fe(0) under oxiderande förhållanden

Resultaten från försök F med syratvättade järnspån finns i tabell 7 och i figurerna 23 till 30. I figur 23 visas förändringarna i pH och Eh. Dessa skiljer sig inte särskilt från det tidigare försöket under oxiderande förhållanden, försök D.

Tabell 7 Resultat från försök F) Syratvättad Fe(0) under oxiderande förhållanden.

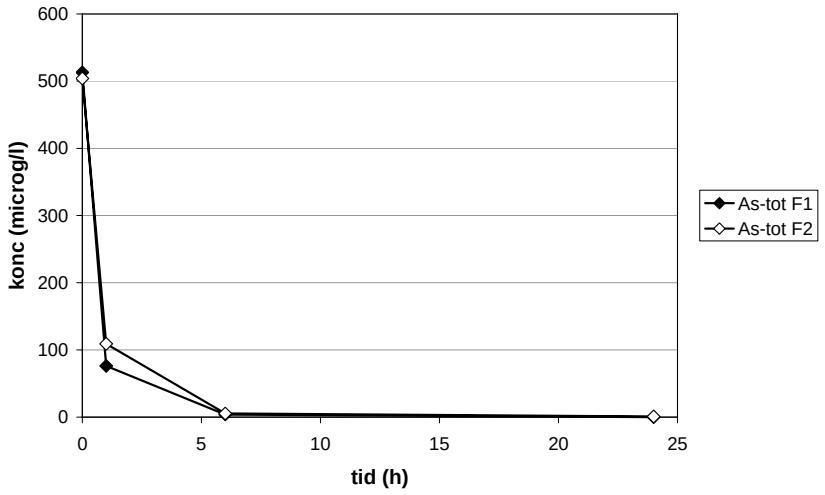
Försök	Tid (h)	pH	Eh (mV)	Cr(VI) (µg/l)	Cr-tot (µg/l)	As-tot (µg/l)	As(III) (µg/l)	Cr-tot Ofiltrerat (µg/l)	As-tot Ofiltrerat (µg/l)
F1	0	8,12	495	490[1,3]	498	513	15,1	-	-
	0,25	8,18	405	176[1,3]	-	-	-	-	-
	0,5	8,24	341	66[1,3]	-	-	-	-	-
	1	8,26	298	63[1,3]	56,7	76,2	-	-	-
	6	7,92	297	< 5[2,3]	3,02	3,83	-	-	-
	24	7,44	335	50[2,3]	<0,6	<1	<1	44	53,9
F2	0	8,02	500	489[1]	489	504	17,9	-	-
	0,25	8,15	362	176[1]	-	-	-	-	-
	0,5	8,19	276	143[1]	-	-	-	-	-
	1	8,24	261	77[1]	87,7	109	-	-	-
	6	7,94	273	< 5[2]	3,2	5,28	-	-	-
	24	7,66	297	149[2]	0,51	1,08	<1	141	146

[1] Kyvettest LCK 313 med mätintervall 0,03-1,00 mg/l (30-1000 µg/l)
[2] Kyvettest LCS 313 med mätintervall 0,005-0,25 mg/l (5-250 µg/l)
[3] Ej korrekt tillvägagångssätt under kyvettest



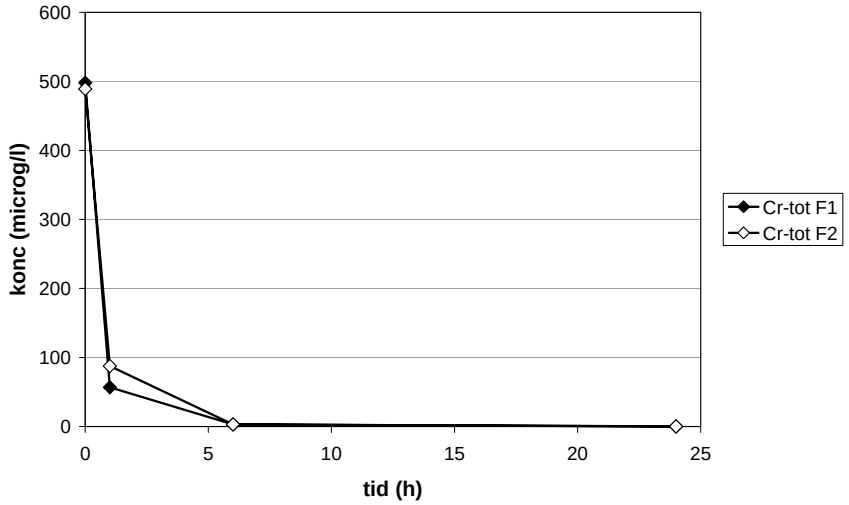
Figur 23 Förändringar i Eh och pH under försök F

Även resultaten från totalkoncentration av As liknar de från försök D, med en snabb minskning under den första timmen och efter 24 h var koncentrationen nära 1 µg/l, se figur 24.

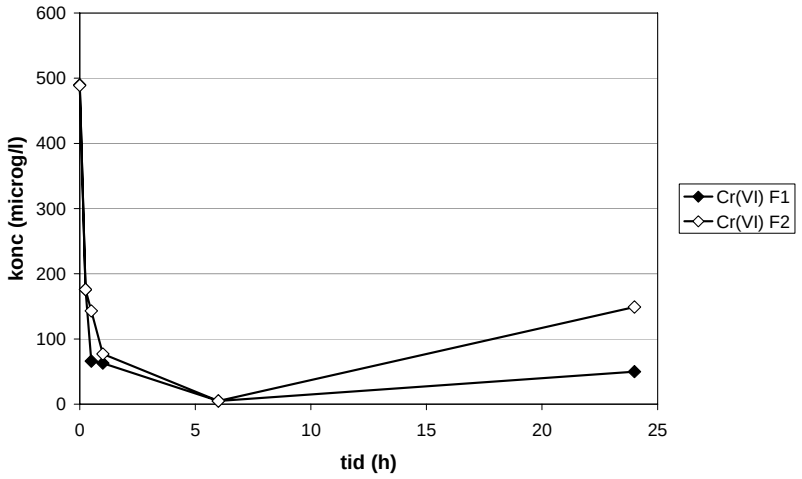


Figur 24 As-tot under oxiderande förhållanden vid tillsats av syratvättad Fe(0)

I figur 25 och 26 har koncentrationen av totala kromhalten respektive Cr(VI) plottats. Resultatet liknar de från försök D med ett snabbt avtagande under den första timmen, låga halter efter 6 h och mycket högre slutkoncentration av Cr(VI) än Cr-total. De ofiltrerade proven som togs i försök F efter 24 h visade en total Cr-koncentration på 44 respektive 141 µg/l, alltså betydligt högre än de filtrerade proven. Detta tyder på att efter 24 h finns Cr i en form som fastnar under filtreringen och som därmed inte uppmättes under totalanalysen. Cr(VI)-analysen skedde däremot med ofiltrerade prov vilket kan förklara skillnaden mellan Cr(VI) och Cr-tot som skådats efter 24 h. Även As påverkades av filtreringen. De filtrerade proven som togs efter 24 h visade mycket låga halter medan de ofiltrerade proven visade i 53,9 respektive 146 µg/l. As(III)-koncentrationen var efter 24 h <1 µg/l, se tabell 7.

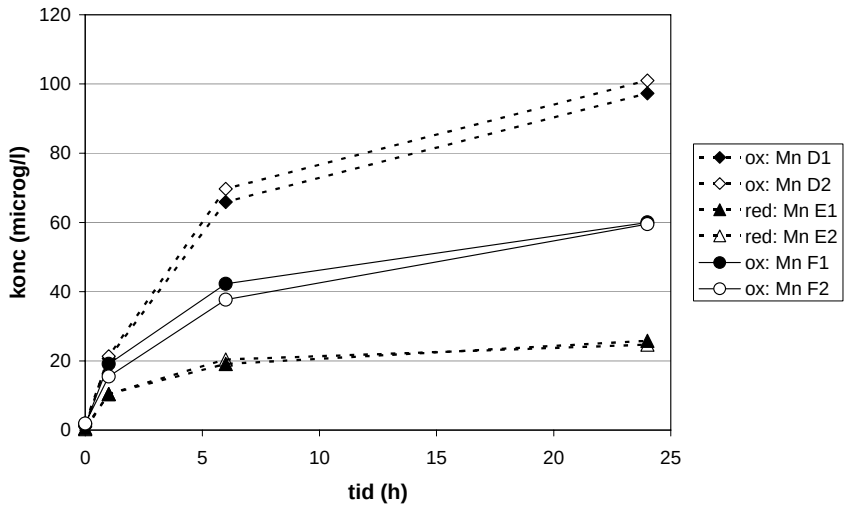


Figur 25 Cr-tot under oxiderande förhållanden vid tillsats av syratvättad Fe(0)

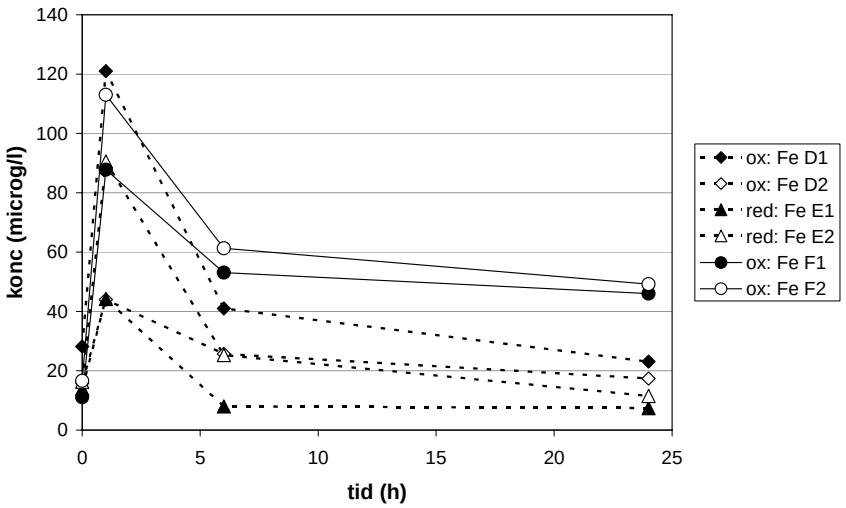


Figur 26 Cr(VI) under oxiderande förhållanden vid tillsats av syratvättad Fe(0)

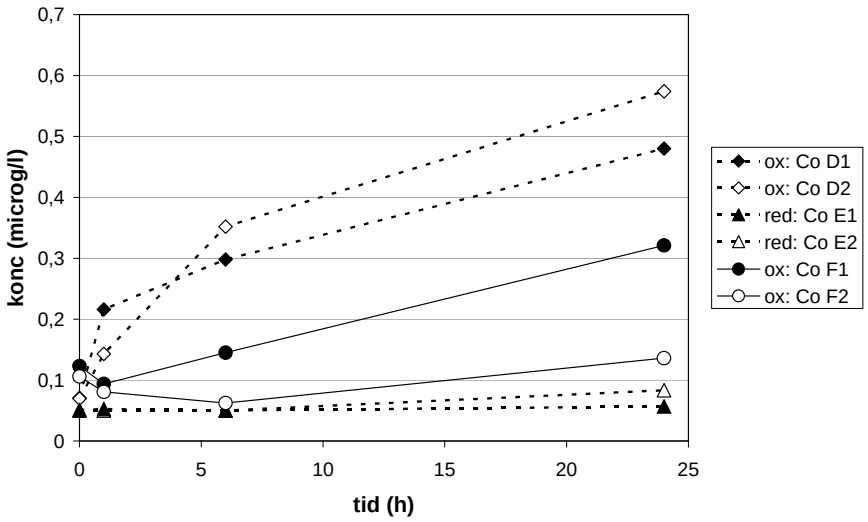
Koncentrationen av Mn, Fe, Co och S visas i figur 27-30 nedan. De skiljer sig från resultaten från det tidigare försöket som genomfördes under oxiderande förhållanden (försök E). De uppmätta koncentrationerna av Mn och Co låg mellan resultaten från försök D och E. Fe och S var närmare resultaten från försök D. Orsaken till skillnaderna kan vara att en del Mn och Co tvättats bort under syrabehandlingen.



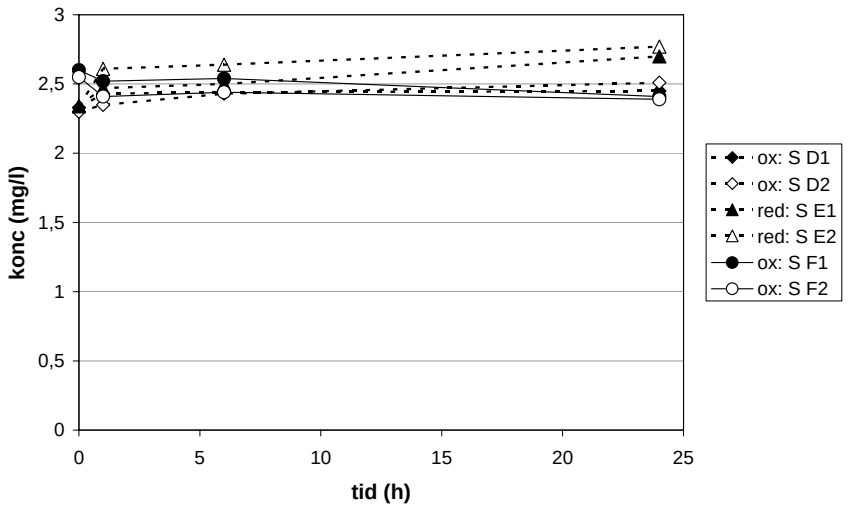
Figur 27 Mn under oxiderande förhållanden vid tillsats av syratvättad Fe(0), heldragna linjer. Streckade linjer visar resultat från försök D och E.



Figur 28 Fe under oxiderande förhållanden vid tillsats av syratvättad Fe(0), heldragna linjer. Streckade linjer visar resultaten från försök D och E.



Figur 29 Co under oxiderande förhållanden vid tillsats av syratvättad Fe(0), heldragna linjer. Streckade linjer visar resultaten från försök D och E.



Figur 30 S under oxiderande förhållanden vid tillsats av syratvättad Fe(0), heldragna linjer. Streckade linjer visar resultaten från försök D och E.

8. Diskussion

8.1 Metod

De geokemiska modelleringarna visade att det teoretiskt finns ett intervall där både Cr och As befinner sig i det tillstånd som är att föredra, d.v.s. i form av de mindre toxiska och mindre mobila Cr(III) och As(V). Metoden att utföra batchförsök under reducerande förhållanden genom att styra partialtrycket av H_2 visade sig fungera väl. Systemet var överraskande stabilt och det var möjligt att hålla redoxpotentialen i ett önskat intervall, även om det var känsligt för ändringar av gasinställningarna. Inställningarna av gasflöde kunde antagligen ha underlättats om man använt massflödesmätare konstruerade för mindre flöden. En lägre procenthalt av CO_2 kunde ha gjort kontrollen av pH lättare att genomföra.

8.2 Resultat

Under de redoxförhållanden som uppnåddes under försök B, (c:a -140 mV efter 166 h) skedde inte någon stor minskning av Cr(VI)-koncentrationen. Detta reducerande förhållande var alltså *inte* tillräckligt för att reducera Cr(VI). Reduktionen av Cr(VI) med Fe(II) i försök C var snabb och skedde initialt. Detta stämmer överens med resultat från Eary & Rai (1988). De observerade att reduktionen av Cr(VI) var fullständig redan inom de första 1-2 minuterna efter tillsatsen av Fe(II). Eary & Rai (1988) observerade dessutom att Fe(II) oxiderades av Cr(VI) även under förhållanden med god syretillgång. Detta står i kontrast till att man normalt kan tänka sig att Fe(II) inte primärt oxideras av Cr(VI) i en syrerik miljö eftersom syre lätt oxiderar Fe(II) till Fe(III) (Fendorf 1995).

I försöken med järnfilspån skedde inledningsvis en tydlig minskning av Cr och As både under oxiderande och reducerande förhållanden. Cr-tot och Cr(VI) sjönk snabbare under oxiderande förhållanden än under reducerande förhållanden. Detta tolkas här som om Fe(0), i en oxiderande miljö, primärt *inte* oxideras av löst O_2 på bekostnad av en lägre grad av Cr(VI)-reducering. Att arsenikkoncentrationen avtog snabbare och mer fullständigt under oxiderande förhållanden var förväntat eftersom bildningen av järnhydroxider gynnas av syretillgång. Skillnaden i effektivitet mellan oxiderande och reducerande förhållanden var i försöken inte lika markant som under studier utförda av Bang *et al.* (2005). De visade att borttagande av As(V) var endast 10 % under reducerande förhållanden jämfört med nästan 100 % under oxiderande förhållanden vid försök utförda vid pH 6 och vid en 200 ggr högre arsenikkoncentration. Om avlägsnandet av As enbart rörde sig om sorption av arsenikspecierna är inte känt. Fastläggning genom medfällning med järnhydroxider är en annan möjlig förklaring (Lien & Wilkin 2005). Förekomst av oxidskikt på järnytorna samt vilken typ av Fe(0) som används och kan också spela en stor roll hur effektivt avlägsnande av As är (se t.ex. Su & Puls (2001) och Manning *et al.* (2002)).

Den ökande Cr(VI)-koncentrationen som uppmättes i slutet av de oxiderande försöken var inte väntad. Tidigare studier har visat på god kapacitet för avlägsnande av Cr(VI) med Fe(0) i öppna system (Blowes *et al.* 1997). Hypotesen om att befintliga MnO_2 på järnytorna kan reoxidera Cr(III) testades genom syratvätt. Resultaten visade att även i detta försök skedde en reoxidation av Cr(III). Ökande Mn-halter indikerade att MnO_2 även i detta fall spelade en viktig roll som oxidationsmedel. Dock uppmättes lägre koncentration av Mn än tidigare, vilket tolkas som att syratvätten inte varit tillräcklig för att avlägsna all MnO_2.

En teori som skulle kunna förklara varför Cr(VI) efter en tid ökade under de oxiderande förhållandena men inte under reducerande förhållanden kan vara skillnader i hur Cr fälldes ut. Antag att Fe(0) under reducerande förhållanden främst oxiderades av enbart Cr(VI) medan det under oxiderande förhållanden oxiderades av både Cr(VI) och O_2. Detta skulle kunna leda till att olika slags fällningar bildades vilket som in sin tur gjorde Cr olika tillgängligt för MnO_2. En annan hypotes till den ökande Mn-koncentrationen under oxiderande förhållanden är att Mn fanns i metallen och frigjordes under oxidationen av Fe.

Det har inte gått att hitta uppgifter om eventuell MnO_2 reoxidation av Cr(III) i den litteratur som lästs om tidigare studier angående Fe(0) som reaktivt material för Cr(VI). Orsaken till att detta saknas kan vara att försök vanligtvis utförs vid högre Cr-halter än vad som användes under denna studie och att det av den anledningen inte observerats någon inverkan av MnO_2. Efter vad denna studie visat och eftersom det är dokumenterat att MnO_2 har potential till att reoxidera Cr(III) kan det emellertid vara av vikt att använda sig Fe(0) material med lågt MnO_2 innehåll.

Utvecklingen av pH skiljde sig mellan oxiderande och reducerande förhållanden. Enligt reaktion (3) och (4) på sidan 21 medför oxidation av Fe(0) en ökning av pH. Under försök D och F, som utfördes under oxiderande förhållanden, skedde emellertid en minskning av pH. Initialt ökade dock pH i försök F. Under försök E steg pH. Även denna skillnad pekar på att det är olika rektioner som skett, både under olika faser av tidsperioden samt under de olika redoxförhållandena.

Orsaken till att de uppmätta halterna Cr(VI), efter 24 h under oxiderande förhållanden, stort översteg resultaten från totalanalysen av Cr kan vara skillnader i provbehandling. Alla prov som analyserades för totalhalt filtrerades genom membranfilter (45 µm). De prov som analyserades med avseende på Cr(VI) under försök D-F filtrerades inte. Anledningen till detta var att det från och med försök D fanns tillgång till analysinstrument i samma lokal som där försöken utfördes, något som inte fanns under de tidigare försöken. Då togs beslutet att analysera ofiltrerade prov för att minimera risken att provet skulle syresättas och ändras under filtrering och följande pipettering. Denna skillnad i provbehandling utvärderades genom att analysera totalhalten både för filtrerade *och* ofiltrerade prov efter 24 h under försök F. Totalhalten Cr var betydligt högre i de ofiltrerade proven och detta tolkas som att Cr mellan tiden 6 till 24 h har bildat komplex som var > 45 µm och därför inte passerade membranfiltret. De överrensstämmande värdena från Cr(VI) analysen och de ofiltrerade totalhaltsproven tyder på att Cr var i form av Cr(VI). Även totalhalten As var högre i de ofiltrerade proven. De ofiltrerade proven uppvisade en Fe-koncentration som var mer än 300 ggr högre än i de filtrerade proven. Under antagandet att ofiltrerade prov i försök D hade visat samma höga resultat förmodas att en viss del av Cr ingick i komplex tillsammans med Fe och var även orsaken till de kontrasterande Cr(VI) och Cr-tot resultaten i försök D.

8.3 Osäkerheter och felkällor

Mätning av redoxpotential kan innebära osäkerheter. I försöken uppvisade dock lösningen stabila mätvärden. Enligt bruksanvisningen för Eh-elektroden kan avläsningar i lösningar innehållandes kromjoner ge instabila resultat. Med anledning av de låga koncentrationerna av ämnet förmodas att detta inte ska ha stört mätningarna.

I försök B och C fanns analysinstrumentet för Cr(VI) ej i samma lokal som övrig utrustning. Därför krävdes några minuter i transporttid mellan provtagning till att Cr(VI)-analysen genomfördes. För att undersöka om detta dröjsmål hade någon inverkan på resultaten genomfördes en analys där provet transporterades under de 2 min som det tar för provet att reagera med reagensen. Detta resultat skilde sig inte från det som tagit längre tid mellan provtagning och analystillfälle. Proven i försök C1 hade en Fe(II) koncentration på 37 mg/l. I instruktionerna för Dr. Lange testerna LCK 313 och LCS 313 anges att Fe(III) i halter under 10 mg/l inte ska påverka analysen. För att understiga denna gräns späddes därför proven under försök C1 fyra gånger för att inte järnet skulle störa analysen.
Under försök F1 utfördes Cr(VI)-analysen felaktigt. Normalt vändes respektive skakades kyvetterna två gånger, vid provtillsatsen och två min efter provtillsatsen, för att provet skulle omblandas med reagenserna. Vid provtagning efter 0 h, 0,25 h, 0,5 h och 1 h genomfördes endast den senare skakningen. Vid provtagning efter 6 h och 24 h misstänks blankprovet som proven jämfördes med ha varit gammalt.

9. Slutsatser

Försöken har gett vägledning i de frågor som inledningsvis ställdes och följande slutsatser kan dras:

- Fe(0) har potential att avlägsna både As och Cr från förorenat vatten både under oxiderande och svagt reducerande förhållanden genom sorption respektive reducering och utfällning. Detta är ett gynnsamt resultat om man beaktar de redox-dynamiska förhållanden som råder vid Klippan Läderfabrik.
- Yttre redoxförhållanden påverkar avlägsningshastigheten och effektiviteten. Under oxiderande förhållanden går avlägsnandet snabbare och är för As mer fullständigt än under reducerande förhållanden.
- Indikationer finns på att manganoxider på järnytorna kan reoxidera Cr(III) till Cr(VI).
- En del Cr(VI) och As i lösningen förekommer bundet till kolloider/partiklar.

Att utifrån denna studie dra några slutsatser om vilka redoxförhållanden som är optimala vid användandet av ett markfilter är svårt. Däremot har försöken visat att redoxförhållandena har betydelse för reningen av krom- och arsenikförorenat vatten med Fe(0) vilket är viktigt att beakta vid utformande av markfilter.

10. Referenser

Ainsworth C.C., Pilon J.L., Gassman P.L., Van Der Sluys W.G. (1994). Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect, *Soil Sci. Soc. Am. J.,* 58, 1615-1623.

Appelo C.A.J., Postma D. (1996). Geochemistry, groundwater and pollution.

Bang S., Korfiatis G. P., Meng X. (2005). Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.*, 121, 61-67.

Bendz D. (2004). Undersökning av föroreningsnivåns och grundvattennivåns variation över tiden vid Klippans Läderfabrik, mars-dec 2003.

Blowes D. W., Ptacek C. J. Jambor J. L. (1997). In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls. *Environ. Sci. Technol.,* 31, 3348-3357.

Boyle F. W., Jr., Lindsay W. L. (1986). Manganese Phosphate Equilibrium Relationships in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 588-593.

Conviro AB, DGE Mark och Miljö AB (2004). Nulägesrapport för huvudstudie, Klippans Läderfabrik.

Dixit S.,Hering J. G. (2003). Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4182-4189.

Eary L. E., Rai D. (1987). Kinetics of Chromium(III) Oxidation to Chromium(VI) by Reaction with Manganese Dioxide. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1187-1193.

Eary L. E., Rai D. (1988). Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 972-977.

Farrell J., Wang J., O'Day P., Conklin M. (2001). Electrochemical and Spectroscopic Study of Arsnate Removal from Water Using Zero-Valent Iron Media. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2026-2032.

Fendorf S. E. (1995). Surface reactions of chromium in soils and water. *Geoderma*, 67, 55-71.

Fendorf S. E., Zasoski R. J. (1992). Chromium(III) Oxidation by δ-MnO_2. 1. Characterization. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 79-85.

Gavaskar A., Gupta N., Sass B., Janosy R., Hicks J. (2000). Final design guidance for application of permeable reactive barriers for groundwater remediation. Batelle Press, Columbus Ohio.s

Gemeinhardt C., Müller S.,Weigand H., Marb C. (2004). Chemical immobilisation of arsenic and chromium in contaminated soils using iron(II)sulphate –advantages and pitfalls. Conference Eurosoil 2004, sept 4-12, Freiburg, Germany,

Holm P. E., Villholt K. G., Asmussen O. W., Andersen L. (2000). Undersogelse af den kemiske sammansaettningen og form (speciering) af arsen i forurenet grundvand.

ITRC (2005). Interstate Technology & Regulatory Council. Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions.

J&W (2002) Läderfabriken Klippan, Fördjupad miljöteknisk markundersökning.

Kemikalieinspektionen (2005) Bekämpningsmedelsregistret. Söksidan. http://apps.kemi.se/bkmregoff/default.cfm (2005-10-13)

Kjeldsen P. 2004. Reaktive vaegge og filter med jernspåner- en sammenfatning. Miljoprojekt Nr. 916, 2004.

KM (Kjessler & Mannerstråle) Miljöteknik AB (1997). Läderfabriken, Inventering och riskklassning, Orienterande fas (fas 1).

KM (Kjessler & Mannerstråle) Miljöteknik AB (1997). Läderfabriken, Översiktlig miljöteknisk markundersökning, Fas 2.

Koretsky C. (2000). The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *J. Hydrology*, 230, 127-171.

Kotas J., Stasicka Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution,* 107, 263-283.

Lien H.-L., Wilkin R. T. (2005). High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere* 59, 377-386.

Locht T., Kjeldsen P. (1999). Reduction av krom(vI) i grundvand ve hjaelp af jernspåner. Miljoprojekt nr.497, 1999

Manning B. A., Hunt M. L., Amrhein C., Yarmoff J. A. (2002). Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products. *Environ. Sci Technol.*, 36, 5455-5461.

Melitas N. Chuffe-Moscoso O. Farrell J. (2001). Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects. *Environ. Sci Technol.*, 35, 3948-3953.

Melitas N., Conklin M., Farrell J. (2002). Elecrochemical Study of Arsenate and Water Reduction on Iron Media Used for Arsenic Removal from Potable Water. *Environ. Sci Technol.*, 36, 3188-3193.

Naturvårdsverket (1990). Sötvatten '90, Strategi för god vattenkvalitet i sjöar, vattendrag och grundvatten. Solna, Statens Naturvårdsverk 1990.
Naturvårdsverket (2002) Bedömningsgrunder för miljökvalitet. Grundvatten. http://www.naturvardsverket.se/index.php3?main=/dokument/lagar/bedgrund/grv/grvdok/grvmet.html (2006-01-18)
Nielsen J. L. (2004). In situ fiksering av arsen I jord/grundvand –laboratorieforsog. Eksamensprojekt ved Miljo og Ressourser DTU.
Ouyang Y., Dilip Shinde, Mansell R. S., Harris W. (1996). Colloid-Enhanced Transport of Chemicals in Subsurface Environments: A Review. *Environ. Sci. Technol*., 26(2), 189-204.
Patrick W. H., Jr., Williams B. G., Moraghan J. T. (1973). A simple system for controlling redox potential and pH in soil suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37, 331-332.
Paul C. J., Khan F. A., Puls R. W. (2002). *In Situ* Reduction of Chromium-contaminated Groundwater, Soils, and Sediments by Sodium Dithionite. I *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers.*
Pratt A. R., Blowes D. W., Ptacek C. J. (1997). Products of Chromate Reduction on Proposed Subsurface Remediation Material. *Environ. Sci. Technol.,* 31, 2492-2498.
Puls R. W., Paul C. J., Powell R. M. (1999a). The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Appl. Geochem.*, 14, 989-1000.
Puls R. W., Blowes D. W., Gillham R. W. (1999b). Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina. *J. Hazard. Mater.,* 68, 109-124.
Reddy C. N., Jugsujinda A., Patrick W. H., Jr. (1976). System for growing plants under controlled redox potential-pH conditions. *Agronomy Jour.*, 68, 987-989.
Reddy K. J., Jianping L. (2000). Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction. *Wat. Res.*, 34 (3), 995-1001.
Reddy K. J., Blaylock M. J. (1995). Effects of Redox Potential on the Speciation of Selenium in Ground Water and Coal-Mine Backfill Materials, Wyoming. Proceedings of the 12th Annual National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, June 3-8, 1995, Gillette, Wyoming. 230-236.
Richardson, J. P., Nicklow, J. W. (2002). *In Situ* Permeable Reactive Barriers for Groundwater Contamination. *Soil and Sediment Contamination*, 11(2), 241-268.
Schwab A. P., Lindsay W. L. (1983). Effect of Redox on the Solubility and Availability of Iron. *Soil Sci. Sci.Am.J.*, 47, 201-205.
Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.,* 17, 517-568.
Staffordshire University (2000). http://www.staffs.ac.uk/schools/sciences/geology/restricted/pastexam/exams01/525.html (2006-01-19)
Stumm W., Morgan J. J. (1996). Aquatic chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.
Su C., Puls R. W. (2001a). Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox, Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1487-1492.
Su C., Puls R. W. (2001b). Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Effects of Phosphate, Silicate, Carbonate, Borate, Sulfate, Chromate, Molybdate, and Nitrate, Relative to Chloride. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4562-4568.
Svenska livsmedelsverket (2005) Livsmedelverkets föreskrifter om dricksvatten SLVFS 2001:30. http://www.slv.se/upload/dokument/Lagstiftning/2000-2005/2001_30.pdf (2006-01-18)
Tchounwho P. B., Patlolla A. K., Centeno J. A. (2003). Carcinogenic and Systemic Health Effects Assosiated with Arsenic Exposure - A Critical Review. *Toxicology Pathology,* 31, 575-588.
U.S. Environmental Protection Agency (1998). Toxicological Review of Hexavalent Chromium.
Wilkin R. T., Su C., Ford R. G., Paul C. J. (2005). Chromium-Removal Processes during Groundwater Remediation by a Zerovalent Iron Permeable Reactive Barrier. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4599-4605.
World Health Organisation (2001) Health topics. Arsenic. Arsenic in drinking water. http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en/ (2005-09-01)

11. Bilagor

Bilaga 1 Riskbedömning

Metodbeskrivning av redox-styrning med gaser för undersökning av arseniks och kroms uppträdande vid olika redoxpotential.

1. Rengöring av material med HCl el HNO_3.
2. Försöksuppställning byggs. Gasbehållare för syrgasblandning och vätgasblandning installeras och slangar dras, läcktest genomförs och dokumenteras. Uppställningen provkörs.
3. Beredning av As-stamlösning.
4. Beredning av Cr-stamlösning.
5. Försökuppstart med tillsats av As och Cr i kärlet, fastsättning av lock och elektroder samt styrning av redoxpotential mha olika gasflöden in.
6. Initial provtagning med sprutfiltrering och HNO_3-konservering.
7. Mätning av redoxpotential.
8. Mätning av pH-värden.
9. Försöket pågår under 24 h.
10. Sprut- och cartridgefiltrering, HNO_3-konservering samt uppsamling i behållare som ska till laboratorium.
11. Sprutfiltrering, HNO_3-konservering och uppsamlig i Dr. Lange-behållare samt transport till analyslokal.
12. Utförande av Dr.Langes test för Cr(VI).
13. Omhändertagande av avfall och rengöring av material.
14. Nedmontering av utrustning.

Riskbedömning[1] vid Laboratoriearbete med kemikalier (AFS 1997:10)[2]

Institution: Institutionen för kemiteknik

Arbetsmoment: Laborativ del av examensarbetet: ”Utvärdering av järn för att begränsa mobiliteten för arsenik och krom”.

I arbetsmomentet ingående kemikalier, blandningar och lösningar			
Kemikalie/Blandning/Lösning /Gaser	**CAS-Nr**	**Mängd**	**Farlighet[3]**
$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (dinatriumarsenat heptahydrat)	10048-95-0	0.1 g i stamlösning 0.5 mg/prov	GIFTIG Kan vara farligt vid hudkontakt. Kan orsaka ögonirritation vid ögonkontakt. Giftigt vid inandning och kan irritera slemhinnor och övre luftvägar. Giftigt vid

1. Andra föreskrifter (ex AFS 2000:4 och AFS 1997:7) innehåller också krav på och har information om riskbedömning.

2. Om momentet är riskfyllt eller mycket riskfyllt skall riskbedömningen dokumenteras, vilket skall innefatta en beskrivning av arbetet med riskbegränsande åtgärder. Det går också bra att referera till andra dokument. Enligt krav i andra föreskrifter, se ovan, så skall alla riskbedömningar dokumenteras!

3. Se kemikalieinspektionens föreskrifter om klassificering och märkning av kemiska produkter, KIFS 1994:12 ändrad och omtryckt i KIFS 1999:3 och AFS 2000:3. Hygieniska gränsvärden bilaga 2 grupp A och B.

			förtäring. Kan ge cancer. Läs säkerhetsdatablad. MILJÖFARLIG Mycket giftigt för vattenlevande organismer, kan orsaka skadliga långsiktseffekter i vattenmiljön.
$K_2Cr_2O_7$ (kaliumdikromat) 1/125 M	7778-50-9	0.5 mg/prov	GIFTIGT Kan ge cancer vid inandning. Kan ge ärftliga genetiska skador. Kontakt med brännbart material kan orsaka brand. Läs säkerhetsdatablad. MILJÖFARLIGT Mycket giftigt för vattenlevande organismer, kan orsaka skadliga långsiktseffekter i vattenmiljön.
HNO_3 (salpetersyra) Konc. till provkonservering Ev till materialrengöring (1M)	7697-37-2	0.25 ml/prov Ev. 1 l/försök	Starkt frätande. Oxiderande, kan orsaka brand i kontakt med brännbart material. MILJÖFARLIGT Giftigt för vattenlevande organismer.
HCl (saltsyra) Ev till materialrengöring (6M)	7647-01-0	Ev. 1 l/försök	GIFTIGT Frätande och irriterar andningsorganen. MILJÖFARLIGT

			Giftigt för vattenlevande organismer.
Ev. FeOOH (goethite)	20344-49-4	40 g	Inga specifika data om giftighet eller hälsofarlighet. (www.mindat.org)
CO_2- Ar-blandning 15 % CO , 85 % Ar	124-38-9 (CO_2) 744-37-1 (Ar)	Max c:a. 0.2 m^3/försök	Blandningen är inte klassad som hälsofarlig eller miljöfarlig. Blandningen är inte brännbar. CO_2-halter över 15 % kan orsaka kvävning. Komprimerad gas under högt tryck.
O_2- Ar-blandning 6 % O_2, 94 % Ar	7782-44-7 (O_2) 7440-37-1 (Ar)	Max c:a. 0.2 m^3/försök	OXIDERANDE Kontakt med brännbart material kan orsaka brand. Blandningen är inte klassad som hälsofarlig eller miljöfarlig. Blandningen är inte brännbar (Personlig kommunikation Roland Svensson, Air Liquide tel 08-58161624). Kvävningsrisk vid O_2-halter under 17 %. Komprimerad gas under högt tryck.

H_2 –Ar-blandning 2.7 % H_2, 97.3 % Ar	1333-74-0 (H_2) 7440-37-1 (Ar)	Max c:a. 0.2 m^3/försök	Blandningen är ej brännbar. Konc. H_2 ligger under antändningsgränsen i kontakt med luft och O_2-Ar-blandningen (Personlig kommunikation Roland Svensson, Air Liquide tel 08-58161624). Komprimerad gas under högt tryck. Höga halter kan orsaka kvävning utan förvarning genom undanträngning av luftens syre.
23 % fosforsyra (H_3O_4P) I Dr.Lange samplekyvetter	7664-38-2	>0.5 ml/prov	Irriterar ögonen och huden.
Natriumperoxodisulfat ($Na_2O_8S_2$) och natriummetaborat (BO_2Na) I Dr.Lange DosiCapZip	7775-27-1 ($Na_2O_8S_2$) 7775-19-1 (BO_2Na)	>0.5 ml/prov	Farligt vid förtäring. Irriterar ögonen, andningsorganen och huden. Kan ge allergi vid inandning och hudkontakt.

	Delmoment/Aktivitet	Risk/Problem	Konsekvens	Sannolikhet	Bedömd Risk	Riskbegränsande åtgärd
1	Rengöring av material mha HCl el HNO_3.	1. Stänk av syrahaltig tvättvätska. 2. Stark syra.	1. Frätskada på hud/ögon. 2. Skador i miljön.	1. Möjlig. 2. Möjligt.	1. Låg. 2. Låg.	1. Försiktighet samt användning av skyddsrock, skyddsglasögon och skyddshandskar. 2. Utspädning till pH mellan 5-8 innan utsläpp i vasken.
2	Försöksuppställning byggs. Gasflaskor för syrgasblandning och vätgasblandning installeras, säkras med kedja eller rep och slangar dras. Läcktest genomförs och dokumenteras. Uppställningen provkörs.	1. Förflyttning av gasflaskor. 2. Läckande slangar. 3. Gasblandningarna är tyngre än luft och kan ansamlas i slutna utrymmen.	1. Gasflaskorna kan välta och orsaka personskada. 2. Huvudvärk, illamående ev. medvetslöshet. 3. Höga CO_2-halter påverkar andningsfrekvensen. Syrehalter under 17 % kan orsaka kvävning.	1. Låg. 2. Möjligt. 3. Låg.	1. Låg. 2. Låg 3. Låg..	1. Varsam hantering av gasflaskor enligt säkerhetsdatablad. 2. Noggrann montering av slangar. Läcktest genomförs ofta och dokumenteras. Arbete sker i ventilerad lokal. 3. Arbete sker i ventilerad lokal, läcktest utförs ofta.

	Delmoment/Aktivitet	Risk/Problem	Konsekvens	Sannolikhet	Bedömd Risk	Riskbegränsande åtgärd
3	Beredning av As-stamlösning.	1. Stänk på hud/ögon. 2. Dammbildning från As-pulver. 3. As-spill.	1. Hud/ögonskada. 2. Slemhinnor och luftvägar skadas. 3. Laborant eller annan person i labbet kan utsättas för fara vid detta tillfälle eller senare.	1. Möjligt. 2. Låg. 3. Möjligt.	1. Låg. 2. Låg. 3. Mellan.	1. Varsam hantering. Användning av skyddsrock, skyddsglasögon och skyddshandskar. 2. Munskydd med partikelfilter P2 används. Dörr stängd för att förhindra drag. 3. Om spill sker omhändertas det genast med uppsugande material och kontaminerat material läggs i särskild behållare.
4	Beredning av Cr-stamlösning.	1. Stänk på hud/ögon. 2. Cr-spill.	1. Hud/ögonskada 2. Laborant eller annan person i labbet kan utsättas för ämnet vid detta tillfälle eller senare.	1. Möjligt. 2. Möjligt.	1. Låg. 2. Låg.	1. Varsam hantering. Skyddsrock, skyddsglasögon och skyddshandskar används. 2. Om spill sker omhändertas det genast med uppsugande material och kontaminerat material läggs i märkt behållare.

	Delmoment/Aktivitet	Risk/Problem	Konsekvens	Sannolikhet	Bedömd Risk	Riskbegränsande åtgärd
5	Försökuppstart med tillsats av As och Cr i kärlet, fastsättning av lock och elektroder samt styrning av redoxpotential mha olika gasflöden in.	1. Stänk på hud/ögon.	1. Hud/ögonskada.	1. Möjligt.	1. Låg.	1. Varsam hantering. Skyddsrock, skyddsglasögon och skyddshandskar används.
		2. As-Cr-spill.	2. Laborant eller annan person i labbet kan utsättas för fara vid detta tillfälle eller senare.	2. Möjligt.	2. Låg.	2. Arbetet sker i dragskåp. Om spill sker omhändertas det genast med uppsugande material och kontaminerat material läggs i märkt behållare.
		3. Annan person råkar komma åt gaskranar.	3. Försöket görs om.	3. Låg.	3. Ingen.	3. Märkning av gasflaskor och information till personal som har anledning att besöka rummet.
		4. Annan person råkar komma i kontakt med lösning.	4. Hud/ögonskada.	4. Låg.	4. Låg.	4. Märkning av dragskåp och lösningar samt info till personal med anledning att besöka rummet.
		5. Arsenikväte bildas.	5. Dödlig gas.	5. Inte sannolikt.	5. Mycket låg.	5. Arsenikväte kan bildas av nybildad H_2, d.v.s. bara då redoxpotentialen är mycket låg (antagligen så låg att H_2- kan bildas) och i sur lösning. Så är inte fallet i detta försök. Arsenikväte är ett starkt reduceringsmedel och oxideras lätt till trevärd form. Den uppsamlade gasen kommer att ledas ned i en öppen bägare med vatten placerad nära utsug i dragskåp. Om arsenikgas mot all förmodan bildas kan oxidation ske i vattnet.

	Delmoment/Aktivitet	Risk/Problem	Konsekvens	Sannolikhet	Bedömd Risk	Riskbegränsande åtgärd
6	Initial provtagning med sprutfiltrering och HNO_3-konservering.	1. Stänk på hud/ögon 2. As-Cr eller HNO_3-spill.	1. Hud/ögonskada 2. Laborant eller annan person i labbet kan utsättas för fara vid detta tillfälle eller senare.	1. Möjligt. 2. Möjligt.	1. Låg. 2. Låg.	1. Varsam hantering. Skyddsrock, skyddsglasögon och skyddshandskar används. 2. Arbetet sker i dragskåp. Om spill sker omhändertas det genast med uppsugande material och kontaminerat material läggs i märkt behållare.
7	Mätning av redoxpotential.	----------	----------	----------	----------	----------
8	Mätning av pH-värden.	----------	----------	----------	----------	----------
9	Försöket pågår under 24 h	1. Ej närvaro av laborant.	1. Nattvakt kan behöva ta kontakt.	1. Låg.	----------	1. Namn och telefon till laborant finns tydligt vid utrustning liksom pågåendedatum för försöket.

	Delmoment/Aktivitet	Risk/Problem	Konsekvens	Sannolikhet	Bedömd Risk	Riskbegränsande åtgärd
10	Sprut- och cartridgefiltrering, HNO_3-konservering samt uppsamling i behållare som ska till laboratorium.	1. Stänk på hud/ögon. 2. As-Cr eller HNO_3-spill.	1. Hud/ögonskada 2. Laborant eller annan person i labbet kan utsättas för fara vid detta tillfälle eller senare.	1. Möjligt. 2. Möjligt.	1. Låg. 2. Låg.	1. Varsam hantering. Skyddsrock, skyddsglasögon och skyddshandskar används. 2. Arbete sker i dragskåp. Om spill sker omhändertas det genast med uppsugande material och kontaminerat material läggs i märkt behållare.
11	Sprutfiltrering och HNO_3-konservering samt uppsamling i Dr. Lange behållare samt transport till analyslokal.	1. Stänk på hud/ögon. 2. As-Cr eller HNO_3-spill. 3. Behållare tappas under transport.	1. Hud/ögonskada. 2. Laborant eller annan person i labbet kan utsättas för fara vid detta tillfälle eller senare. 3. Spill av lösningen utanför labbet.	1. Möjligt. 2. Möjligt. 3. Låg.	1. Låg. 2. Låg. 3. Mycket låg.	1. Varsam hantering. Skyddsrock, skyddsglasögon och skyddshandskar används. 2. Arbete sker i dragskåp. Om spill sker omhändertas det genast och kontaminerat material läggs i märkt behållare. 3. Behållaren är ordentligt stängd och i tåligt material och transporteras i hink el. liknande.
12	Utförande av Dr.Langes test för Cr(VI).	1. Stänk på hud/ögon av reagenserna.	1. Hud/ögonskada.	1. Möjligt.	1. Låg.	1. Skyddsrock, skyddsglasögon och skyddshandskar används.

13	Omhändertagande av avfall och rengöring av material.	1. Avfallet innehåller för miljön giftiga ämnen. 2. Stänk på hud/ögon.	1. Kontaminering av yttre miljö. 2. Hud/ögonskada	1. Möjligt. 2. Möjligt.	1. Mellan. 2. Låg.	1. Avfallet samlas upp och lämnas som kemikalieavfall i märkta behållare, likaså diskvätskan. Diskning sker varsamt och med extra diskbalja i vasken. 2. Användning av skyddsrock skyddsglasögon och skyddshandskar.
14	Nedmontering av utrustning.	1. Kontaminerat material sprids till yttre miljön.	1. Kontaminering av yttre miljö.	1. Låg	1. Låg.	1. Allt material som kan vara kontaminerat märks och lämnas in som farligt avfall. Det som inte ska slängas rengörs noggrant och diskvattnet samlas upp och lämnas som farligt avfall.

	Delmoment/Aktivitet	Risk/Problem	Konsekvens	Sannolikhet	Bedömd Risk	Riskbegränsande åtgärd
	ELAVBROTT	1. Mätinstrument fungerar inte.	1. Inga mätvärden. Mätning görs om.	1. Möjligt.	1. Ingen.	1. Ingen
	UTRYMNING	1. Gasflaskor.	1. Kan tömmas vid lång utrymning.	1. Låg.	1. Ingen.	1. Gasflödet stängs av.
	BRAND	1. Gasflaskor i kontakt med eld. 2. Arsenik utvecklar arsenikväte-gas.	1. Kan orsaka bristning/explosion av gasflaskor. 2. Mycket giftig gas som orsakar kvävning.	1. Låg. 2. Låg.	1. Låg. 2. Låg.	1. Varningsskylt skall finnas på dörren. Om möjligt stoppa gasutströmning och flytta brandutsatta gasflaskor i säkerhet. Alla kända släcknings-medel kan användas. 2. Utrymning av lokalen och dörren stängs men låses ej. Vid brandbekämpning ska skyddsutrustning bäras.
	EXTRA SÄKERHETSÅTGÄR-DER	1. Hantering och förvaring av gasflaskor.				1. Gasflaskor ska inte utsättas för slag eller liknande. Ventiler ska skyddas från smuts. Om gasflaska förvaras stående ska den vara säkrad mot fall men ändå vara lätt att lösgöras vid t.ex. brand. Förvaras lättåtkomligt i torra, svala och väl ventilerade lokaler.

Första hjälpen	Efter inandning	Efter hudkontakt	Efter stänk i ögonen	Efter förtäring	Allmänt
$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$	Om ämnet inandats flytta ut personen i frisk luft. Om andningssvårigheter sök läkare.	Tvätta omedelbart huden med tvål och vatten.	Spola med stora mängder vatten i minst 15 minuter. Håll isär ögonlocken med fingrarna. Sök läkare	Skölj munnen med vatten för person vid medvetande. Sök läkare.	Vid olycksfall, illamående eller annan påverkan kontakta genast läkare och visa om möjligt etiketten.
$K_2Cr_2O_7$	Frisk luft, vila. Halvt upprätt position. Sök läkare.	Skölj med stora mängder vatten, avlägsna kontaminerade kläder och skölj igen. Sök läkare.	Spola med stora mängder vatten i minst 15 minuter. Håll isär ögonlocken med fingrarna. Uppsök läkare	Skölj munnen och ge mycket vatten. Sök läkare.	Vid olycksfall, illamående eller annan påverkan kontakta genast läkare och visa om möjligt etiketten.
Dr Lange reagens Fosforsyra			Vid ögonkontakt spola genast med mycket vatten och kontakta läkare.		
Dr Lange reagens Natriumperoxodisulfat, natriummetaborat			Vid ögonkontakt spola genast med mycket vatten och kontakta läkare.		

Komplettering 05-12-01

Kemikalie/Blandning/Lösning/Gaser	CAS-Nr	Mängd	Farlighet[3]
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (järnklorid)	13478-10-9	80 mg/försök (4.2 g för stamlösning)	HÄLSOSKADLIG Farligt vid förtäring, irriterar huden, risk för allvarliga ögonskador. Undvik inandning av damm och dammbildande hantering. MILJÖFARLIG Skadliga ekologiska effekter kan ej uteslutas. Hanteras som farligt avfall.
Järnspån		1 g/försök	

Delmoment/Aktivitet	Risk/Problem	Konsekvens	Sannolikhet	Bedömd Risk	Riskbegränsande åtgärd
Uppvägning av järnklorid.	1. Dammbildning.	1. Sveda i näsa och svalg. Illamående och kräkningar kan förekomma.	1. Låg.	1. Låg.	1. Varsamhantering så dammbildning undviks. Skyddsrock, skyddsglasögon, skyddshandskar och andningsskydd används.

I övrigt råder samma tillvägagångssätt med varsamhet och uppsamling av avfall och material.

Delmoment/Aktivitet	Risk/Problem	Konsekvens	Sannolikhet	Bedömd Risk	Riskbegränsande åtgärd
ELAVBROTT	1. Dragskåp fungerar inte.	1. Inget utsug av gaser/ångor från dragskåpet som kan uppstå vid brand.	1. Låg.	1. Låg	1. Gasflödet in stoppas, dragskåpsluckan stängs liksom dörr till labbet.
UTRYMNING					
BRAND	1. $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ utvecklar frätande HCl-gas.	1. Farligt vid inandning.	1.Låg	1.Låg	1. Utrymning av lokalen och dörren stängs men låses ej. Vid brand-bekämpning ska skyddsutrustning bäras.
EXTRA SÄKERHETSÅTGÄR-DER					

Datum: ***Komplettering upprättad av:*** ***Komplettering godkänd av:***

2005-12-01 Namn: Ida Axelsson Namn:_____

Bilaga 2 Provtagningstabeller

Nedan visas sammanställande tabeller över provtagningen under de olika försöken. Numrering av provbehandling är följande: totalhalt (1), As-speciering (2) och Cr-speciering (3).

Tabell 1 Sammanställning av provtagning under försök A

Tid (h)	Provbehandling försök A
0	1
24	1

Tabell 2 Sammanställning av provtagning under försök B

Tid (h)	Provbehandling försök B
0	3 (VI+tot)
24	3 (VI+tot)
48	3
72	3
166	1,2,3

Tabell 3 Sammanställning av provtagning under försök C

Tid (h)	Provbehandling försök C1	Provbehandling försök C2	Provbehandling försök C3
0	-	1	1
0.5	3	3	3
1	3	3	3
6	3 (tot)	3 (tot)	3
24	-	1,2	1,2,3

Tabell 4 Sammanställning av provtagning under försök D

Tid (h)	Provbehandling försök D
0	1
0.25	3
0.5	3
1	1,3
6	1,3
24	1,2,3

Tabell 5 Sammanställning av provtagning under försök E

Tid (h)	Provbehandling försök E
0	1,2,3
0.25	3
0.5	3
1	1,3
6	1,3
24	1,2,3

Tabell6 Sammanställning av provtagning under försök F

Tid (h)	Provbehandling försök F
0	1,2,3
0.25	3
0.5	3
1	1,3
6	1,3
24	1,2,3

Bilaga 3 Uppvägning av järnfilspån

Nedan beskrivs förfarandet vid uppvägning av järnfilspån.

Järnfilspånet var paketerat i en plastförpackning. För att få jämförbara resultat under de olika försöken med Fe(0) var det viktigt att den mängd järnspån som användes var så homogen som möjligt. Om uppvägning hade skett genom att järnspånen hälldes direkt ur plastförpackningen skulle de tyngsta spånen komma först och de olika försöken hade fått skilda storlekar/ytor av järnspån. Detta var inte önskvärt eftersom ytstorleken har betydelse för de rektioner som förväntas ske. Istället hälldes spånen ut på ett papper där en cirkel med sex lika stora cirkelsektorer ritats. Spånet fördelades så jämt som möjligt över cirkeln. Därefter överfördes spånet i var sektor till en förslutningsbar plastficka. Spånet vägdes sedan upp till 5.0 g innan varje försöksigångsättande.

Bilaga 4 Analysresultat

Totalkoncentrationer från försök A-F (tid i h inom parantes)

Ämne (µg/l)	A (0)	A (24)	B (166)	C2 (0)	C2 (24)	C3 (0)	C3 (24)
Ca (mg/l)	22,8	23,5	25,3	22,4	22,2	22,3	22,5
Fe	36,2	46,2	29,2	30,8	35,4	25,6	42,1
K (mg/l)	1,21	1,69	8,32	1,61	2,25	1,66	2,25
Mg (mg/l)	1,56	1,58	1,72	1,55	1,56	1,53	1,54
Na (mg/l)	6,68	6,8	7,79	6,92	6,87	6,97	6,97
S (mg/l)	2,34	2,41	2,6	2,31	2,35	2,26	2,27
Al	7,59	10,9	8,6	10,3	2,67	7,73	4,4
As	<1	<1	609	484	28,2	480	135
Ba	26,9	27,2	29,8	22,1	20,3	29,3	27,7
Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Co	0,125	0,104	0,106	0,0546	0,0624	<0,05	0,0951
Cr	1,52	0,542	557	540	56,8	483	207
Cu	149	141	23,2	78,4	5,99	180	14,8
Hg	0,0639	0,133	0,201	0,0675	0,0295	0,0925	0,0523
Mn	1,71	2,75	2,69	0,768	0,745	1,37	2,28
Ni	1,84	2,79	2,99	20,5	16,6	2,24	2,12
Pb	1,15	1,33	0,832	0,847	0,276	1,03	0,743
Zn	21,2	25,8	18,6	29,8	12,1	19,8	10,9

Ämne (µg/l)	D1 (0)	D1 (1)	D1 (6)	D1 (24)	D2 (0)	D2 (1)	D2 (6)	D2 (24)
Ca (mg/l)	22,7	21,4	19	12,8	22,3	20,4	17,9	11,9
Fe	28,2	121	41	23,1	15,8	44	25,7	17,4
K (mg/l)	1,59	1,6	1,78	2,19	1,58	1,71	1,97	2,9
Mg (mg/l)	1,56	1,49	1,44	1,4	1,55	1,45	1,41	1,39
Na (mg/l)	6,72	7,74	8,04	8,45	6,75	7,72	8,07	8,67
S (mg/l)	2,33	2,43	2,44	2,45	2,3	2,35	2,43	2,51
Al	5,45	5,35	<2	<2	6,1	2,98	<2	7,26
As	369	55	2,2	<1	495	43,3	1,41	<1
Ba	26,9	17	11,2	3,29	27,8	16,4	9,63	3,15
Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,224
Co	0,0707	0,216	0,298	0,48	0,0697	0,143	0,352	0,574
Cr	496	81,6	0,854	0,514	488	54,6	0,952	<0,5
Cu	151	40,6	3,02	<1	171	13,6	10,4	10,6
Hg	0,0796	<0,02	0,144	0,0204	0,0587	0,0539	0,113	0,0408
Mn	1,98	20,7	65,9	97,3	0,933	21,3	69,7	101
Ni	1,44	6,49	10,9	15,2	2,87	4,99	12,1	13,7
Pb	0,653	0,734	<0,2	<0,2	0,773	<0,2	<0,2	0,366
Zn	15,5	11,1	<2	4,38	18,6	<2	<2	<2

Ämne (µg/l)	E1 (0)	E1 (1)	E1 (6)	E1 (24)	E2 (0)	E2 (1)	E2 (6)	E2 (24)
Ca (mg/l)	22,8	21,1	20,7	20,6	23,2	22,9	21,8	21,8
Fe	13,9	44,2	8	7,4	16,3	90,5	25,3	11,5
K (mg/l)	1,9	1,98	2,28	3,35	1,59	1,73	1,76	2,26
Mg (mg/l)	1,57	1,49	1,44	1,48	1,6	1,61	1,53	1,53
Na (mg/l)	6,75	7,61	8,06	8,67	6,91	8,28	8,57	9,1
S (mg/l)	2,34	2,47	2,5	2,7	2,34	2,61	2,64	2,77
Al	8,33	8,05	3,82	11,9	8,52	6,55	4,26	6,72

As	492	265	104	27,8	524	357	158	88,4
Ba	25,8	18,5	12,8	7,91	26,4	21,3	15	11,8
Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Co	0,051	0,0524	<0,05	0,0569	<0,05	<0,05	<0,05	0,0833
Cr	481	164	16,2	0,551	493	258	48,7	13,6
Cu	167	15,2	19,2	3,29	191	31	9,59	8,83
Hg	0,0306	0,0511	0,0491	0,029	0,0745	<0,02	0,0518	<0,02
Mn	0,52	10,4	19,1	25,8	0,309	10,4	20,4	24,7
Ni	1,35	1,96	1,84	2,29	1,68	2,23	2,27	2,15
Pb	0,395	<0,2	0,422	<0,2	0,4	<0,2	<0,2	<0,2
Zn	10,7	<2	9,14	<2	21,2	<2	<2	14,3

Ämne (µg/l)	F1(0)	F1(1)	F1(6)	F1(24)	F2(0)	F2(1)	F2(6)	F2(24)
Ca (mg/l)	23,5	22,7	21,8	14,8	23,8	22,2	21,9	18,3
Fe	11,1	87,8	53,1	46	16,6	113	61,3	49,2
K (mg/l)	1,56	1,59	1,7	2,48	1,58	1,51	1,74	2,54
Mg (mg/l)	1,62	1,55	1,53	1,41	1,63	1,51	1,52	1,45
Na (mg/l)	7,34	7,12	7,12	7,13	7,55	7,16	7,3	7,25
S (mg/l)	2,6	2,52	2,54	2,41	2,55	2,41	2,44	2,39
Al	4,4	<2	<2	<2	6,82	3,18	<2	<2
As	513	76,2	3,83	<1	504	109	5,28	1,08
Ba	23,6	17,3	9,79	2,26	23,8	16	9,56	2,8
Cd	0,183	<0,06	<0,06	<0,06	0,0614	<0,05	<0,05	<0,05
Co	0,123	0,0937	0,145	0,321	0,106	0,0807	0,0624	0,136
Cr	498	56,7	3,02	<0,6	489	87,7	3,2	0,51
Cu	44,4	4,16	1,82	<1	56,1	5,5	3,53	<1
Hg	0,0239	<0,02	0,0415	<0,02	<0,02	<0,02	0,0225	<0,02
Mn	1,53	19,1	42,3	60	1,9	15,5	37,7	59,5
Ni	237	80,1	23,4	10,9	34,5	11	3,95	4,73
Pb	7,96	0,43	<0,2	<0,2	4,6	<0,2	<0,2	<0,2
Zn	309	10,2	4,96	<2	167	8,14	<2	<2

Filtrerade för As-spec.

Ämne (µg/l)	A (0)	B (166)	C2 (24)	C3 (24)	D1 (24)	D2 (24)
Ca (mg/l)	22,5	25,3	22,4	22,5	12,9	11,7
Fe	32,1	22,7	20,7	19,7	24,6	12,7
K (mg/l)	1,11	7,86	2,22	2,1	2,1	2,77
Mg (mg/l)	1,57	1,78	1,61	1,58	1,45	1,39
Na (mg/l)	6,81	8,38	7,61	7,55	8,88	8,77
S (mg/l)	10,1	11,6	9,85	9,5	7,61	6,76
Al	1680	1860	1550	962	1750	2640
As	<1	9,06	1,62	4,39	<1	<1
Ba	24,2	27,7	19,8	25,4	3,99	4,01
Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Co	0,265	0,453	0,268	0,287	0,593	0,618
Cr	0,643	339	34,1	134	<0,5	<0,5
Cu	59,5	10,9	3,84	9,1	2,38	14,8
Hg	<0,02	0,186	<0,02	<0,02	0,0412	<0,02
Mn	5,15	5,54	4,27	4,42	97,8	99,5
Ni	1,73	2,58	16,3	2,29	12,5	13,5
Pb	1,18	0,983	0,622	0,536	0,754	0,497
Zn	16,1	15,6	11,1	9,1	4,98	5,91

Filtrerade för As-spec

Ämne (µg/l)	E1 (0)	E1(24)	E2 (0)	E2 (24)	F1(0)	F1(24)	F2(0)	F2(24)
Ca	22,7	20,1	23,5	21,7	25,4	15,3	22,7	18,5
Fe	10,6	6,8	7,3	10,7	12,7	18,9	8	36,6
K	1,88	3,28	1,71	2,29	1,59	2,45	1,48	2,56
Mg	1,61	1,48	1,66	1,56	1,74	1,49	1,56	1,49
Na	7,1	9,02	7,5	9,43	8,18	7,71	7,39	7,91
S	9,93	10,1	9,66	9,96	9,34	7,63	8,03	8,39
Al	3070	2740	2940	2210	1300	2810	1510	3460
As	7,12	2,52	15,6	6,37	15,1	<1	17,9	<1
Ba	23,7	8,72	24,7	11,3	21,1	3,5	21	4,08
Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,145	<0,05	<0,05	<0,05
Co	0,194	0,218	0,24	0,332	0,154	0,26	0,091	0,322
Cr	325	<0,5	363	9,27	399	<0,5	352	<0,5
Cu	75,2	4,08	89,6	8,08	19,7	<1	27,3	<1
Hg	0,0285	0,0374	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Mn	2,9	25,3	2,7	24,7	2,68	62,7	2,4	61,3
Ni	1,73	1,8	1,72	1,86	244	8,39	26,8	4,73
Pb	0,407	0,382	0,383	0,369	2,14	0,437	1,65	0,334
Zn	11,1	2,6	17,6	19,5	292	<2	133	<2

Ofiltrerade prov

Ämne (µg/l)	F1 (24)	F2 (24)
Ca (mg/l)	15,1	18,6
Fe	7,15	12,8
K (mg/l)	2,51	2,62
Mg (mg/l)	1,43	1,45
Na (mg/l)	7,11	7,18
S (mg/l)	2,48	2,4
Al	<2	<2
As	53,9	146
Ba	4,42	7,05
Cd	<0,06	<0,05
Co	0,482	0,465
Cr	44,6	151
Cu	5,78	18,5
Hg	0,0212	<0,02
Mn	76	97,1
Ni	32,8	19,2
Pb	1,15	1,83
Zn	31,5	54,7

Akuttoxicitet av arsenik(V) och krom(VI) på *Daphnia magna*

– individuellt och i kombination

Ann-Ida Bridholm

Examensarbete 20 poäng inom Miljövetenskaplig utbildning, vt 2006

Handledare: Olof Berglund och David Bendz

Förord

Denna rapport är ett examensarbete på 20 poäng och är utfört inom miljövetenskapliga programmet vid Lunds universitet under ht-05 och vt-06. Uppdragsgivare för projektet har varit Statens Geotekniska Institut, SGI, i Malmö, och det praktiska arbetet har genomförts på avdelningen för Kemisk ekologi vid Lunds universitet. Projekt har utformats utifrån intresse och kunskapsluckor i SGI:s Kunskapsförsörjningsprojekt gällande problematiken kring arsenik- och kromförorenade områden och speciellt förhållandena vid Klippans läderfabrik i Klippans kommun i nordvästra Skåne. Detta område har drabbats av både mark- och vattenförorening med främst arsenik och krom men även andra ämnen såsom zink, bly, koppar och kolväten.

Handledare: Olof Berglund, lektor på avdelningen för kemisk ekologi och ekotoxikologi vid Ekologiinstitutionen, Lunds universitet och David Bendz på Statens Geotekniska Institut i Malmö.

Jag vill tacka alla som har medverkat till detta examensarbete, inte minst mina två handledare David Bendz och Olof Berglund för engagerad handledning, men även Christel Carlsson för god hjälp med korrekturläsning av rapporten. Ett stort tack riktar jag till även till Limnologiavdelningen som låtit mig använda deras konstantrum för kläckning av *Daphnia magna* samt Jan-Omar Johansson för hans tålamod med laptoputlåning. Jag vill även tacka Erland Bååth professor på avdelningen för ekologisk mikrobiologi, Lunds universitet, för tips och handräckning för att hitta användbara artiklar till projektet.

Lund maj 2006

Ann-Ida Bridholm

Innehållsförteckning

Förord 2
Abstract 4
Förklaring av termer 5
1. Introduktion 6
2. Föroreningsproblemet 7
3. Föroreningarnas egenskaper och förekomst 8
3.1 Elementegenskaper 9
3.2 Mark 9
3.2.1 Arsenik 9
3.2.2 Krom 10
3.3 Vatten 11
3.3.1 Arsenik 12
3.3.2 Krom 14
4. Toxicitet hos arsenik och krom 16
4.1 Arsenik 17
4.2 Krom 18
5. Material och metod 19
5.1 Testsubstanser 20
5.2 Toxicitetstkit 20
5.3 Organismer 20
5.4 Testprocedur 20
5.4.1 Range finding test 21
5.4.2 Definitive test 21
5.4.3 Samverkanstest 21
5.5 Matematisk databehandling 21
5.5.1 Beräkning av EC_{50}-värden 21
5.5.2 Utredning av samverkanseffekter 22
6. Resultat 24
6.1 Definitive test 24
6.2 Samverkanstest 24
6.2.1 Responsaddition 25
6.2.2 Koncentrationsaddition 26
7. Diskussion 27
7.1 Metoden 27
7.2 Vad betyder den uppmätta effekten på lab för miljöeffekt i fält? 29
7.2.1 Testade koncentrationer 29
7.2.2 Vad säger EC_{50}-värdet? 31
7.3 Hur skulle toxiciteten kunna se ut vid andra redoxförhållanden? 33
7.4 Bör vikt läggas vid att både arsenik och krom finns närvarande i förorenad mark? 34
8. Slutsats 36
9. Forskning och utveckling 36
Litteratur 37
Internetkällor 39
Muntliga källor 40
Övrigt 40

Abstract

Contamination of soil and aquatic systems by metals and metalloids is an increasing problem globally. The toxicity of such elements is quite well investigated and the single toxicity has been used as basis for deriving risk assessments and water quality criteria. During the last decade the awareness of that interactions of contaminants can affect the toxicity has increased in both the scientific and regulatory community. However, the toxicity of binary and multinary mixtures is to a large extent still an unexplored research area.

The contaminants arsenic and chromium may coexist in areas where wood impregnation and leather tanning has been an active industry. The aim of this degree project was to investigate the 48h acute toxicity of arsenic(V) and chromium(VI), both present individually and in combination, to the fresh water organism *Daphnia magna*. First, the species were tested individually to obtain the effect concentration where the mortality was 50 percent, the EC_{50} values. To investigate the toxic interaction of As(V) and Cr(VI) equitoxic solutions with concentration between the respective EC_{10} and EC_{50} values were used. The results were evaluated both with the *Response Addition model* with the approach of *Proportions* and with the *Concentration Addition model* with the *Toxic Unit* approach.

In the toxicity test where *Daphnia magna* was exposed to As(V) and Cr(VI) individually the EC_{50} values were 7.23 and 0.35 mg/l, respectively. According to both *Response Addition* and *Concentration Addition* the combined toxic effect of As(V) and Cr(VI) in equitoxic concentrations were to 95 percent confidence additative.

Förklaring av termer

ATP = adenosintrifosfat, förening som har en central funktion i ämnesomsättningen

BCF = Bioconcentration Factor, d.v.s. koncentrationen som detekteras i organismen dividerat med koncentrationen i vattnet

EC_{50} = Effektiv koncentration som orsakar viss effekt (ex. immobilitet, störd reproduktion etc.) hos 50 % av testorganismerna.

Ekvitoxiska blandningar = lösning i vilken varje metall eller metalloid i blandningen förekommer i koncentrationer som orsakar lika stora effekter när de förekommer var och en för sig. Exempelvis att arsenik och krom förekommer i koncentrationer motsvarande sina EC_{50}-värden

EPA = Environmental Protection Agency som är USA:s federala naturvårdsverk

Hydraulisk konduktivitet = den vattenvolym som per tidsenhet och tvärsnittsyta passerar igenom ett poröst medium där den hydrauliska gradienten är ett (m/s)

LOEC = Lowest Observed Effect Concentration

NOEC = No Observed Effect Concentration

Perifyton = en komplex blandning av alger och heterotrofa mikrober som sitter fast på ett underlag i de flesta akvatiska ekosystem

PHREEQC = ett dataprogram vari man kan utföra geokemiska beräkningar i vattenmedier

Speciering = de olika fysikaliska och kemiska former ämnet i mediet närvarar i

30-listor = länsstyrelsernas listor över prioriterade objekt för efterbehandling

1. Introduktion

Mark som är förorenad med arsenik och krom är ett vanligt förekommande fenomen i dagens Sverige, så vanligt att arsenik är den primära föroreningen på 110 och krom på 40 av objekten på länsstyrelsernas 30-listor (SGI, 2005). Denna föroreningskombination är framför allt vanlig vid träimpregneringsanläggningar men även vid gamla läderfabriker och glasbruk.

Metaller och metalliknande ämnens toxicitet, biotillgänglighet, mobilitet och aktivitet i naturen beror till stor del på målorganism och mediets egenskaper men även till väldigt stor del på ämnets förekomstform. Riskbedömning av förorenad mark och grundvatten kompliceras av att totalkoncentrationen av metallerna oftast inte spelar störst roll för erhållen effekt utan snarare koncentrationen av en eller flera specier av ämnet. Dessa förekommer dessutom i låga koncentrationer tillsammans med andra ämnen vilket ger komplicerade jämviktssystem där risker för skador hos människor, djur och miljö är svårbedömda (Merian, 1991). Det finns idag inte särskilt många undersökningar kring samverkanseffekter hos metaller och metalliknande ämnen som krom och arsenik.

Vid riskbedömningar av förorenade områden tas idag ingen hänsyn till ämnens samverkanseffekter när generella riktvärden beräknas och tillämpas (Naturvårdsverket, 2000). Ingen hänsyn tas heller till i vilken form föroreningarna befinner sig i, d.v.s. vilket oxidationstal de har (Bendz, 2005). Detta faktum kan göra att riskbedömningen över-, eller i värsta fall, underskattar de verkliga riskerna.

Huvudsyftet med detta examensarbete var att undersöka om arsenik och krom i vattenlösning har ekotoxikologiska synergieffekter på *Daphnia magna*. Tanken var att samverkanseffekter hos de två ämnenas mest frekvent förekommande specier – As(III), As(V), Cr(III), Cr(VI) – skulle undersökas. För att detta skulle kunna genomföras krävdes att testet skulle kunna utföras med samma testorganism inom ett brett redoxintervall. Dessvärre hittades inte någon testorganism som opåverkad klarade av att leva under dessa varierande förhållanden. Då idén med en så omfattande undersökning verkade oprövad och då det dessutom inte fanns någon färdig uppställning för hur detta skulle kunna utföras bedömdes undersökningen av alla fyra speciers samverkanstoxicitet vara för omfattande inom ramen för ett examensarbete. Istället utreddes samverkanseffekterna mellan arsenik(V) och krom(VI) med hjälp av det standardiserade toxicitetstestet ”*Daphtoxkit F magna*” från MicroBioTests. Då den frekvent använda testorganismen *Daphnia magna* är känslig för förändringar i redoxtillstånd testades endast dessa specier då de vanligtvis förekommer i vattenmiljöer som står i jämvikt med atmosfären.

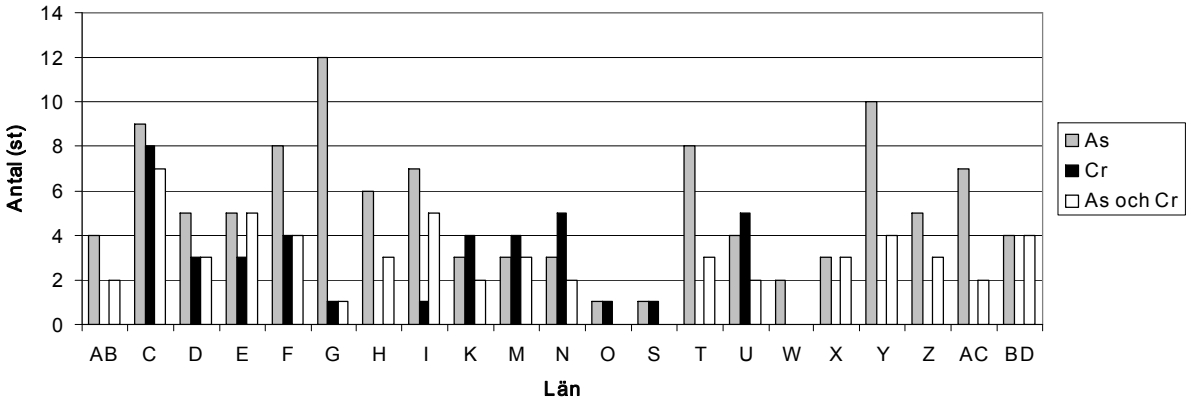
Syftet var även att utifrån testresultaten presentera en diskussion om resultatens signifikans och relevans, främst utifrån följande punkter:

- Vad betyder en uppmätt effekt på *Daphnia magna* i labskala för en miljöeffekt i fält?
- Hur skulle andra redoxförhållanden kunna påverka testresultaten?
- Behöver man lägga stor vikt vid att båda ämnena finns i de förorenade massorna och i grundvattnet vid Klippans läderfabrik? Ska man i så fall göra det vid alla liknande förorenade områden eller endast vid vissa typer av förhållanden?

I och med att föroreningars synergieffekter idag inte tas med i riskbedömningar av förorenade områden, kan detta projekt ge en uppfattning om hur stor betydelse sådana effekter skulle kunna ha för att man ska få en mer rättvis bild av föroreningsproblematiken i verkligheten.

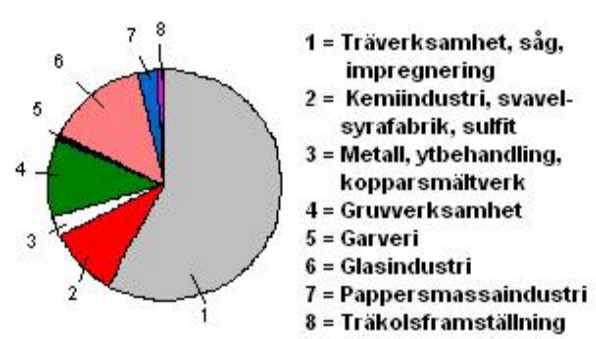
2. Föroreningsproblemet

Som redan nämnts är markförorening av arsenik och/eller krom en ganska vanlig företeelse. SGI genomförde nyligen en inventering av statliga objekt i Sverige där arsenik och/eller krom förekommer som primär föroreningskälla. Efter att rapportering från landets alla 21 länsstyrelsers 30-listor inhämtats så uppgick antalet objekt med dessa föroreningar till 150. Arsenik visade sig vara den vanligast förekommande föroreningen av de två (figur 1). Av 150 studerade objekt uppgick antalet objekt med arsenik som primär förorening till 110 och antalet objekt med krom till 40. På 58 av dessa objekt förekom dessutom båda föroreningarna tillsammans (SGI, 2005). Det finns skäl att speciellt beakta de objekt där de två elementen förekommer tillsammans. Föroreningsfenomenet blir väldigt allvarligt i och med att de två ämnena är mobila över stora redox- och pH-intervall och då deras specier är mobila då andra metaller och metalloider inte är mobila.

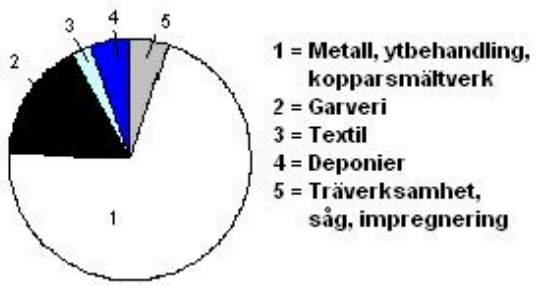


Figur 1. Antal rapporterade förorenade objekt i de 21 länsstyrelsernas distrikt (x-axeln) med arsenik (n=110) och/eller krom (n=40) som primär föroreningskälla. Vit stapel visar antal objekt där både arsenik och krom är representerade (n=58) (SGI, 2005).

De verksamheter som orsakat arsenik- och kromförorenad mark är framför allt träindustrin, främst i form av träimpregnering, men även metall-, glas-, gruv-, och kemiindustrin samt garverier. Källorna till arsenik- och kromförorening varierar (figur 2 och 3) och i de fall då endast arsenik förekommer som markförorening så är träimpregneringsindustrin den klart dominerande källan. De näst vanligaste källorna till arsenikförorening är glasbruk i södra Sverige, gruvverksamhet i mellersta Sverige och kemi- och pappersmassaindustri i norra Sverige. Den dominerande källan till kromförorening är metallindustrin där ämnet används som rostskyddsmedel och pigment, tätt följd av garverier, deponier och träindustrier (SGI, 2005; WSP Environmental, 2004).



Figur 2. Vanligaste källorna till arsenikförorening i Sverige (Omritad från SGI, 2005).



Figur 3. Vanligaste källorna till kromförorening i Sverige (Omritad från SGI, 2005).

Fördelningen mellan källorna till föroreningarna stämmer relativt bra överens med branschfördelningen i Sverige över använd mängd arsenik (figur 4) och krom. Globalt sett används cirka 70 % av världens producerade arsenikprodukter inom träbehandlingssektorn som CCA-medel, d.v.s. i tryckimpregneringsmedel innehållande krom, koppar och arsenik, 22 % används inom jordbrukssektorn i jordbrukskemikalier och resterande andel används vid glastillverkning samt i läkemedel och i icke järnhaltiga legeringar (Toxnet, internet 2). I Sverige används den största mängden krom vid färgtillverkning i form av exempelvis pigment och rostskydd, men även vid framställning av eldfast material till ugnar som ska användas för metallframställning, i träskyddsmedel, i garvningsmedel och till förkromning av metall (KemI, internet 2).

Figur 4. Branschfördelning över använd mängd kemiska produkter innehållande As och As-föreningar (Omritad från KemI, internet 1).

En av de mest betydande källorna till arsenik- och kromförorening är alltså träimpregnering. Tryckimpregnering av trä med krombaserade medel innehållande olika kombinationer av salter och oxider av krom, koppar, arsenik, zink, bor, fluor och fosfor har pågått i Sverige på omkring 300 platser sedan 1940. 1996 var endast 87 av dessa industrier kvar i drift. Exempel på ämneskombinationerna i dessa produkter är CCA (Cr, Cu, As), CFA (Cr, F, As) och CZA (Cr, Zn, As) där CCA-medlen är de vanligaste. CCA-medlen är vattenlösliga blandningar av krom-, koppar- och arsenikoxider i olika koncentrationsförhållanden där arsenik förekommer i sin femvärda och krom i sin sexvärda form (Naturvårdsverket, 1999[b]). Att träimpregnering har en så betydande miljöpåverkan beror inte enbart av att själva impregneringsverksamheten orsakar förorenade objekt där arsenik och krom närvarar, utan även av att det kontinuerligt sker ett läckage av träskyddsmedel från det impregnerade träet vid användning. Då dessa används på så vitt spridda ställen, i allt från järnvägar och telefonstolpar till lekplatser och altaner, orsakar läckaget från plankor och brädor en diffus spridning av ämnena runt om i landet. Största problemet i framtiden kommer troligtvis inte att ligga i läckage vid användandet av virket utan istället i att virket efter 20-40 års användande inte kan identifieras som CCA-impregnerat. Risken är därför påtaglig för att det omhändertas på fel sätt. Det virke som idag är förbrukat och insamlat ligger främst på deponier för byggavfall (SGU, 2005). Med tanke på att Sverige under perioden 1900-1992 totalt använt 15 800 ton arsenik och 9 500 ton krom i olika typer av träskyddsmedel och att det under samma period totalt förbrukats 76 000 ton CCA-, CFA- och CZA-medel (Naturvårdsverket, 1999[b]) så finns det en stor mängd arsenik och krom ute i samhället som i framtiden kan ställa till med problem.

3. Föroreningarnas egenskaper och förekomst

Hur stor negativ miljömässig effekt föroreningen orsakar, d.v.s. hur stor spridningen blir och hur biotillgängligt och toxiskt ämnet blir, beror av en mängd olika faktorer. Exempel på de viktigaste faktorerna är kemisk speciering och markegenskaper såsom pH, redoxförhållande, mängd organiskt material, halt av lera, aluminium- och järnhydroxider (Sivakumar och Subhuraam, 2005) samt vattenkemiska egenskaper såsom hårdhet, pH, syrgashalt och mängd löst och suspenderat kol (Baird, 1999). Många av dessa parametrar hänger samman. Exempelvis beror toxiciteten i de flesta fall i stor grad på kemisk speciering som är en

funktion av pH. Denna toxicitetsförändring med pH är väldigt stark för arsenik och krom (Fulladosa *et al.*, 2005[b]). Detta kapitel ska förklara *varför* föroreningsfenomen där arsenik och krom uppträder tillsammans är så pass allvarligt.

3.1 Elementegenskaper

Arsenik är ett icke-essentiellt ämne och en metalloid som kan bilda oorganiska och organiska föreningar i kombination med metaller och icke-metaller (Smedley och Kinniburgh, 2002). Arsenik befinner sig, liksom fosfor, i grupp V i det periodiska systemet vilket ger dessa element en del biogeokemiska likheter (Baird, 1999). Arsenik kan förekomma i oxidationstalen -III, 0, +III och +V men i oorganisk form förekommer det oftast som oxoanjon i oxidationstalen +III arsenit, AsO_3^{3-}, och +V som arsenat, AsO_4^{3-} (Smedley och Kinniburgh, 2002; SGU, 2005).

Krom är en inert tungmetall som är essentiell i spårmängder (Bailey *et al.*, 2002). Krom kan förekomma i oxidationstalen -II till +VI men uppträder vanligtvis i de mest stabila formerna Cr(III) och Cr(VI) (Patterson *et al.*, 1997). I naturen förekommer dessa specier i kombinerade former och inte som rent grundämne. Trevärt krom förekommer till exempel ofta som järnkromit, $FeCr_2O_4$, och sexvärt krom som kromat $Cr_2O_7^{2-}$ (Toxnet, Internet 3). Den sexvärda formen förekommer som negativt laddade oxoanjoner i föreningar såsom CrO_4^{2-} och $HCrO_4^-$ och dessa bildar inte komplex. Den trevärda specien är istället katjonisk vilket gör att den gärna bildar komplex med både oorganiska och organiska ligander. Den har även en stor tendens till att falla ut i olika typer av hydroxider (Besser *et al.*, 2004).

3.2 Mark

På grund av sina skilda elementegenskaper uppträder och beter sig arsenik och krom på olika sätt ute i naturen. En undersökning av markområden påverkade av träimpregneringsprodukter, utförd av Zagury *et al.* (2003), får förtydliga detta något. Resultatet visade att koncentrationsförhållandena i marken mellan krom, arsenik och koppar var Cu > As > Cr, trots att de ingående förhållandena i preparatet var Cr > As > Cu. Skillnaden i koncentrationsförhållande beror främst av olikheter i elementens urlakningsegenskaper. Föroreningshalterna av krom och koppar avtog dessutom snabbt med ökat djup i marken medan arsenikhalterna var detekterbara en bra bit ner i marken (Zagury *et al.,* 2003). Detta tyder på att arsenik generellt har en högre mobilitet i marken än krom och koppar. Hur allvarlig en markförorening av arsenik och krom blir beror starkt av dess förekomstform som styr mobilitet, och därmed även biotillgänglighet och toxisk verkan. Mobiliteten beror främst av redoxpotential och pH i marken samt närvaron av reducerande och oxiderande substanser (Cleven *et al.*, 1990), men även av *Capacity Controlling Parameters*, så kallade CCP:s. Exempel på CCP:s är organiskt material, lera samt aluminium- och järnhydroxider (Sivakumar och Subhuraam, 2005). Oxidation av krom(III) kräver starka oxidationsmedel såsom exempelvis manganoxid (Cleven *et al.*, 1990). Andra parametrar som styr mobiliteten av ämnena är markens kornstorlek och jonbyteskapacitet (Toxnet, internet 1; Zagury *et al.*, 2003) men detta utreds inte vidare i denna rapport.

3.2.1 Arsenik

De vanligaste förekomstformerna av arsenik i mark är oorganiska oxoanjoner av As(III) och As(V), vilket ger elementet en löslighet som är hög vid neutrala förhållanden, men som sedan

minskar med sjunkande pH. Dessa löslighetsegenskaper är de omvända jämfört med vad som generellt gäller för väldigt många joner av metaller och metalliknande ämnen (Naturvårdsverket, 2002). De oorganiska formerna av arsenik är generellt mer mobila i marken än de organiska och detta gör att oorganisk arsenik utgör ett större hot gällande läckage till yt- och grundvatten (Toxnet, internet 1). Den femvärda formen av arsenik, arsenat, dominerar vid aeroba förhållanden medan den trevärda och mer mobila formen, arsenit, dominerar vid sjunkande redox och pH < 9,2 (Zagury *et al.*, 2003). Arsenit är mer mobil och biotillgänglig på grund av att den inte adsorberas lika starkt till mineralytor som arsenat (Caussy, 2003).

Omvandling av arsenik i naturen sker främst på tre sätt; redoxomvandling mellan arsenit och arsenat, biometylering eller biosyntes av organiska arsenikföreningar (Toxnet, internet 2). Arsenik kan exempelvis reduceras och därmed förflyttas till närliggande vattensystem när vattenståndet i marken höjs. Den höjda vattennivån i marken gör att reducerande förhållanden skapas där oxiderande förhållanden tidigare dominerat. Detta gör att adsorberad As(V) kan reduceras till mer mobilt As(III) (Smedley och Kinniburgh, 2002). Vissa typer av mikroorganismer metaboliserar arsenik till flyktiga arsinderivat. Hur effektivt detta görs beror på markförhållandena men vanligtvis metaboliseras omkring 17-60 % av markens arsenik (Toxnet, internet 1).

De markparametrar som spelar störst roll för biotillgängligheten hos den mindre mobila femvärda formen av arsenik är pH och redoxförhållande samt dess halt av järnoxider. Generellt kan sägas att en jord med hög järnoxidhalt samt med ett relativt lågt pH har en väldigt låg biotillgänglighet av arsenik (Yang *et al.*, 2002). Även halten aluminiumoxider påverkar biotillgängligheten av arsenik i marken. De två mineralernas adsorptionseffektivitet påverkas av pH där de sorberar lika bra på molbasis vid pH < 7,5 medan järnhydroxiderna sorberar mer effektivt vid pH > 7,5 (Smedley och Kinniburgh, 2002). Yang *et al.* (2002) visade dock att en förändring i pH inte påverkar järnhydroxidernas adsorption av arsenik och att det därmed borde vara aluminiumhydroxiderna som påverkas. En annan faktor som kan påverka biotillgängligheten av arsenik är fosfatkoncentrationen i marken. Som nämndes i kapitel 3.1 så har arsenik och fosfat en del likartade biogeokemiska egenskaper. Detta gör att den tillgängliga fosfatkoncentrationen i marken påverkar adsorptionen av arsenat negativt. Fosfat konkurrerar om adsorptionsplatser med arsenat men inte med arsenit, varför denna sistnämnda species tidigare relativt låga sorption inte påverkas av markens fosfatkoncentration (Smedley och Kinniburgh, 2002).

Medelhalten av arsenik i jordskorpan är 1,5-2 mg/kg och halter mellan 1-40 mg As/kg är inte ovanliga i jord- och bergarter. Arsenik förekommer i fler än 200 olika mineral och det förekommer som ett spårelement i många av våra magmatiska bergarter, exempelvis är en halt på 1-2,6 mg/kg vanlig i granit. I ultrabasiska och basiska bergarter kan arsenik förekomma i 0,5-2 mg/kg (SGU, 2005). Medelhalt i jord ligger kring 5-7,2 mg/kg (Toxnet, internet 2; SGU, 2005; Smedley och Kinniburgh, 2002). I Sverige ligger halten i morän enligt SGU kring 3,1 mg/kg TS medan den i leror och humus istället ligger kring 3,4 respektive 10,7 mg/kg TS (SGU, 2005).

3.2.2 Krom

Naturligt förekommer krom främst som krom(III) vilket gör att nästintill all krom(VI) som förekommer i naturen härrör från antropogena aktiviteter (WHO, 1988). Vanligtvis förekommer Cr(III) adsorberad till olika typer av jordpartiklar eller som olöslig $Cr(OH)_3$ (Kotas och Stasicka, 2000) medan sexvärt krom, liksom arsenik, ofta förekommer som

negativ oxoanjon vars löslighet är hög vid neutralt och högt pH men minskande med sjunkande pH.

Den mest toxiska krom(VI)-specien reduceras naturligt till den mindre mobila och mindre toxiska trevärda specien vid låga redoxförhållanden. Reduktion sker också med hjälp av järn(II)mineraler, sulfider och vissa organiska komplex men även i vissa fall enzymatiskt av en del markmikroorganismer. Reduktion som sker vid förändrade redoxförhållanden går långsamt vid basiska till neutrala pH, men relativt snabbt vid sura pH (Öhman *et al.*, 2000). Sulfider är väldigt effektiva i reduceringsprocessen av krom då de inte enbart reducerar krom(VI) utan även katalyserar den reduktionsprocess som järnoxid utövar på den samma. Det är närvaron av sulfider som tros vara förklaringen till att höga krom(VI)-koncentrationer i marken snabbt sjunker initialt vid en föroreningssituation. Konsekvenserna av det organiska materialets kromreducering i marken är dock något oklara. Bartlett och Kimble (1976) visade att reduktion av Cr(VI) till Cr(III) går oerhört snabbt i en jord med hög halt organiskt material inom pH-intervallet 4,4-7,6. Vid senare undersökningar av Bartlett och James (1983) visade sig dock trevärt krom även kunna bilda chelatkomplex med de organiska reduktanterna i marken. Dessa är vattenlösliga och bildandet av dem ökar risken för att Cr(III) senare ska kunna oxideras och åter bilda Cr(VI)-föreningar (Patterson *et al.*, 1997). Oxidation av metaller i marken är inte särskilt vanlig men risken för att detta ska ske minskas om man lyckas omvandla det trevärda kromet till en oreaktiv sulfid eller olöslig hydroxid (Bailey *et. al.*, 2002; Patterson *et al.*, 1997).

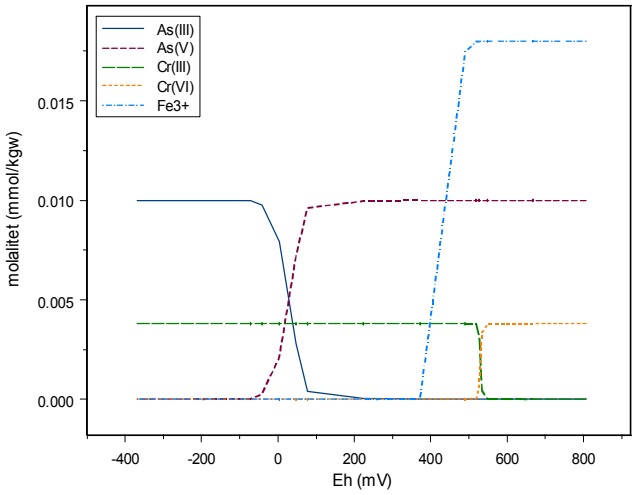
Då trevärt krom har en katjonkaraktär adsorberas det till markens organiska material, lerpartiklar, metallhydroxider och andra negativt laddade partiklar i marken i pH-intervall normala för naturliga miljöer (Sivakumar och Subhuraam, 2005). Krom(III) bildar ofta olika typer av oxider och om kromhydroxid bildas har den en mycket låg löslighet vid pH > 6. Lösligheten minskar ytterligare om järn finns närvarande då en medfällning med järn(III)hydroxid i så fall kan ske (Öhman *et al.*, 2000). Sexvärt krom sorberar inte till markpartiklar i särkskilt stor omfattning men dess sorption till ler- och oxidpartiklar är ändå något starkare än andra anjoners, såsom klorid, nitrat och sulfat (Sivakumar och Subhuraam, 2005). Adsorption av Cr(VI) minskar med ökat pH medan adsorptionen av Cr(III) ökar med ökat pH (Toxnet, Internet 3).

Krom förekommer normalt i jordskorpan och halterna ligger i medeltal kring 125 mg/kg (Toxnet, Internet 3). Halten i berg varierar starkt med bergstyp där granitiskt berg innehåller omkring 5 mg/kg och ultrabasiska och basiska berg innehåller omkring 1800 mg/kg. I icke-förorenad jord är kromhalten oftast låg, ca 260 mg/kg men halter på 4 g/kg har dock rapporterats i icke-förorenad jord (WHO, 1988).

3.3 Vatten

När en vattenmiljö belastas av tungmetaller och metalloider så bestämmer en mängd faktorer hur allvarlig belastningen på ekosystemet blir. Hur koncentrationsfördelningen av metallen mellan vatten, sediment och biota slutligen blir beror, liksom i mark, främst av redoxförhållande och pH, som bestämmer speciering och därmed löslighet, men även av faktorer såsom vattnets kemiska sammansättning samt partikeltyp i vattenfas och sediment vartill metallen kan sorbera mer eller mindre bra. Även temperatur, hårdhet, alkalinitet och närvaro av andra joner inverkar på biotillgängligheten och därmed toxiciteten (Flores-Tena och Martinez-Tabche, 2001; Caussy *et al.*, 2003). Om vattnets redoxtillstånd förändras sker, förutom en förändring av speciering, även en stor förändring i adsorptionsmönster hos

arsenik och krom. Detta förändrar även konkurrenssituationen om adsorptionsplatser med andra joner i vattensystemet (Smedley och Kinniburgh, 2002). Sediment har generellt en väldigt komplex sammansättning av ämnen och partiklar. Detta försvårar utredandet av biotillgängligheten av metaller i sedimentet vilket ställer till problem vid en riskbedömning av ett förorenat sediment (Flores-Tena och Martinez-Tabche, 2001).



Figur 5. Koncentrationsfördelning av As(III), As(V), Cr(III), Cr(V) och Fe (III) som funktion av Eh i ett simulerat grundvatten (Axelsson, 2006).

Vid en geokemisk modellering i PHREEQC för utredandet av järn i ett markfilter erhölls en teoretisk fördelning av arseniks och kroms vardera två vanligast förekommande specier (As(V), As(III), Cr(VI) och Cr(III)) vid olika redoxförhållanden i ett simulerat grundvatten (figur 5). Alla fyra specier förekommer i väldigt liten omfattning samtidigt. I det modellerade grundvattnet som innehåller Ca, Na, HCO_3 och Cl i koncentrationerna 30, 20, 300 respektive 15 mg/kg och arsenik och krom i halterna 750 µg/kg respektive 200 µg/kg förekommer exempelvis krom(VI) och arsenik(III) inte samtidigt.

3.3.1 Arsenik

Även i vattenmiljöer förekommer arsenik främst som oorganiska oxoanjoner av arsenik(III) och arsenik(V), d.v.s. arsenit och arsenat, men också till viss del som metyl- och dimetylarseniksyra (Toxnet, internet 2). Förekomstformen styrs främst av redoxtillstånd och pH så under oxiderande förhållanden vid pH 2-6,9 dominerar den femvärda specien i form av $H_2AsO_4^-$, medan $HAsO_4^{2-}$ dominerar vid något högre pH-värden (figur 6). Vid reducerande förhållanden vid pH < 9,2 dominerar istället den oladdade H_3AsO_3 där arsenik uppträder i trevärd form (Fulladosa *et al.*, 2004). De organiska arsenikföreningar som återfinns i vattensystem är till största delen bildade genom någon form av biologisk aktivitet (Smedley och Kinniburgh, 2002), framför allt algers. Detta visar sig genom att organisk arsenik i högre grad förekommer i de trofiska nivåer som äter alger (Hesse *et al.*, 1990).

Den naturliga oxidationen av arsenik(III) till arsenik(V) med hjälp av löst syrgas är en långsam process med en halveringstid på mellan flera månader till ett år i havsvatten (Smedley och Kinniburgh,

Figur 6. pE-pH-diagram för arsenik (Smedley och Kinniburgh, 2002).

2002). Detta gör att arsenit kan förekomma som en sorts metastabil specie (Kulp *et al.*, 2004). Det långsamma oxidationsförloppet gör att arseniks oxidation och reduktion främst styrs mikrobiellt i naturliga vattenmiljöer (Smedley och Kinniburgh, 2002). Perifyton kan både oxidera och reducera arsenik beroende på om aeroba eller anaeroba förhållanden råder. Växter kan fördubbla mängden oxiderad arsenik per tidsenhet jämfört med om endast den syrgasinitierade oxidationen ägt rum. Deras reduktion av arsenik kan dock inhiberas av allt för höga nitrathalter (Kulp *et al.*, 2004) såsom fallet ofta är i vattendrag i jordbrukslandskap.

Även innehållet av humusämnen och hydratiserade järn-, mangan-, och aluminiumhydroxider påverkar speciering av arsenik och därmed tillgängligheten av ämnet i vattenmiljöer. Humusämnen kan bilda stabila komplex med arsenik vid relativt låga pH, vilket ökar arseniks mobilitet men troligtvis inte dess biotillgänglighet (SGU, 2005). Denna komplexbildning minskar även i vissa fall järnoxiders sorption av arsenit och arsenat (Smedley och Kinniburgh, 2002). Genom att arsenat sorberas starkare än arsenit till olika typer av material (Kulp *et al.*, 2004) påverkar speciering biotillgängligheten av arsenik för vattenorganismer. I sura vatten förlorar aluminium sin adsorptionsförmåga av arsenik då den går i lösning medan järnoxiderna ej är stabila under reducerande förhållanden och då går i lösning (Smedley och Kinniburgh, 2002).

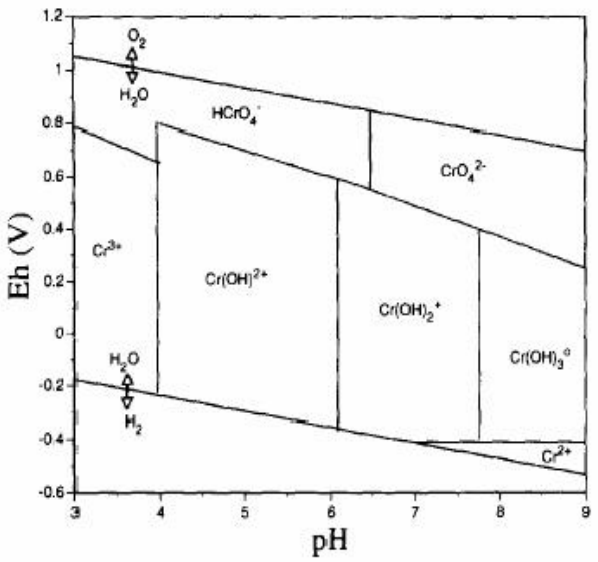
Fosfor, då främst i form av fosfat, brukar benämnas som det tillväxtbegränsande ämnet i sötvattensystem. Då arsenat och fosfat har liknande adsorptionsmönster påverkar höga fosfathalter inte bara vattenekosystemet genom övergödning utan även genom att en desorption av arsenat kan äga rum vid konkurrens om adsorptionsplatser (Haring *et al.*, 1990). I och med att fosfat generellt närvarar i en mycket högre koncentration än arsenik styr det i stor omfattning hur stor mängd arsenik som kommer att finnas i lösning. De två elementens adsorption påverkas starkt av pH, exempelvis sorberas de lika hårt vid pH 7. Desorptionen av arsenat kan även stegras vid högre halter av bikarbonat och silikat. Adsorption av arsenik kan dock påverkas positivt av vanligt förekommande katjoner, såsom kalcium och magnesium (Smedley och Kinniburgh, 2002).

Då arsenik som oxoanjon sorberas sämre vid något högre pH gör det ämnet vanligt förekommande som spårkontaminant i grundvatten (Smedley och Kinniburgh, 2002). Arsenik är lite annorlunda än andra tyngre metalloider och oxoanjonbildande element då ämnet är mobilt och vattenlösligt över ett väldigt brett redoxintervall vid pH 6,5-8,5 som är normala i exempelvis grundvatten (Fulladosa *et al.*, 2004; Smedley och Kinniburgh, 2002). Detta orsakar att arsenik under reducerande förhållanden kan hittas i halter i mg/l medan andra oxoanjonbildande element detekteras i µg/l (Smedley och Kinniburgh, 2002). Ökad mobilitet av arsenik i grundvatten kan ske både vid sänkning och vid höjning av grundvattennivån. Vid en sänkning av grundvattennivån kan oxidation av sulfider äga rum och vid en höjning kan reduktion av järn i järnhydroxider ske. Båda dessa förfarande orsakar att sulfid och järn går i lösning vilket medför att arsenik frigörs. Detta gör exempelvis att förhöjda järnhalter i grundvatten ofta kan tas som ett tecken på att även förhöjda halter av arsenik förekommer (Naturvårdsverket, 1999[a]). Förhållandet mellan arsenik(III) och arsenik(V) i grundvatten kan variera kraftigt beroende av aktivitet hos mikroorganismer, grad av konvektion och diffusion av syre från atmosfären ner i vattenpelaren samt av akvifärtyp, vilket styr förekomst av redoxaktiva material. Koncentrationen av arsenat i grundvattnet begränsas i en kalkstensakvifär då kalkstenen kan sorbera arsenat i stor utsträckning medan det i sandstensakvifärer istället är järnoxider som utgör de viktigaste sorbenterna då de förekommer i höga halter och då de har stark bindningsaffinitet (Smedley och Kinniburgh, 2002).

De höga arsenikhalter man ibland hittar i grundvatten detekteras inte i ytvatten med pH 5-7 och med en alkalinitet < 100mg HCO_3/l. Detta beror av att arsenik oxideras till arsenat i ytvattnet och därmed lättare sorberas till partiklar som sedan eventuellt hamnar i sedimentet. Dessutom sker utspädning av ytvattnet genom ytavrinning och nederbörd. I Sverige varierar bakgrundhalterna av arsenik i vatten något beroende av geografisk placering men här redovisas endast nationella medelvärden på jämförvärden för de olika vattensystemen. Värdena är skattningar av ursprungliga halter som kan anses vara naturliga i olika typer av vatten, d.v.s. vattenmiljöer som inte anses påverkade av någon punktkälla. Jämförvärdet i större vattendrag ligger på 0,2 µg/l och i mindre på 0,06 µg/l. Intressant att tillägga är dock att bakgrundshalterna i mindre vattendrag skiljer sig markant mellan södra och norra Sverige då jämförvärdena här är 0,3 µg/l respektive 0,06 µg/l. Jämförvärdet i sjöar ligger på 0,2 µg/l medan man i sediment och vattenmossa satt värdena till 8 respektive 2 µg/l (Naturvårdsverket, 1999[c]). Det finns även jämförvärden för arsenik i Sveriges grundvatten. Dessa är erhållna från SGU:s grundvattennät samt deras *Program för övervakning av miljökvalitet* och kommer från mätningar i icke-kontaminerade grundvatten, d.v.s. vatten som räknas som opåverkade och som inte påverkas av lokal föroreningskälla. Dessa jämförvärden är satta på 90-percentilen av alla insamlade mätvärden. Jämförvärdet för arsenik i grundvatten är 1 µg/l (Naturvårdsverket, 1999[a]). Beroende på omgivande medias egenskaper varierar dock halter funna i grundvatten i stor grad. Detta gör att arsenikhalter på upp till 3 mg/l kan detekteras i områden med vulkaniskt berg eller sulfidmineral (Toxnet, internet 2).

3.3.2 Krom

Dominansen av en enda kromspecie är inte lika uttalad i vattenmiljöer som i mark, vilket gör att specieringen varierar starkt mellan olika områden (Cleven *et al.*, 1990). Vilken form krom uppträder i när det når vattensystem beror av dess källa, exempelvis dominerar sexvärt krom i avloppsvatten från metallindustrin medan trevärt krom dominerar i avloppsvatten från textil- och dekorativmålningsindustrier eller garverier (Dirilgen och Dogan, 2002). Även kroms speciering i vattenmiljöer beror främst av pH och redoxpotential och generellt förväntas krom(III) vara den termodynamiskt stabila formen vid pH < 6 medan kromatjonen anses dominera vid pH > 7 i syresatta vatten. Vid neutrala pH bestäms förhållandet mellan de två specierna även av syrehalten i vattnet (Kotas och Stasicka, 2000).



Figur 7. pE-pH-diagram för krom (Fendorf, 1995).

Krom(III) bildar gärna oktaedriska komplex med vatten, ammoniak, urea och andra organiska ligander som innehåller syre, kväve eller svavel. Om denna komplexbildning sker med annat än hydroxidjoner och då liganderna är distinkta mindre molekyler eller joner så ökar kroms löslighet. Om det i utspädda lösningar inte finns några ligander utöver hydroxidjoner och vatten närvarande förekommer den katjoniska krom(III) som hexaaquakrom och dess hydrolysprodukter. De sistnämnda komplexen är mer lättoxiderade än komplexen som krom(III) bildar med organiska ligander. Vid pH 4-9, som är ett normalt pH-intervall i naturliga

vattenmiljöer, förekommer $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$ och $Cr(OH)_3$ (figur 7). Dock har $Cr(OH)_2^+$ en begränsad löslighet inom pH-intervallet 5,5-12 vilket gör att främst $CrOH^{2+}$ och $Cr(OH)_3$ dominerar (Kotas och Stasicka, 2000). Lösligheten för krom(III) minskar med ökande pH. Vid pH > 9 övergår den trevärda specien till $Cr(OH)_4^-$ och tillslut till Cr_2O_2 vid pH 11 (Sivakumar och Subhuraam, 2005). Sexvärt krom förekommer istället i form av hydrokromat, kromat och dikromatjoner i vattenmiljöer (figur 7). Dikromatjonernas bildning beror av krom(VI)-koncentration i lösningen. Hydrokromat, $HCrO_4^-$, dominerar vid pH 1-6 vid koncentrationer upp till 10^{-2} M men vid högre koncentrationer börjar denna kondenseras och dikromatjoner bildas (Kotas och Stasicka, 2000).

Om järn- och sulfidjoner finns i vattenlösningen kan dessa väldigt effektivt reducera krom(VI) till krom(III) (Patterson *et al.*, 1997). Reaktionen mellan järnjoner och kromat går fortare när pH ökar vilket ger en mer utbredd reduktion av krom(VI) i järnrika sjöar med relativt högt pH. Denna redoxreaktion påverkas inte nämnvärt av att syre finns närvarande i högre halter då sexvärt krom själv är ett så pass starkt oxidationsmedel (Kim *et al.*, 2002). Sulfidernas påverkan på omfattningen av kromtoxiciteten i vattenmiljön kan bedömas genom att man screenar sedimentet på dess innehåll av sura flyktiga sulfider, s.k. *Acid Volatile Sulfides,* AVS. Denna metod används vanligtvis för katjoniska metaller som bildar olösliga metallsulfider med AVS, såsom Ag, Zn, Cd, Ni, Pb och Cu, men då AVS reducerar krom(VI) till mindre toxiska krom(III) kan den alltså även användas i fall med kromförorening. I de flesta fall då metoden använts och då AVS-halten varit i överskott över metallhalten på molbasis har metalltoxicitet inte observerats i särskilt stor omfattning (Besser *et al.*, 2004).

Fördelningen mellan de två specierna i ytvatten beror, utöver av pH och syrgashalt, även på kromkoncentration samt närvaro av komplexbildare och ämnen som kan oxidera/reducera krom (Kotas och Stasicka, 2000). Kroms beteende i ytvatten påminner om många andra tungmetallers beteende, d.v.s. det sedimenteras slutligen på botten i vattenmiljön där det flödande vattendraget rinner ut i den mer stillastående sjön eller havet. Det är främst den trevärda specien som hamnar nere i sedimenten då den uppträder som positiv jon med stark adsorption till suspenderat partikulärt material och sediment (Cleven *et al.*, 1990; Toxnet, Internet 3). Krom(VI) har låg affinitet till sediment vid neutrala pH men i de fall då sedimentation av sexvärt krom ändå äger rum, sker oftast en reduktion till krom(III) i sedimentet av reducerande arter eller genom reaktion med organiskt material (Besser *et al.*, 2004). Då halten organiskt material ofta är väldigt låg i artificiella sediment är dessa reduktionsreaktioner här något mer ovanliga. Detta gör att en större andel krom i sedimenten där existerar i den mer toxiska och mer biotillgängliga sexvärda formen (Flores-Tena och Martinez-Tabche, 2001).

På grund av sitt uppträdande som oxoanjon är krom, liksom arsenik, en ganska vanligt förekommande spårkontaminant i grundvatten (Smedley och Kinniburgh, 2002). De vanligast förekommande formerna av de två vanligaste kromspecierna i grundvatten vid pH 6-8 är $CrOH^{2+}$ för krom(III) och CrO_4^{2-} för krom(VI) (Toxnet, Internet 3). Då den trevärda formen uppträder som katjon vars löslighet begränsas av utfällning och sorption förekommer främst den sexvärda formen i grundvattnet (Smedley och Kinniburgh, 2002). Trevärt krom kan dock relativt lätt transporteras ner till grundvattnet om det är komplexbundet till mindre organiska ligander (Kotas och Stasicka, 2000).

Jämförvärden i svenska vattendrag ligger i större på 0,2 µg/l och i mindre på 0,1 µg/l medan det i sjöar är satt något lägre och ligger på 0,05 µg/l. I sediment ligger jämförvärdet på 15 µg/l och i vattenmossa ligger bakgrundsvärdet för hela landet på 2 µg/l (Naturvårdsverket, 1999[c]).

4. Toxicitet hos arsenik och krom

Då projektet är inriktat mot vattenförorening orsakad av markföroreningar kommer detta kapitel främst att fokusera på toxiciteten för akvatiska organismer och inte i så stor omfattning på riskerna för människor och andra landlevande djur och växter.

Ekotoxikologi är ”*läran om främmande kemikalier i naturen*” (NE, Internet 2) och då vetenskapen utgår från den verkliga naturen och miljön där en stor mängd parametrar påverkar ämnets effekt och toxicitet är det viktigt att tänka på att vetenskapen är oerhört föränderlig och dynamisk. Som nämnts många gånger i denna rapport så styrs toxiciteten hos arsenik och krom, utöver av typ av organism, till stor del av pH och redoxförhållande i mediet men även av vattnets temperatur, hårdhet och salthalt (Flores-Tena och Martinez-Tabche, 2001). På grund av den stora mängd parametrar som kan variera har EC_{50}-/LC_{50}-värden för en viss organism, framtagna under en viss testtid med olika testkit och vid olika tillfällen därför en tendens till att variera. Då känslighet för substanser varierar mellan olika arter så är variationen mellan EC_{50} eller LC_{50} hos olika typer av testorganismers än större (Hadjispyrou *et al.,* 2001).

Metallers toxicitet kan inte helt definieras utan att man har information om toxiciteten hos de olika kemiska specierna och påverkan på denna toxicitet av olika miljöfaktorer (Gorbi *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2002). Dock har inte särskilt många toxicitetsstudier fokuserat på vad som sker med toxiciteten vid förändring av oxidationstillstånd eller pH i mediet (Fulladosa *et al.*, 2003). Trots att föroreningar sällan förekommer ensamma finns det dessutom väldigt få undersökningar gällande toxiska samverkanseffekter. I fallet med arsenik och krom så är underlaget än mer otillfredsställande. Av de samverkansundersökningar som utförts så har de flesta gällande tungmetaller i biota helt ignorerat den påverkan en metall kan ha på ackumulationen av en annan metall (Dirilgen och Dogan, 2002).

I många av de utredningar gjorda under de senaste två decennierna som redovisat toxiska samverkanseffekter hos tungmetaller har ämnena inte testats tillsammans. Istället har effekten uppskattats med hjälp av modeller där man förutser samverkanseffekten dels utifrån information om toxicitetsmekanismer och dels utifrån resultat från tester där ämnen/föreningar testats individuellt (Ince *et al.*, 1998). Ett exempel på en sådan matematisk modell är QSAR, *Quantitative structure-activity relationships*. Försök görs här att få fram samband mellan kemisk struktur och toxikologisk effekt för att sedan kunna förutsäga otestade substansers effekter (Vighi *et al.*, 2003). En kvantitativ utredning av relationen mellan ämnens struktur och/eller fysikokemiska egenskaper och biologisk effekt görs (StiFUD, Internet 1) för att kunna klassificera, främst organiska ämnen, i reaktiva och icke-reaktiva ämnen. Ämnen delas upp efter lika och olika toxicitetsmekanismer och de som sedan har lika mekanismer förväntas ha en additativ toxisk effekt (Chen *et al.*, 2005). De få undersökningar där ändå flera ämnen/föreningar testats samtidigt är utförda under kort tid och visar därmed endast på de akuttoxiska samverkanseffekterna (Vighi *et al.*, 2003).

Det finns idag en mängd olika gräns-, rikt- och jämförvärden för arsenik och krom i olika medier som utgår från ämnenas toxicitet i medierna. Exempel på svenska värden är *Livsmedelsverkets hälsogränsvärden för dricksvatten, jämförvärden för förorenat grund-, ytvatten och sediment samt riktvärden för sötvatten och marint vatten* (tabell 1). Riktvärden är satta så att ett överskridande innebär en risk för att miljö- och/eller hälsoskador ska uppstå medan jämförvärden ligger på halter som uppskattats råda i ett undersökningsområde om det inte varit förorenat och/eller påverkat av någon lokal punktkälla utan eventuellt endast av storskalig föroreningsspridning. Jämförvärdet används för att avgöra hur påverkat ett objekt är av en punktkälla. Redovisade jämförvärden för förorenat ytvatten gäller för södra Sverige

och de varierar mellan olika vattensystem och för arsenik och krom är dessa jämförvärden lägre i norra Sverige. Gränsvärden är istället den högsta tillåtna halten av ett ämne i ett medie avsedd för viss typ av användning (SNV, Internet 1). Livsmedelsverkets gränsvärden för otjänligt dricksvatten ligger vid effektgränser för Naturvårdsverkets tillståndsklassning (SLVFS 2001:30). Vanligtvis sätts jämför- och gränsvärden på totalhalter av krom och arsenik, så för att undersöka ifall gränsvärden överskrids analyseras totalhalter av metaller och metalliknande ämnen (Naturvårdsverket, 1999[c]).

Tabell 1. Riktvärden (RV), jämförvärden (JV) och gränsvärden (GV) för totalarsenik, totalkrom, krom(III) och krom(VI) i µg/l och mg/kg TS i olika typer av media.

Ämne / specie	GV dricks-vatten (µg/l)[a]	JV förorenat grundvatten (µg/l)[b]	JV förorenat ytvatten (µg/l)[b]	JV förorenat sediment (mg/kg TS)[c]
As_{tot}	10[1]	10	3,5[2] 2,7[3] 2,7[4]	40[5] 45[6]
Cr_{tot}	50[1]		4,5[2] 2,2[3] 2,2[4]	160[5] 70[6]

[a] SLVFS 2001:30
[b] SNV, Internet 1
[1] Hälsogränsvärde; otjänligt
[2] Stora vattendrag
[3] Små vattendrag
[4] Sjöar
[5] Insjösediment
[6] Havssediment

4.1 Arsenik

Arsenik är ett ämne med bevisat carcinogena effekter som idag är rankat som en av världens mest allvarliga oorganiska föroreningar i dricksvatten (Fulladosa *et al.*, 2004). Omkring 23 arsenikföreningar finns idag upptagna i Kemikalieinspektionens prioriteringsguide, PRIO, p.g.a. sina cancerframkallande och/eller miljöfarliga egenskaper (KemI, internet 3).

Generellt tar sig arsenit in i cellen med hjälp av upptagssystemet avsett för glycerol och därefter binder det till och reagerar med proteinernas sulfhydrylgrupper som är viktiga vid enzymkatalys. Arsenat, å andra sidan, påverkar den oxidativa fosforyleringen genom sin konkurrens med fosfat vid cellens lagring av energi i form av ATP. Arsenat kan dock inte, som fosfor, bilda energirika syreföreningar vilket gör att cellens energireserver till slut töms och cellen dör (Toxnet, internet 1; SGU, 2005).

Oorganiska arsenikföreningar har visat sig vara mer toxiska än de organiska; generellt skiljer det en faktor 10 i toxicitet mellan de två föreningstyperna (Haring *et al.*, 1990). I många undersökningar där metalloiden närvarat i låga koncentrationer har arsenik(III) visat sig vara något mer akuttoxiskt än arsenik(V) (Fulladosa *et al.*, 2004; Toxnet, internet 2). I undersökningar gällande arseniks kort och långtidstoxicitet hos mollusker, crustaceaner, insekter och fisk har dock ingen större skillnad i toxicitet mellan de två specierna uppvisats (Haring *et al.,* 1990). Alger, som är beroende av löst fosfat, har i vissa studier uppvisat högre känslighet för arsenat än för arsenit (SGU, 2005) och arsenats toxicitet har visat sig minska vid närvaro av fosfat (Hesse *et al.*, 1990; Toxnet, internet 2). Då fosfat inte funnits närvarande har dock arsenit och arsenat varit lika toxiska för algerna (Haring *et al.*, 1990). Då upptagsmekanism och därmed toxicitet skiljer mellan olika typer av organismer, verkar den något högre toxiciteten hos arsenik(III) främst gälla däggdjur (Haring *et al.,* 1990). Att den trevärda formen anses vara mer toxisk för människor än den femvärda tros bero av att arsenit kan uppehålla sig längre i kroppen genom att den binds in till sulfhydrylgrupper i proteiner (Baird, 1999) och att den därigenom kan hämma enzymer (Sterner, 2003).

Chen *et al.* (1999) visade att arsenat hade en större subletal effekt på reproduktion hos *Daphnia pulex* än arsenit vid koncentrationer på 10-100 µg/l medan arsenit var signifikant mer toxisk vid letala doser kring 3000 µg/l. Detta gör att arsenat kan anses vara mer toxiskt än arsenit för detta organismsläkte, vari *Daphnia magna* ingår, vid koncentrationer vanliga i naturen. Det är dock viktigt att tänka på att flertalet toxicitetsvärden som tagits fram för exempelvis *Daphnia magna* är framtagna i system med endast en vattenfas och att många undersökningar visat att akuttoxicitet av arsenit hos denna organism minskade vid närvaro av sediment (Hesse *et al.*, 1990; Haring *et al.*, 1990).

Mowat och Bundy (2002) fann stark synergistisk toxisk samverkan mellan kadmium(II) och arsenik(V) på *Vibrio fischeri*, en luminiscent bakterie, medan samverkan mellan bly(II) och arsenik(III) i samma undersökning endast var additativ. Även samverkan mellan arsenik(III) och kvicksilver(II) utvärderades i denna undersökning och den uppgick till att vara antagonistisk. Vid undersökningar av samverkanseffekter mellan arsenik och kadmium tillsammans med insekticider på fisk och kräfta uppvisades synergistiska effekter. Detta visade sig bero av att både arsenik och kadmium ökar insekticidernas inhibitoriska effekt (Forget *et al.,* 1999).

Oorganisk arsenik bioackumuleras inte men det gör å andra sidan organiska former. Organisk arsenik produceras exempelvis av alger vilket orsakar att halten organisk arsenik är högre i de trofiska nivåer vari algätare finns. BCF, *Bioconcentration factor*, för arsenik i fisk, fytoplankton samt evertebrater visade sig ligga på 150, 400 respektive 700 (Haring *et al.*, 1990).

4.2 Krom

Krom är av EU listad som en farlig substans (Diamantino *et al.*, 2000) och omkring 75 kromföreningar är upptagna som risk- och avvecklingsämnen i Kemikalieinspektionens PRIO-databas p.g.a. att de klassificeras som mutagena, cancerframkallande, allergiframkallande och/eller miljöfarliga (WSP Environmental, 2004). Krom(VI) är carcinogent för människor medan metalliskt krom och krom(III)-föreningar inte klassificerats som carcinogena för människor (IARC, Internet 1).

De två specierna krom(III) och krom(VI) orsakar så olika toxiska effekter att de bör utredas var för sig. Den sexvärda specien är mer vattenlöslig, mer biotillgänglig och även mer toxisk medan den trevärda specien har en relativt låg akuttoxicitet och i spårmängd är ett essentiellt näringsämne för människor (WHO, 1988). Främsta anledningen till den låga toxiciteten hos krom(III) är att den i hydrerad form är så pass stor att den även vid låga pH har svårt att passera cellmembran. Sexvärt krom är vid neutrala pH vattenlöslig och mindre i storlek än trevärt krom vilket gör att den lättare passerar cellmembran och därmed kan utöva sin toxiska verkan. När den sexvärda formen väl tagit sig in i cellen reduceras den till krom(III) som i sin tur utövar sin toxicitet genom att binda in till proteiner och dessutom orsaka inhibering av metallenzymsystemet genom att koordinera organiska föreningar. Den toxiska verkan som krom(VI) orsakar beror främst av dess oxiderande egenskaper men även till viss del av att fria radikaler bildas vid reducering till krom(III) inuti cellen. (Sterner, 2003; Sivakumar och Subhuraam, 2005; Kotas och Stasicka, 2000).

Kroms toxicitet i vattenmiljöer påverkas signifikant av abiotiska faktorer såsom pH, temperatur, hårdhet och salinitet (Flores-Tena och Martinez-Tabche, 2001). Toxiciteten hos krom har exempelvis visat sig sjunka vid närvaro av höga koncentrationer av kalcium och

magnesium i lösningen. Toxiciteten minskar även i de fall då krom kan bilda hydroxidkomplex som oftast inte är särskilt tillgängliga (IARC, Internet 1). I vattendrag och sjöar förklaras en stor del av det sexvärda kromets toxicitet vid pH omkring 6 av förekomsten av hydrokromat, $HCrO_4^-$. Toxiciteten hos specien minskar sedan med ökande pH vilket sannolikt beror av att andelen CrO_4^{2-} ökar med sjunkande andel vätejoner i vattenlösningen (Sivakumar och Subhuraam, 2005). Toxiciteten hos krom(III) ökar istället med sjunkande pH vilket delvis kan förklaras av att dominansen av den måttligt vattenlösliga $Cr(OH)_3$ ökar med ökande pH (figur 7) (Sivakumar och Subhuraam, 2005).

Generellt är fiskar mindre känsliga för krom än vad alger och evertebrater är. Vad gäller testorganismen i denna undersökning, *Daphnia magna*, så har dessa organismer tillhörande subphylum *Crustacea* samt genus *Cladocera* visat sig vara bland de mest känsliga evertebraterna för krom (Cleven *et al.*, 1990). Exempelvis störs reproduktionen hos *D. magna* redan vid krom(VI)-koncentrationer på 0,01 mg/l (WHO, 1988).

Det har utförts en del undersökningar gällande toxisk samverkan med krom som ett av de ingående ämnena i en blandning. Hadjispyrou *et al.* (2001) fann synergistiska interaktiva toxiska effekter mellan trimetyltennklorid och sexvärt krom på *Artemia franciscana*, ett marint kräftdjur. Detta kan få vittgående effekter då trimetyltennklorid som komponent i båtbottenfärg frekvent förekommer i havsmiljöer. I samma undersökning visade krom och kadmium upp antagonistiskt interaktiva effekter vid låga koncentrationer medan effekterna övergick i additativa till synergistiska då höga kadmiumkoncentrationer fanns närvarande (Hadjispyrou *et al.*, 2001). Vid fytotoxicitetstester med *Duckweed*, en enhjärtbladig flytande vattenväxt, har krom(VI) visat sig ha synergistisk samverkanseffekt tillsammans med koppar(II) samt med zink(II) medan krom(III) endast synergistiska effekter tillsammans med zink(II) av dessa övriga metaller. Växternas ackumulation av koppar och zink visade sig dessutom öka vid ökad krom(VI)- respektive krom(III)-halt i vattnet (Dirilgen och Dogan, 2002). I en undersökning gällande kroms toxicitet på daggmasken *Eisenia fetida* i mark visade sig toxiciteten av krom(III) och krom(VI), utöver att minska med ökad lerhalt, dock öka med ökat pH och ökad kvävehalt. I samma undersökning visade sig toxiciteten av krom(VI) på samma organism även ha en positiv korrelation med zinkhalten i marken (Sivakumar och Subhuraam 2005).

Krom biokoncentreras och biomagnifieras inte i någon större omfattning, vare sig i akvatiska eller terrestra näringskedjor (Toxnet, Internet 3).

5. Material och metod

Som redan beskrivits så antar arsenik och krom sina mest toxiska former vid olika redoxförhållanden och dessutom påverkar en stor mängd parametrar toxiciteten. Detta gör att man inte helt kan förlita sig på en effekt uppskattad med en förutsägande modell. Då toxicitetsmekanismer dessutom inte är helt utredda för små vattenorganismer och då effekten kan variera mellan olika arter kan den sammanlagda effekten egentligen bli allt från antagonistisk till synergistisk. Samverkansundersökningar utgår oftast från tidigare framtagna EC_{50}-värden, värden som i regel inte tagits fram för en viss specie utan för en totalkoncentration av ämnets alla närvarande specier. För att få en så bra samverkansundersökning som möjligt testades därför toxiciteten hos arsenik(V) och krom(VI) på *Daphnia magna* först individuellt. Detta för att erhålla två EC_{50}-värden att utgå ifrån som gällde för det aktuella vattenmediet vilket sedan även användes vid samverkans-undersökningen.

5.1 Testsubstanser

Arsenik(V) och krom(VI) erhölls från Sigma Aldrich som salt, $Na_2HAsO_4 * 7H_2O$ (CAS 10048-95-0), respektive vattenlösning, $K_2Cr_2O_7$-lösning (CAS 7778-50-9) i koncentration 1/125 M. För att bereda stamlösningar löstes arseniksaltet i standardiserat sötvatten och krom(VI)-lösningen späddes med standardiserat sötvatten. Stamlösningarnas exakta koncentration erhölls genom analys med ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy*. Testlösningar bereddes genom spädning av stamlösningar med standardiserat sötvatten. Det standardiserade sötvattnet höll pH~6 och tillverkades på lab genom att vialer, innehållande saltlösningar av $NaHCO_3$, $CaCl_2$, $MgSO_4$ och KCl, som erhölls med toxicitetskitet blandades med destillerat vatten.

5.2 Toxicitetstkit

Toxicitetstestkitet *Daphtoxkit F magna*, ett *Crustacean Toxicity Screening Test* för sötvatten, användes för toxicitetstester och det erhölls från MicroBioTests Inc. i Belgien. Kitet innehöll viloägg av testorganismerna *Daphnia magna*, spirulinapulver (alger) som mat till organismerna, saltlösningar för tillverkning av standardiserat sötvatten samt brunnsplattor (figur 8). Plattans utformning gör att fem olika koncentrationer kan testas per omgång; testlösningar på rad 1-5 och kontroll på rad X. Då brunnarna i vänstra kolumnen är rensbrunnar kan fyra replikat utföras per testlösning och kontroll.

Figur 8. *Brunnsplatta som användes vid toxicitetstest (MicroBiotests Inc.).*

5.3 Organismer

Som testorganism användes den sötvattenlevande hinnkräftan *Daphnia magna* (figur 9) tillhörande subphylum *Crustacea* och genus *Cladocera*, där alla typer är planktiska filtrerare. *Daphnia magna* är en ofta använd testorganism p.g.a. att den är typisk i sötvattenhabitat i tempererade regioner där den hittas i allt från stora sjöar till små dammar samt p.g.a. att den är lätt att föda upp (Chen *et al.*, 1999).

Viloägg kläcktes i standardiserat sötvatten. Kläckning och matning ägde rum i konstantrum vid 20°C och 6000 lux 72-90 timmar innan teststart. Organismer yngre än 24 timmar användes för test.

Figur 9. *Daphnia magna (NE, internet 1).*

5.4 Testprocedur

Immobilitet användes som endpoint men i resterande del av rapporten benämns både mortalitet och immobilitet som mortalitet. pH mättes i alla lösningar före och efter genomfört

test. Standardiserat sötvatten, stamlösningar och testlösningar förvarades i kylskåp och togs fram för att anta rumstemperatur innan de användes för kläckning, spädning och test. För en mer utförlig beskrivning av testproceduren se bilaga 1.

5.4.1 Range finding test

Första steget i toxicitetstestningen var att genomföra ett 48-timmars *Range finding test*, fortsättningsvis benämnt RFT. Detta gjordes för att erhålla toleransskalan 0-100 % mortalitet hos *Daphnia magna* för de två specierna arsenik(V) och krom(VI). Utifrån detta koncentrationsintervall utfördes sedan ytterligare toxicitetstestning med erhållande av säkrare resultat. Koncentrationsintervallet som användes i RFT togs fram genom att redan framtagna 24- och 48-timmars EC_{50}-/LC_{50}-värden för arsenik(V) och krom(VI) på *Daphnia magna* studerades. Framtagna EC_{50}-/LC_{50}-värden för en viss organism under en viss testtid har dock en tendens till att variera mellan olika testkit och olika testtillfällen. Detta beror av att toxicitet varierar med exempelvis vattnets temperatur, pH, hårdhet och salthalt (Flores-Tena och Martinez-Tabche, 2001). Utöver dessa variabler kan även syrgashalten variera mellan olika test vilket också påverkar den uppvisade toxiciteten. Då dessa speciers toxicitet inte var särskilt väl undersökt, var det svårt att erhålla tillräckligt många värden för att man skulle kunna avgränsa ett relativt litet koncentrationsintervall. För RFT användes en brunnsplatta per testspecie, vilket gav fyra replikat och 20 organismer per testkoncentration.

5.4.2 Definitive test

För utförandet av 48-timmars *Definitive test* för arsenik(V) och krom(VI), fortsättningsvis benämnt DT, användes koncentrationsintervallet som gett 10-100 % mortalitet i RFT. DT fick dock utföras ett antal gånger med ytterligare minskning av koncentrationsintervallet för att någorlunda säkra EC_{50}-värden skulle kunna erhållas. EC_{50}-värdet är den effektkoncentration av testspecien som orsakar 50 % mortalitet hos testorganismerna. För DT användes två brunnsplattor per testspecie vilket gav åtta replikat och 40 organismer per testkoncentration.

5.4.3 Samverkanstest

För att utreda de toxiska samverkanseffekterna av arsenik(V) och krom(VI) på *Daphnia magna* genomfördes ett 48-timmars akuttoxicitetstest med ekvitoxiska lösningar. I dessa lösningar förekommer arsenik(V) och krom(VI) i koncentrationer som var för sig orsakar lika stora toxiska effekter (Fulladosa *et al.*, 2005[a]), d.v.s. de förekommer i effektkoncentrationer som i DT orsakat lika stor mortalitet. Då maximala mortaliteten i ett test är 100 % användes de effektkoncentrationer som tillsammans genom additativ samverkan skulle kunna orsaka 100 procents mortalitet, d.v.s. EC_{10}-EC_{50}, i samverkanstestet. För dessa test användes en brunnsplatta vilket gav fyra replikat och 20 testorganismer per ekvitoxisk testkoncentration.

5.5 Matematisk databehandling

5.5.1 Beräkning av EC_{50}-värden

Utifrån testkoncentrationer och observerad mortalitet beräknades EC_{50}-värden för As(V) och Cr(VI) genom Probitanalys med *EPA Probit Analysis Program Version 1.5*. Probitanalys är den metod som vanligen används när man arbetar med kumulativa kurvor. Vid

regressionsanalys av det linjära sambandet mellan mortalitet och koncentration omvandlas den procentuella mortaliteten, d.v.s. kumulativa procentvärden, till probitekvivalenter (bilaga 2) och testkoncentrationer till 10-logaritmer. Variabeln för mortalitet transformeras till probitekvivalenter för att göra variabeln linjär medan variabeln för testkoncentrationen omvandlas till 10-logaritmen för att göra dessa värden normalfördelade (Sokal och Rohlf, 1995). Det finns inga värden på probitekvivalenter för en mortalitet på 0 respektive 100 % vilket gör att regressionen utförs på antalet testkoncentrationer med mortalitet större än 0 % och lägre än 100 %. Denna förutsättning åstadkom att fyra punkter användes vid regression för arsenik(V) (n = 4) och tre för krom(VI) (n = 3).

Analys med EPA:s Probitprogram ger ett EC_{50}-värde genom att ett X-värde, d.v.s. en koncentration, uppskattas från Y-värdet 5, motsvarande 50 % mortalitet. Även konfidens-intervall beräknas för EC_{50}-värdet. Då endast en försöksomgång genomfördes för att erhålla EC_{50} kunde t-test inte utföras för att testa om de två speciernas EC_{50}-värden var signifikant skilda utan istället studerades konfidensintervallen och deras eventuella överlappande.

5.5.2 Utredning av samverkanseffekter

Terminologin kring utredande av toxiska samverkanseffekter hos en mix av ämnen är ofta förvirrande och inte särskilt klart definierad. När toxiciteten som två eller flera ämnen utövar på en viss typ av organism ska utredas finns det två olika modeller att utgå ifrån; *Koncentrationsaddition*, härefter kallad CA, och *Responsaddition*, härefter kallad RA (Norwood *et al.*, 2003; Vighi *et al.*, 2003) Responskurvor med enskilda ämnen visar toxiciteten över ett visst koncentrationsintervall och det är utifrån denna typ av kurvor som RA och CA utvecklats. Metoderna bygger på att ämnena i blandningen inte interagerar och detta har gjort att synergieffekter anses vara ett undantag (Pape-Lindström 1997; Forget *et al.*, 1999; Ince *et al.*,1999). CA används när toxiciteten ska undersökas hos en mix av ämnen vars enskilda responskurvor är parallella. Att de är parallella kan sägas vara ett mått på att de har liknande toxicitetsmekanismer. De ingående ämnenas koncentrationer adderas men då ämnen ofta har olika potentiell toxicitet används här ofta ekvitoxiska doser. RA används istället när en mix av ämnen med olika toxicitetsmekanismer och med icke-parallella responskurvorna ska undersökas. I dessa två modeller kan sedan toxiciteten grafiskt och statistiskt modelleras på en mängd olika sätt, exempelvis genom *Toxiska enheter*, *Relativa potentialer*, *Isoboler* eller *Additativa index* i CA och exempelvis genom *Proportioner* i RA (Norwood *et al.,* 2003).

I detta fall då de toxiska samverkanseffekterna hos As(V) och Cr(VI) på *Daphnia magna* skulle undersökas användes RA som utgångspunkt. RA valdes p.g.a. att As(V) och Cr(VI) generellt har olika toxicitetsmekanismer. As(V) påverkar främst oxidativa fosforyleringen medan Cr(VI) dels har en oxiderande verkan och dels är radikalbildande (Kap 5.2). Samverkanseffekterna utvärderades dock även enligt CA. Detta för att resultaten skulle kunna jämföras och diskuteras.

För både RA och CA beräknas här förväntad mortalitet i blandningen utifrån värden erhållna vid probitanalys då de två specierna testats enskilt. Mortaliteten i blandningen förväntas då motsvara summan av de ingående ämnenas enskilda effekt (Xie *et al.*, 2006). Då ämnena enligt RA och CA verkar oberoende respektive beroende av varandra, utförs beräkningarna för förväntad mortalitet i de två metoderna på olika sätt.

För RA beräknades andelen organismer som förväntas immobliseras av de två specierna när de verkar tillsammans, benämnd P (ekv. 1) där P_1 och P_2 är andelen organismer som

påverkas av specie 1 respektive specie 2 när de verkar enskilt vid DT. *P* beräknades för varje specifik testkoncentration i de ekvitoxiska lösningarna (Norwood *et al.*, 2003).

$$P = 1 - (1 - P_1) * (1 - P_2) \qquad \text{(Ekv. 1)}$$

Därefter genomfördes en probitanalys för förväntad respektive observerad mortalitet mot totalkoncentration av arsenik(V) och krom(VI) (Norwood *et al.*, 2003). Ur dessa samband uppskattades sedan den förväntade och observerade totalkoncentrationen som orsakade 50 procent mortalitet, d.v.s. $EC_{50förv}$ respektive EC_{50obs} (Ince *et al.*, 1999). För att avgöra om dessa koncentrationer skilde signifikant studerades konfidensintervallens överlapp vid 95 % konfidens. Om konfidensintervallet för EC_{50obs} och konfidensintervallet för $EC_{50förv}$ överlappar är toxiska effekten mellan de två specierna additativ. Om de två konfidensintervallen däremot inte överlappar är effekten antagonistisk om $EC_{50obs} > EC_{50förv}$ och synergistisk om $EC_{50obs} < EC_{50förv}$ (Shaw *et al.*, 2006).

För att utreda samverkan enligt CA beräknades istället *TU*, *Toxiska enheter*, för varje specifik testkoncentration (ekv. 2) där EC_i är aktuell testkoncentration och EC_{50} den effektkoncentration som immobiliserade 50 procent av organismerna i DT (Norwood *et al.*, 2003). Denna metod ger ett *TU* på värdet ett för en testkoncentration motsvarande effektkoncentrationen EC_{50} och ett *TU* lägre än ett vid en testkoncentration lägre än EC_{50}. Metoden kräver att en responsnivå definieras som bas för utvärderingen. I detta fall användes erhållna EC_{50} som bas men även LOEC, NOEC eller andra effektkoncentrationer kan användas (Norwood *et al.*, 2003).

$$TU = EC_i / EC_{50} \qquad \text{(Ekv. 2)}$$

Toxiciteten hos blandningen beräknades genom att *TU* för varje specifik koncentration av de ingående ämnena i mixen adderades till ett $TU_{förv}$ (ekv. 3; Norwood *et al.*, 2003). En omvandling till TU innebär att man normaliserar den testade koncentrationen som en funktion av den toxikologiska endpoint som används (Vighi *et* al., 2003) och detta ger den fördelar som parameter i statistiska test. *TU* är dessutom ett bra mått på den relativa toxiciteten hos en testkoncentration (Ince *et al.*, 1999).

$$TU_{förv} = TU_{As(V)} + TU_{Cr(VI)} \qquad \text{(Ekv. 3)}$$

Därefter utfördes en probitanalys där observerad och förväntad mortalitet plottades mot *TU* (Pape-Lindström och Lydy, 1997; Forget *et al.*, 1999). Utifrån dessa samband uppskattades ett observerat *TU*, s.k. TU_{obs}, och ett förväntat *TU*, s.k. $TU_{förv}$, utifrån en mortalitet på 50 procent. Då ett t-test inte kunde genomföras studerades även här konfidensintervallet vid 95 % konfidens för att avgöra om den förväntade och observerade mortaliteten skilde signifikant. Om konfidensintervallet för $TU_{obs} = 1$ anses den toxiska effekten vara additativ till 95 procents konfidens. Är $TU_{obs} > 1$ är effekten antagonistisk och är istället $TU_{obs} < 1$ är effekten synergistisk (Norwood *et al.*, 2003). Då lutningen på responskurvorna för arsenik(V) och krom(VI) inte var riktigt lika bedömdes istället effekter utöver additativa som antagonistiska om $TU_{obs} > TU_{förv}$ och som synergistiska om $TU_{obs} < TU_{förv}$.

6. Resultat

pH i testlösningar och kontroller förändrades inte under testets gång utan höll sig kring pH 6 både före och efter alla genomförda test.

Testprotokoll för RFT, DT och Samverkanstest med testkoncentrationer och observerad mortalitet i antal, procent och som probitekvivalenter redovisas i bilaga 2.

6.1 Definitive test

För erhållande av 48-timmars EC_{50} genomfördes DT med koncentrationsintervallen 1,55-16,75 mg/l för arsenik(V) och 0,0037-0,90 mg/l för krom(VI) (tabell 2). Probitanalys enligt EPA av mortalitet mot testkoncentration för respektive specie gav följande funktioner (figur 10, bilaga 3);

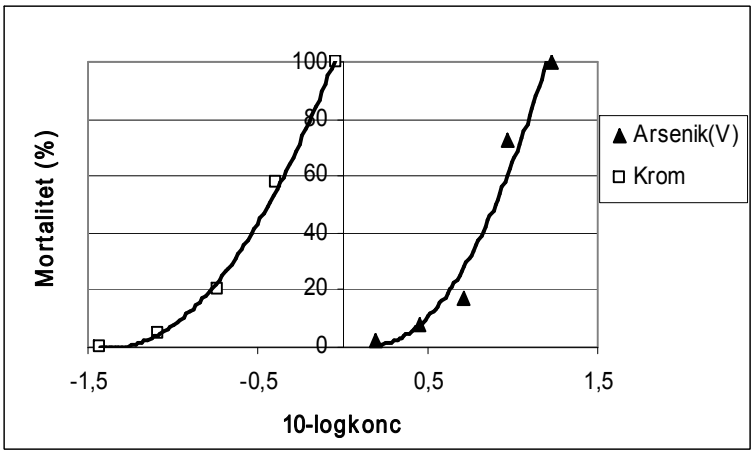
- Arsenik(V): $y = 3,67x + 1,85$
- Krom(VI): $y = 2,71x + 6,23$

Tabell 2. As(V)- och Cr(VI)-koncentrationer som användes vid 48-timmars DT.

Specie	*Koncentration (mg/l)*				
	C1	*C2*	*C3*	*C4*	*C5*
Arsenik(V)	16,75	9,23	5,10	2,81	1,55
Krom(VI)	0,90	0,41	0,18	0,082	0,0037

Efter uppskattning erhölls följande EC_{50}-värden och konfidensintervall:

- Arsenik(V): *7,23* mg/l (KI: *6,15-9,02* mg/l) (n = 4, df = 2)
- Krom(VI): *0,35* mg/l (KI: *0,28-0,52* mg/l) (n = 3, df = 1)



Figur 10. 48-timmars mortalitet hos D. magna exponerade för As(V) (triangel) respektive Cr(VI) (kvadrat) redovisad som procentuell mortalitet mot 10-logartitm av teskoncentration i mg/l.

I och med att konfidensintervallen för de två speciernas respektive EC_{50}-värden inte överlappar är slutsatsen att krom(VI) är signifikant mer akuttoxiskt än arsenik(V) för *Daphnia magna* i denna undersökning.

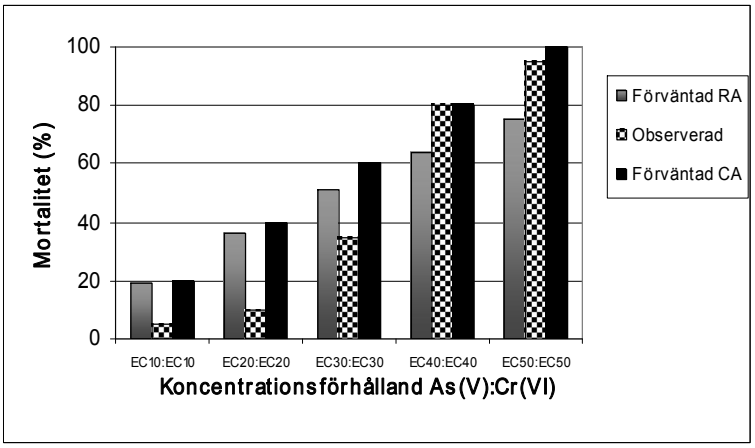
6.2 Samverkanstest

För att erhålla de ekvitoxiska förhållanden av arsenik(V) och krom(VI) som skulle användas genomfördes regression av resultaten i DT i SPSS. Testlösningar av arsenik(V) och krom(VI) som tillverkades låg inom koncentrationsintervallen 3,10-7,42 mg/l respektive 0,12-0,36 mg/l. Då fortsatta beräkningar utförs med EPA:s probitanalysprogram redovisas här istället

uppskattade koncentrationer för de olika ekvitoxiska lösningarna erhållna med detta program. Dessa låg inom intervallet 3,24-7,23 mg/l för arsenik(V) och inom intervallet 0,12-0,35 mg/l för krom(VI) (tabell 3). EPA:s program ger inte riktigt samma ekvationer för de två linjerna som SPSS vilket gör att koncentrationerna i tabell 3 skiljer något från de använda koncentrationerna som redovisas i tabell 5 i bilaga 2.

Tabell 3. Arsenik(V) och krom(VI)-koncentrationer i ekvitoxiska lösningar använda vid 48-timmars samverkanstest.

Specie	Koncentration (mg/l)				
	C1 EC_{10}:EC_{10}	C2 EC_{20}:EC_{20}	C3 EC_{30}:EC_{30}	C4 EC_{40}:EC_{40}	C5 EC_{50}:EC_{50}
Arsenik(V)	3,24	4,27	5,22	6,18	7,23
Krom(VI)	0,12	0,17	0,23	0,29	0,35



Figur 11. Förväntad mortalitet i procent enligt RA (grå) och enligt CA (svart) samt observerad mortalitet (svartvit) när Daphnia magna exponerades för ekvitoxiska lösningar av arsenik(V) och krom(VI) under 48 timmar.

Den beräknade procentuella mortaliteten för RA och CA avvek något från den observerade procentuella mortaliteten (figur 11). Detta utreds vidare i 6.2.1 samt 6.2.2.

6.2.1 Responsaddition

Probitanalys enligt EPA av förväntad respektive observerad probitmortalitet (y) mot 10-logaritmen av totalkoncentrationen (x) gav följande ekvationer (tabell 4, figur 12, bilaga 3);

- Förväntad: $y = 4,39x + 1,80$
- Observerad: $y = 10,50x - 2,89$

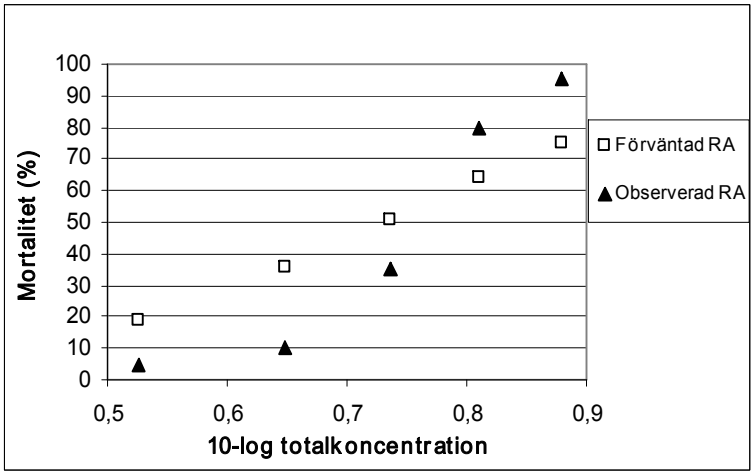
Totalkoncentrationen som användes i den linjära regressionen var den som uppskattats utifrån regression i EPA:s Probitanalysprogram.

Tabell 4. Observerad och förväntad mortalitet i procent uträknad enligt RA samt totalkoncentrationen av arsenik(V) och krom(VI) i mg/l i samverkanstesten.

Regressionsparametrar	Testförhållande				
	EC_{10}:EC_{10}	EC_{20}:EC_{20}	EC_{30}:EC_{30}	EC_{40}:EC_{40}	EC_{50}:EC_{50}
Obs. mortalitet (%)	5	10	35	80	95
Förv. mortalitet, P (%)	19	36	51	64	75
Totalkonc. (mg/l)	3,36	4,44	5,45	6,47	7,59

Det gav efter uppskattning följande EC_{50}-värden och konfidensintervall:

- $EC_{50förv}$: *5,35* mg/l (KI: *5,03-5,70* mg/l) (n = 5, df = 3)
- EC_{50obs}: *5,59* mg/l (KI: *4,50-6,77* mg/l) (n = 5, df = 3)



Figur 12. Förväntad (kvadrat) respektive observerad (triangel) procentuell mortalitet mot 10-logaritmen av totalkoncentrationen.

I och med konfidensintervallens överlapp är slutsatsen att den toxiska samverkan mellan As(V) och Cr(VI) i denna undersökning är additativ med 95 % konfidens enligt *Responsaddition*.

6.2.2 Koncentrationsaddition

De fem ekvitoxiska lösningarna motsvarade 0,79; 1,08; 1,36; 1,66 och 2 *TU*. Probitanalys enligt EPA av förväntade respektive observerade probit-TU (y) mot 10-logaritmen av totalkoncentrationen (x) gav följande ekvationer (tabell 5, figur 13, bilaga 3);

- Förväntad: $y = 5{,}09x + 4{,}63$
- Observerad: $y = 9{,}27x + 3{,}63$

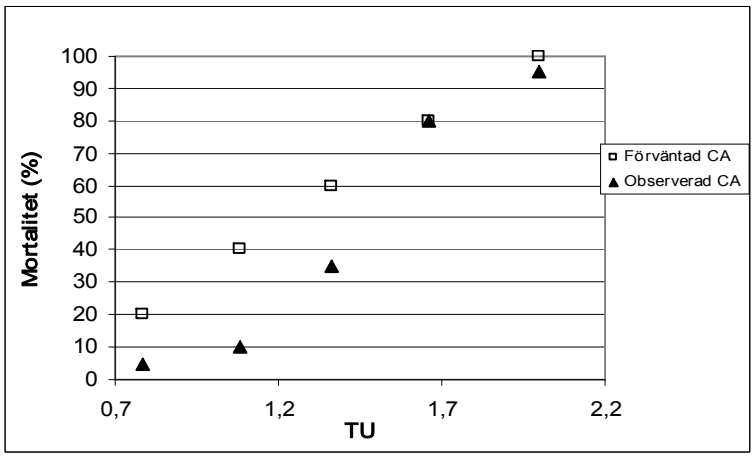
Totalkoncentrationen som användes i den linjära regressionen var den som uppskattats utifrån regression i EPA:s Probitanalysprogram.

Tabell 5. Observerad och förväntad mortalitet i procent uträknad enligt CA samt $TU_{förv}$ i varje testlösning i samverkanstestet.

Regressionsparametrar	*Testförhållande*				
	EC_{10}:EC_{10}	EC_{20}:EC_{20}	EC_{30}:EC_{30}	EC_{40}:EC_{40}	EC_{50}:EC_{50}
Obs. mortalitet (%)	5	10	35	80	95
Förv. mortalitet (%)	20	40	60	80	100
$TU_{förv}$	0,79	1,08	1,36	1,66	2,00

Det gav efter uppskattning följande TU-värden och konfidensintervall:

- $TU_{förv}$: *1,18* (KI: *1,11-1,26*) (n = 5, df = 3)
- TU_{obs}: *1,40* (KI: *1,10-1,75*) (n = 5, df = 3)



Figur 13. Förväntad (kvadrat) respektive observerad (triangel) procentuell mortalitet mot TU.

I och med konfidensintervallens överlapp är slutsatsen att den toxiska samverkan mellan arsenik(V) och krom(VI) i denna undersökning även är additativ med 95 % konfidens enligt *Koncentrationsaddition*.

7. Diskussion

Denna undersökning visar på additativa toxiska effekter hos arsenik(V) och krom(VI) på *Daphnia magna* då de förekommer i ekvitoxiska koncentrationer vid pH kring 6 och de redoxförhållanden som råder när vattnet står i jämvikt med atmosfären. Resultatet från testet säger egentligen ingenting om vad som sker vid andra koncentrationer och koncentrationsförhållanden eller vid andra pH- och redoxförhållanden. Det säger än mindre om vad som händer vid andra sammansättningar av de två ämnenas vanligast förekommande specier; As(III), As(V), Cr(III) och Cr(VI). En annan faktor som inte tas med i undersökningen är hur *Daphnia magna* skulle påverkas vid ett högre livsstadie. Vad kan man då dra för slutsatser från resultaten? I följande delkapitel presenteras först en diskussion kring metoden och sedan en diskussion kring projektets tre huvudfrågor.

7.1 Metoden

En första fundering är ifall toxtest med *Daphnia magna* är lämpligt för de två ämnena arsenik och krom. Förutom att de som algätare och byte för fisk är en viktig del i näringskedjan i sötvatten och under en lång tid varit standardorganismer vid akvatisk toxicitetstestning så kan de även anses vara tillräckligt känsliga för dessa ämnen. En av de stora fördelarna med Daphnia-organismer är att de är känsliga för en stor mängd kemikalier både oorganiska och organiska (Shaw *et al.*, 2006) vilket gör dem bra som testorganismer även i detta fall.

Syrgashalten mättes inte i vattnet då risken för att organismerna skulle dö av syrebrist i vattnet ansågs låg, dessutom ansågs risken för kontamination hög vid detta förfarande. Eftersom syrgashalten eventuellt kan ha påverkat specieringen av arsenik och krom i vattenfasen borde denna dock ha kontrollerats både vid testets start och vid dess avslutande.

Beslutet om att använda ekvitoxiska lösningar vid undersökning av samverkan togs relativt tidigt i projektet, långt innan alla frågetecken kring terminologin inom samverkanstoxikologi retts ut. De ekvitoxiska förhållandena föreslås i många fall då CA använts. Såhär i efterhand inser man att ekvitoxiska lösningar inte borde ha använts, utan istället kunde koncentrationsförhållanden mellan de två specierna som är vanligare i förorenade områden ha använts. Genom att inte använda ekvitoxiska koncentrationer skulle man ha kommit runt problemet med att ämnena inte förekommer i dessa förhållanden i naturen och att den toxiska effekten i vissa fall beror av det relativa koncentrationsförhållandet mellan ämnena (Norwood *et al.*, 2003). Det hade troligtvis också gjort det lättare att applicera resultatet på verkligheten. Att istället använda sig av relativa koncentrationsförhållanden hade dock inte undanröjt problemet med att de toxiska effekterna i många fall förändras vid högre koncentrationer jämfört med lägre.

Utredningsmetoderna för samverkan bygger på dos-responskurvor och dessa varierar ofta i form och lutning mellan olika ämnen. När man använder sig av ekvitoxiska lösningar och toxiska enheter så förutsätter man att alla komponenter i blandningen bidrar till effekten oberoende av den koncentration de närvarar i (Altenburger *et al.*, 2004). Enligt RA anser man istället att varje ämne måste överstiga en viss koncentration innan det bidrar till samverkanseffekten (Forget *et al.*, 2006). Det svåra i riskbedömning är att bestämma vid vilken halt ett ämne börjar utöva en signifikant negativ effekt på naturen och för detta ändamål används ibland NOEC- och LOEC-värden. Det är dock svårt att veta vilken koncentration av ett ämne som kan anses som en ”säker” koncentration när det förekommer tillsammans med andra ämnen. Vissa organiska ämnen visade sig tillsammans i en mix ha en signifikant toxisk påverkan på sötvattenalger och marina mikrofytobentiska

organismsamhällen, även då alla komponenterna förekom i koncentrationer under sina NOEC. Detta faktum utgör ett stort problem både för miljöforskningen och för myndigheter. Det är svårt att hitta en halt där ingen påverkan sker och det är dessutom svårt att få fram applicerbara metoder för att utvärdera samverkan (Vighi *et al.*, 2003). Att alla komponenter bidrar till den toxiska effekten oberoende av koncentration bygger på att ämnena närvarar i ekvitoxiska lösningar och i dessa förhållanden finner man inte ofta ämnen ute i naturen. Detta gör att ute i naturen kanske det istället endast är några av de ingående ämnena som bidrar till den sammanlagda effekten (Altenburger *et al.*, 2004) och att denna sammanlagda effekt varierar, inte endast med koncentration utan även p.g.a. relativa koncentrationsförhållanden mellan ämnena (Otitoloju, 2003).

Vid utvärdering av den erhållna effekten jämfört med förväntad effekt så är det främst *Responsaddition* och *Koncentrationsaddition* som används. CA fungerar främst för blandningar av lika eller specifikt agerande substanser men även på substanser med ospecifika narkotiska toxicitetsmekanismer och RA passar istället för substanser med olika toxicitetsmekanismer. Metoderna utgår dock från att de två ämnena som utvärderas inte interagerar. Detta innebär att synergieffekter ses som ett undantag och att det vid sådana effekter råder någon typ av interaktion mellan ämnena i blandningen (Pape-Lindström och Lydy, 1997; Forget *et al.*, 1999). Christensen och Chen (1995, 1999) visade dock att synergistiska effekter kan erhållas även då samverkan mellan två ämnen i en blandning är icke-interagerande. Detta sker dock i större utsträckning med organiska ämnen som har olika toxicitetsmekanismer (Chen och Lu, 2002; Chen *et al.*, 2005). Då toxicitetsmekanismer för många ämnen som förekommer ute i naturen är okända kan det vara svårt att bestämma vilken utvärderingsmetod som bör användas för att modellera samverkanseffekterna. Blandningar av ämnen som förekommer i naturen tillsammans består oftast inte endast av ämnen med lika respektive olika toxicitetsmekanismer. Används CA här överskattas ofta den kombinerade effekten (Grote *et al.*, 2005; Chen och Lu, 2002). Detta ger visserligen en extra säkerhetsmarginal. Det finns dock ett problem med den eventuella överskattning av effekten och det ligger i att ämnen som tidigare inte identifierats som verksamma toxiska ämnen i det aktuella området men som ändå bidrar till effekten kan förbises. Om effekten i blandningen är lägre än CA väntas det bero av att distinkt olika toxicitetsmekanismer finns i blandningen (Grote *et al.*, 2005). RA har å ena sidan, på ett väl överensstämmande sätt, visat sig kunna uppskatta samverkanstoxiciteten hos pesticider och antibiotika med olika toxicitetsmekanismer. Å andra sidan har modellen visat sig underskatta den totala effekten då blandningen består av olika ämnes- och föreningstyper med olika toxicitetsmekanismer (Altenburger *et al.*, 2004). RA visar oftast även på en lägre mortalitet än CA (Forget *et al.*, 1999) och principen om att förväntad mortalitet enligt RA oftast är lägre än CA stämmer väl överens med resultaten i denna undersökning (figur 11).

Ett alternativ skulle kunna vara att använda sig av båda metoderna tillsammans. Detta skulle ge ett intervall inom vilket samverkanseffekterna bör hamna. Man borde då inte behöva förvänta sig högre toxicitet än den uppskattad med CA och heller inte lägre toxicitet än den uppskattade med RA (Grothe *et al.*, 2005). Det är dock viktigt att tänka på att den erhållna samverkanseffekten en blandning av ämnen orsakar varierar mellan olika testorganismer (Chen och Lu, 2002). Van der Geest *et al.* (2000) visade även att den additiva effekten i en blandning beror av vilken effektnivå som utvärderas. Grote *et al.* (2005) fann att avståndet mellan blandningens förväntade och erhållna toxicitet var mindre vid högre koncentration än vid lägre. Även Banks *et al.* (2003) fann vid undersökning av samverkanstoxiciteten av koppar och diazinon hos *Ceriodaphnia dubia* att CA passade bäst för blandningens toxicitet vid högre effektnivåer men att denna metod överskattade samverkanseffekten vid lägre och medelhöga effektnivåer.

I detta projekt överskattar RA den totala samverkanseffekten fram till då mortaliteten uppgick till 50 procent men därefter var den erhållna mortaliteten högre än förväntat. Även CA överskattade den totala effekten men istället fram till en mortalitet på 80 procent. Därefter stämde erhållen och förväntad mortalitet relativt bra överens. Den förväntade mortaliteten beräknad enligt RA skilde mindre än CA från den uppmätta mortaliteten fram till en koncentration på EC_{50mix} (tabell 4 och 5). Då koncentrationer av As(V) och Cr(VI) i förorenade vatten oftast inte kommer upp i de koncentrationer som användes i samverkanstestet; 3,24 - 7,23 mg/l och 0,12 - 0,35 mg/l för As(V) respektive Cr(VI), kan RA i detta fall ändå vara en bra utvärderingsmetod.

För att RA och CA på ett säkert sätt ska kunna användas vid riskbedömningar är det en förutsättning att mer utredningar gällande toxicitetsmekanismer genomförs. Det krävs även att metoderna utvecklas till att även ta med interaktion mellan ämnena som förekommer i blandningen och därmed att mekanismer hos metallinteraktion och skillnaderna i dessa mellan olika arter undersöks (Shaw *et al.*, 2006). Utifrån denna utredning av samverkanseffekterna hos As(V) och Cr(VI) så kan man med ganska god säkerhet anta att den toxiska verkan vid miljörelevanta koncentrationer inte blir större än additativ. Då CA ofta överskattar samverkanstoxiciteten hos en blandning av ämnen med olika toxicitetsmekansimer, och med hänvisning till försiktighetsprincipen, kan därför CA användas i riskbedömningar som ett ”worst-case-scenario” (Vighi *et al.*, 2003). Man skulle även kunna använda CA och RA i kombination för att få ett responsintervall inom vilket de erhållna effekterna ute i naturen bör hamna.

7.2 Vad betyder den uppmätta effekten på lab för miljöeffekt i fält?

7.2.1 Testade koncentrationer

Vid första anblicken på problemet kring vattenförorening orsakad av markförorening kan man lätt ställa sig frågan; varför inte genomföra toxicitetstest ute i fält i det aktuella området med de organismer som lever i ekosystemet?! Visst, ett test ute i fält skulle vara genomförbart men reproducerbarheten i testet skulle vara oerhört låg och det skulle dessutom vara svårt att svara på *vad* som egentligen orsakade den observerade effekten; var det föroreningen eller var det någon naturlig variabel? Naturliga ekosystem är oerhört dynamiska och komplexa vilket gör att det finns en mängd både biologiska och miljömässiga faktorer som inte kan hållas kontrollerade vid toxicitetstestning. Sammansättningen av vattnet i naturen är komplex men då sediment är än mer komplext uppbyggda tas denna fas sällan med i toxicitetstester. Att både ha en sediment- och en vattenfas skulle göra testresultatet än mer svårtolkat. Flores-Tena och Martinez-Tabche (2000) nämner i sin rapport att det i skrivande stund inte fanns några applicerbara metoder för att bedöma biotillgängligheten av metaller i sediment och så är troligtvis fallet fortfarande.

En annan fundering är om testade arsenik(V)- och krom(VI)-koncentrationer var ekologiskt och miljömässigt relevanta? Jämförs testade koncentrationsintervall; 1550-16750 µg/l för As(V) och 37-900 µg/l för Cr(VI), med detekterade halter exempelvis vid den gamla läderfabriken i Klippan samt vid de förorenade områdena vid Ruda exportträ och Ruda glasbruk i Högsby, alla under 2002 (tabell 6), så ligger i samtliga fall testade arsenikhalter långt över funna halter. Vad gäller krom(VI) så ligger testade halter klart över halter funna i Klippan. I Högsby har krom(VI)-halten inte angetts men då träimpregnering oftast innebär en användning av Cr(VI) borde specien kunna detekteras i vattensystem vid Ruda exportträ. De lägre krom(VI)-koncentrationerna som testades överensstämmer i alla fall med halter funna i

avloppsvatten från metallbeläggningsindustrier (tabell 6) men det är viktigt att tänka på att detta avloppsvatten späds ut när det når recipient vilket gör att koncentrationerna ute i naturen blir lägre.

Tabell 6. Arsenik- och kromhalter funna i tre olika förorenade områden i Sverige samt i avloppsvatten från metallbeläggningsindustri och läderfabriker.

Plats/industrityp	Vattentyp	Ämne/Specie			
		As_{tot} (µg/l)	Cr_{tot} (µg/l)	Cr(III) (µg/l)	Cr(VI) (µg/l)
Klippans läderfabrik[a]	Grundvatten	1 - 407	2,5 - 257		< 20
	Ytvatten	< 1 - 7,2	< 0,5 - 417		< 20*
Högsby Ruda exportträ[b]	Grundvatten	< 0,1 - 76	0,3 - 9,1		
	Ytvatten	< 1,2 - 100	1,6 - 20		
Högsby Ruda glasbruk[b]	Grundvatten	0,5 - 1,6	0,08 - 3,1		
	Dagvatten	45 - 140	0,5 - 1,5		
Metallbeläggningsindustri[c]	Avloppsvatten			5 - 50	25 - 100
Läderfabrik[c]	Avloppsvatten			1500	

[a] WSP Environmental, 2002
[b] Rahm *et al.*, 2002
[c] Dirligen och Dogan, 2002

* Halten låg dock kring 200 (µg/l) vid mätningar utförda 1996 och 1997

Att det skiljer så mycket mellan detekterade och testade halter är inget ovanligt vid akuttoxicitetstest. Det beror av att man vid akuttoxicitetstest vill ha en lättdetekterad endpoint, exempelvis mortalitet, medan man i fält vid lägre koncentrationer kanske får andra subletala effekter. Subletala effekter på individnivå kan exempelvis vara förändringar i reproduktion, utveckling och tillväxt. Dessa effekter är mer svårdetekterade och kräver en längre testtid vilket även gör dem dyrare. De kan i ett längre perspektiv leda till mortalitet hos enskilda organismer, hela populationer eller till och med slå ut hela ekosystemet. Det är dock viktigt att tänka på att alla ämnen och föreningar inte påverkar alla dessa endpoints vilket orsakar att de alla inte är lika känsliga för alla typer av ämnen och föreningar (Chen *et al.*, 1999).

Stör då de föreliggande koncentrationerna några ekologiskt viktiga processer? För att ta reda på om detekterade halter innebär någon risk för att negativa biologiska effekter ska uppstå jämför man dem med halterna i klass 1-5 i Naturvårdsverkets tillståndsklassning för metaller i vatten (tabell 7, Naturvårdsverket, 1999[c]). Detekterade totalhalter av arsenik och krom i grund- och ytvattnet i Klippan hamnar i klass 2-5 samt i klass 2 medan totalkromhalterna hamnar i klass 2-5. De högsta kromhalterna här ligger dock långt över den hösta angivna halten i intervallet i klass 5. Även arsenikhalterna i grund- och ytvattnet vid Ruda exportträ varierar inom ett stort intervall vilket gör att de placeras i klass 1-5 respektive 2-5. Totalkromhalterna här hamnar istället i klass 1-3 samt i klass 2-4 för grund- respektive ytvatten. Vid Ruda glasbruk hamnar arsenikhalterna i grundvattnet i klass 2 medan halten i dagvattnet hamnar i klass 4-5. Kromhalterna här hamnar istället i klass 1-2 respektive i klass 2. Denna tillståndsklassning tar ingen hänsyn till förekomsten av andra ämnen i vattnet och deras eventuella påverkan på den totala effekten. Den enda rekommendation som ges är att uppföljande biologiska undersökningar bör utföras om detekterade halter hamnar i klass 3-4 (Naturvårdsverket, 1999[c]). En annan svaghet med denna klassning är att den inte tar någon hänsyn till speciering. Speciering har stor betydelse för biotillgänglighet, mobilitet och toxicitet hos arsenik och krom. Som nämns i kapitel 4.2 så orsakar kromspecierna olika stora effekter vilket gör att man för att kunna utvärdera toxikologiska effekter av krom måste ha

Tabell 7. Naturvårdsverkets tillståndsklassning för metaller i vatten (Naturvårdsverket, 1999[c]).

Klass	Risk för biologiska effekter
1	inga eller endast små risker
2	små risker
3	effekter kan förekomma
4 -5	ökande risker

tillgång till den aktuella specieringen i mediet (Kotas och Stasicka, 2000). Då krom(VI) är mycket mer vattenlöslig och toxisk än krom(III) bör risken vid krom(III)- respektive krom(VI)-förorening definitivt bedömas var för sig. Det största intresset för kroms toxicitet i ytvatten idag riktar sig främst mot förhöjda krom(VI)-koncentrationer då denna specie, förutom att vara mer toxisk, även är mer biotillgänglig genom sin lägre affinitet för sediment (Besser *et al.*, 2004).

Känsligheten för olika ämnen och risken för att negativa biologiska effekter ska uppstå därav skiljer dock mellan olika organismer (Hadjispyrou *et al.*, 2001) och olika typer av vatten. Som nämnts tidigare så är det lättast och billigast att vid test använda höga koncentrationer och mortalitet som endpoint men det är istället svårt att reda ut hur organismer påverkas av låga halter av förorening (Fulladosa *et al.*, 2005[b]). Exempelvis fann Chen *et al.* (1999) att både arsenat och arsenit har negativa effekter på *Daphnia pulex* reproduktion och utveckling redan vid koncentrationer på 10-100 µg/l. Reproduktionen hos *Daphnia magna* reducerades med 16 procent vid en arsenikhalt på 0,52 mg/l (Merian, 1991) och störningar i reproduktionen visas redan vid en krom(VI)-koncentration på 0,01 mg/l (WHO, 1988).

7.2.2 Vad säger EC_{50}-värdet?

Akuttoxicitetstest utförda med endast en organismtyp är relativt enkla att utföra och kostnadseffektiva men vad säger egentligen ett 48-timmars EC_{50}-värde för As(V) och Cr(VI) om risker och toxicitet i ett förorenat område och dess närliggande vattensystem?

Om EC_{50}-värden ska användas till att jämföra olika metallers toxicitet bör man dels veta metallens kemiska form men även organismtyp, dess ålder och utvecklingsstadie samt tiden mellan exponeringsstart och effekt (Merian, 1991). Att erhållen effekt är väldigt artspecifik, i många fall även populationsspecifik, gör det svårt att översätta påverkan till effekter på andra organismer. Som nämndes i kapitel 4 så är variationen mellan erhållna EC_{50} för samma organism, ämne/specie och testtid stor mellan olika mediesammansättningar och testtillfällen. Att då använda sig av ett framtaget EC_{50}-värde när man ska göra en riskbedömning av ett område kan ge helt fel bild av verklighetens risker. Detta då det skiljer mycket mellan testets fysikaliska och kemiska parametrar och verklighetens (de Lucca *et al.*, 2001). Att använda ett värde rakt av för en riskbedömning innebär också osäkerhet då värdet tagits fram utan att extremvärdena som motsvarar noll respektive hundra procents mortalitet använts. Viktigt att ha i åtanke är även att ett och samma EC_{50} kan erhållas utifrån flera olika lutningar på dos-respons-linjen; vid brant lutning ligger LOEC, *Lowest Observed Effect Concentration*, väldigt nära EC_{50} medan en flack lutning innebär att ett stort koncentrationsintervall ger negativa effekter på organismen (Guilhermino *et al.*, 1997). Olika typer av gränsvärden har tagits fram genom att EC_{50}-, NOEC- eller LOEC-värden dividerats med en säkerhetsfaktor (Merian, 1991). Vid jämförelse av EC_{50}-värdena för As(V) och Cr(VI) erhållna i detta projekt med gränsvärden för totalhalter av arsenik och krom i dricksvatten så visar sig de två EC_{50}-värdena vara 723 respektive 7 gånger högre. Jämförs istället gränsvärdena med halterna från Naturvårdsverkets tillståndsklassning gällande när risk för biologiskt negativa effekter kan uppkomma (klass 3) är EC_{50}-värdena istället 480-1450 gånger högre för arsenik och 24-70 gånger högre för krom. EC_{50}-värdet för krom(VI) borde dock inte jämföras med en totalhalt av krom då toxicitetsskillnaden är stor mellan krom(III) och krom(VI). Då samverkanseffekterna inte är väl utredda kvarstår den stora frågan om säkerhetsfaktorn mellan gränsvärde och effektkoncentration som orsakar 50 procent mortalitet hos organismer som utgör en viktigt länk i sötvattensystem verkligen är tillräcklig?

Som nämndes i kapitel 4.2 så har organismer i subphylum *Crustacea* visat sig vara en av de mest känsliga evertebraterna för krom och *Daphnia magna* har generellt visat sig vara en av de mest känsliga evertebraterna för både organiska ämnen och metaller. Då de även är en viktig länk i sötvattenekosystem kan de generellt vara en bra art att undersöka vid vattenföroreningar av många olika slag. Trots att *Daphnia magna* är en bra testorganism är det ändå viktigt att försöka utreda toxicitet genom användning av ett helt batteri av tester då ingen organism ensam kan ge en bra bild av toxicitet av alla förekommande ämnen i naturen (Ince *et al.*, 1999; Hadjispyrou *et al.*, 2001; Shaw *et al.*, 2006). Då det finns ett stort antal kemikalier i akvatiska och terrestra miljöer är det omöjligt att utreda ekotoxikologisk samverkan hos alla typer av blandningar genom testning. Prediktion av blandningars toxicitet utifrån redan erhållen toxicitet för varje ämne var för sig, exempelvis genom QSAR, kan därför vara ett kraftfullt verktyg vid riskbedömning (Vighi *et al.*, 2003) Då toxicitetsmekanismerna hos vanligt förekommande organismer för ämnen som förekommer ensamma inte är helt utredda så är mekanismerna vid samverkan än mindre kända (Hadjispyrou *et al.*, 2001). Många ämnens och speciers toxicitetsmekanismer är inte lika väl utredda och kända hos små vattenorganismer, såsom *Daphnia magna*, som hos människor. Detta gör att det är oerhört komplicerat att förutse de toxiska samverkanseffekterna i fall hos mindre organismer. Trots att man studerat samverkanseffekter hos ett flertal ämnen under de senaste decennierna så finns det fortfarande många olika modeller för att uppskatta förväntad toxisk effekt (Hadjispyrou *et al.*, 2001). När man utför en dos-respons-undersökning vill man få fram hur stor risken är för att negativa effekter på hela organismpopulationer i området ska uppkomma. Man utgår här från EC_{50}-värden och ett antagande att det finns ett tröskelvärde under vilket negativa effekter inte uppkommer (Caussy *et al.*, 2003). Dessa nivåer är dock oerhört svåra att ta fram, mycket p.g.a. att organismer reagerar så pass olika på olika typer av ämnen. Detta gör att man för att få en bra bild över hur toxisk en förorening är i ett visst område bör använda flera testorganismer och testmodeller parallellt. Om tröskelvärden kan erhållas så kan de exempelvis användas för att ta fram maximala utsläppshalter från industrier (Fulladosa *et al.*, 2005[b]).

Ett EC_{50}-värde är ett relativt mått på toxicitet hos ämnen för en organismtyp testad i en viss typ av medie. Utseendet på dos-respons-kurvorna som EC_{50}-genererandet tagit fram har stor betydelse för riskbedömning och de utgör en grund för ytterligare toxicitetstestning exempelvis gällande samverkan. Vissa undersökningar med organiska föreningar har till exempel visat att blandningar där ämnena individuellt har brant lutning på sina dos-respons-kurvor tillsammans ofta har en antagonistisk toxisk effekt på fisk och *Escherichia coli* (Shaw *et al.*, 2006). Metoderna för utredande av samverkan är många och toxicitetsmekanismerna är inte helt utredda vilket kan orsaka att säkerhetsfaktorn som används för att erhålla gränsvärden utifrån EC_{50}-värden kan bli för liten. Då väldigt små framsteg gjorts med att sätta vatten- eller sedimentkvalitetskriterier för att utreda olika metallers påverkan i blandningar (Norwood *et al.*, 2003) är det viktigt att tänka på att akuttoxicitetstest med enbart en vattenfas, som dessutom är syntetiskt vatten, endast är en förenkling av verkligheten. Ett EC_{50}-värde är bra att använda när man ska jämföra toxiciteten hos olika kemikalier men det säger egentligen ingenting om effekten ämnena har ute i naturen. Dessutom är koncentrationen vid ett EC_{50} så pass hög att man inte hoppas detektera den ute i naturen, då skulle flertalet organismer redan vara döda. Ett NOEC eller LOEC-värde kan däremot i högre grad användas för att få en fingervisning om vilka effekter som är aktuella ute i naturen. Framtida arbete bör fokuseras på att försöka utreda toxicitetsmekanismer och interaktioner mellan vanligt förekommande föroreningar för att man ska kunna sätta mer säkra gränsvärden för att skydda människa och natur.

7.3 Hur skulle toxiciteten kunna se ut vid andra redoxförhållanden?

Denna fråga kan besvaras utifrån två olika angreppssätt; vad hade hänt med toxiciteten i ett kontrollerat test och vad hade hänt med toxiciteten ute i fält? Tanken med detta projekt var till en början att utföra toxicitetstester på en och samma organism vid olika specieringsmönster. Detta kräver olika pH och redoxförhållanden vilket gjorde att en och samma organism inte kunde användas i testet utan att påverkas av dessa två parametrar utöver av arsenik- och kromspecier.

Som nämns i kapitel 7.2 så är toxicitetsmekanismerna för arsenik och krom hos *Daphnia magna* inte helt utredda. Detta gör det oerhört svårt att spekulera i hur toxiciteten skulle påverkas av ett annat specieringsmönster i vattenmediet. Om man börjar med att se till arsenik och krom var för sig så ändrar ett förändrat redoxförhållande speciering och biotillgänglighet hos ämnena, men även konkurrensen de har med andra närvarande ämnen och föreningar. Då ingen av de fyra specierna As(III), As(V), Cr(III) och Cr(VI) generellt har liknande toxicitetsmekanismer borde de inte konkurrera med varandra vid upptag. De två ämnenas vardera två specier förekommer inte i särskilt stor omfattning samtidigt i vattnet. Figur 5 visar exempelvis att krom(VI) och arsenik(III) sällan förekommer tillsammans medan övriga tre specier kan förekomma samtidigt i olika proportioner.

Då toxiciteten hos blandningar av ämnen inte endast beror av den aktuella koncentrationen av varje ämne/specie utan även av på vilket sätt ämnena samverkar (Altenburger *et al.*, 2004) ger de individuella mekanismerna inte någon information om detta. Blandningens toxicitet förändras genom att konkurrens och förstärkning av toxicitet förändras då specieringen förändras. Hur toxiciteten av arsenik och krom på *Daphnia magna* skulle se ut vid andra redoxförhållande kan man därför inte hypotetiskt svara på. Detta då toxicitet är oerhört komplext och beror av en mängd olika parametrar som styr den åt olika riktningar. Även dessa parametrar förändras vid ändrade redoxtillstånd så för att man ska kunna svara på hur toxiciteten ser ut vid andra redox- eller pH-förhållanden krävs helt enkelt att toxicitetstest utförs vid just de förhållandena. Det man istället kan svara på är hur mobiliteten och även biotillgängligheten skulle kunna förändras vid förändring av redoxförhållande, d.v.s. hur förändras risken för att vattenmiljöer ska drabbas av förorening orsakad av läckage från förorenad mark.

När samverkanstoxiciteten av två eller flera ämnen i ett vattenmedie ska bedömas är det viktigt att börja med att utreda biotillgängligheten hos de olika ämnenas specier; en specie kan inte utöva sin toxiska verkan om den inte är tillgänglig för organismer. Det är därför viktigt att ta reda på vart föroreningen verkligen tar vägen då den läckt från den förorenade marken till vattenmiljön. Transporten av arsenik och krom inom terrestra och akvatiska miljöer påverkas starkt av speciering. Om föroreningen exempelvis når en älv eller mindre sjö så är kvoten mellan sediment- och vattenyta större än kvoten mellan de båda i ett hav (Kotas och Stasicka, 2000). Om sedimentet innehåller aluminium, järn eller sulfider så är möjligheten i älven större för att krom ska reduceras och adsorberas och att arsenik ska adsorberas. Biotillgängligheten av närvarande specier bör därför undersökas vid varje redoxförhållande, samt även vid varje pH, för att man ska kunna utvärdera vad som skulle kunna ske med samverkanstoxiciteten.

Det finns alltså en mängd faktorer som kan påverka den toxicitet som ett eller flera ämnen utövar på en organism eller ett helt ekosystem. För att man ska få en bra bild av hur toxicitet verkligen påverkar en vattenmiljö bör man genomföra repeterade toxicitetstester på hela samhällen under olika säsonger och vid olika platser så att man får bevis på hur den beter sig på årsbasis. Då detta genomförts har man fått varierande resultat, exempelvis har EC_{50} visat

sig kunna variera med en faktor 2-3 under året! Detta beror bland annat av variationer i näringstillgång, temperatur och ljus men även p.g.a. att organismsamhällets sammansättning varierar över tiden (Vighi *et al.*, 2003).

För att den här frågan ska kunna besvaras krävs fler utredningar kring toxicitetsmekanismer samt av samverkan mellan föroreningar och dess beroende av andra närvarande ämnen. Det krävs även att pH och redoxtillstånd mäts och redovisas vid toxicitetstestning så att man vet vilka specier av ämnena som verkligen utövat toxicitet.

7.4 Bör vikt läggas vid att både arsenik och krom finns närvarande i förorenad mark?

Denna fråga har inget självklart svar. Om det lutar åt ja eller nej beror främst på markegenskaperna i området men även till stor del på vad området ska användas till efter efterbehandlingen. Då detta kapitel enbart kommer att utgå ifrån den risk markföroreningen innebär för akvatiska miljöer och inte alls från risken för människor och terrestra växter och djur, kommer frågan endast utredas kring markegenskapernas påverkan på ämnenas mobilitet och biotillgänglighet.

I och med att markegenskaperna styr biotillgängligheten av arsenik och krom så skulle en platsspecifik biotillgänglighetsundersökning, i samband med en specieringsanalys, kunna ge en kostnadseffektiv metod för riskbedömning och behandling på den aktuella platsen. Metallspeciering är dock inte särskilt lättkvantifierad då metaller ute i naturen förekommer i väldigt låga koncentrationer men även då de förekommer i komplicerade jämviktssystem tillsammans med andra konkurrerande ämnen (Merian, 1991). Ett stort antal toxicitetsstudier, utförda i samband med riskbedömningar av tungmetaller, har visat att hälsorisker för människor och djur inte alltid korrelerar med extern exponeringsdos av metallen. Detta resultat har oftast erhållits för att nästintill alla riskbedömningar struntar i biotillgänglighet av den aktuella föroreningen i utredningen. Det är viktigt att ta reda på i vilken form ämnet förekommer inom det förorenade området, både oxidationstal och organisk/oorganisk form, för att en bra riskbedömning ska kunna utföras (Caussy *et al.*, 2003).

Som nämns i inledningen av denna rapport så är markförorening där arsenik och krom förekommer tillsammans en ganska vanlig företeelse som ställer till med en väldigt komplex saneringsproblematik; de är mobila över stora redox- och pH-intervall och specier av ämnena är mobila då andra metaller och metalloider inte är mobila. Det går inte endast att analysera totalhalter alternativt helt blint lita på speciering i marken och tro att det ger en rättvis bild av hur miljöfarlig den aktuella föroreningen är. Faktorer som påverkar biotillgänglighet bör bedömas för varje förorenat område då en riskbedömning ska utföras. Enligt Naturvårdsverket bör man vid bedömning av ett ämnes miljöfarlighet beakta dess toxicitet, nedbrytbarhet och bioackumulerbarhet (Naturvårdsverket, 1999[b]) men då arsenik och krom inte vare sig bryts ner eller bioackumuleras i större omfattning är toxiciteten här viktigast.

De faktorer som främst påverkar biotillgänglighet av arsenik och krom i mark utreddes i kapitel 3.2 och där nämndes att pH och redoxtillstånd är de mest betydande faktorerna då de styr speciering. pH har stor inverkan på arsenik(III), arsenik(V) och krom(VI) då dessa förekommer som oxoanjoner. Så vad händer då vid olika pH? Råder höga till neutrala pH i marken är risken stor för att specier som är oxoanjoner ska gå i lösning och därmed bli mer biotillgängliga (tabell 8). Detta gäller As(III), As(V) och Cr(VI) men vad gäller den katjoniska trevärda kromspecien så adsorberas den bra vid dessa pH-förhållanden. Råder låga

pH så är istället Cr(III) mer biotillgänglig än övriga tre specier. Då reducerande förhållanden råder är risken för att krom(VI) ska vara biotillgänglig och kunna spridas väldigt låg i och med att ämnet då reducerats och i stor omfattning fallit ut som kromhydroxid, $Cr(OH)_3$. Tecken på att dessa redoxförhållanden råder är att man finner mangan- och/eller järn-utfällningar. Vid låga redox är det istället stor risk för att trevärd arsenik ska bildas och läcka till intilliggande vattendrag.

Även markens järninnehåll spelar en stor roll för arseniks och kroms eventuella påverkan på vattenmiljöer. Detta genom att markens järn- och aluminiumhydroxider adsorberar arsenik medan järnoxider reducerar krom till den mindre mobila och mindre toxiska trevärda specien. En hög halt av järn- och/eller aluminiumhydroxider samt lågt pH gör att biotillgängligheten av arsenik är låg. En hög sulfidhalt i marken reducerar risken för att krom(VI) ska spridas. Detta genom att sulfider effektivt reducerar en stor andel sexvärt krom till det mindre mobila trevärda innan det hunnit läcka till närliggande vattendrag. Markens fosfathalt påverkar arsenikadsorptionen negativt, d.v.s. vid en hög fosfathalt ökar risken för arsenatläckage till vattendrag i närheten.

Tabell 8. Markparametrar som innebär en ökad respektive minskad risk, benämnd stor (S) respektive liten risk (L), för att As(III), As(V), Cr(III) och Cr(VI) ska nå vattensystem och orsaka vattenförorening.

Markparametrar	*Specier*			
	As(III)	*As(V)*	*Cr(III)*	*Cr(VI)*
Högt - neutralt pH	S	S	L	S
Lågt pH	L[1]	L[1]	S	L[1]
Oxiderande förhållanden	L[2]	L[3]	L[2]	S
Reducerande förhållanden	S	L[2]	L[3]	L
Fe- & Al-hydroxider	L	L	L	
Fe-oxider				L[2]
Sulfider				L[2]
Fosfater		S		
Lera			L	

[1] Relativt liten risk
[2] förekommer i väldigt liten omfattning vid dessa förhållanden
[3] adsorberas i stor omfattning

Detta gör att störst risker för att markförorening av krom och arsenik negativt ska påverka en vattenmiljö generellt råder vid neutrala pH då de tre specierna som är oxoanjoner relativt enkelt kan ta sig nedåt genom markprofilen. Den största risken för att arsenikförorening av vatten ska äga rum är då ämnet förekommer i oorganisk form i mark med lågt redox och relativt lågt pH samt även då en hög fosfathalt finns närvarande. Om As(III) eller As(V) är mest allvarlig som vattenförorening låter jag vara osagt då ingen större principiell skillnad hittats totalt sett i toxicitet då specierna testats på olika typer av organismer. En något mindre risk för att vattenförorening av krom och arsenik ska ske råder vid låga pH. Även höga halter av järn- och aluminiumhydroxider samt sulfider och organiskt material reducerar risken för vattenförorening av arsenik respektive krom. Ett stort problem med markförorening av dessa två ämnen uppkommer på grund av deras olika mobilitet vid olika redoxförhållanden; råder låga redoxförhållanden i marken dominerar den mobila As(III) och den mindre mobila Cr(III) medan man vid höga redox istället har det omvända förhållandet med mobilt Cr(VI) och mindre mobilt As(V). Faktorn att arsenik och krom förekommer i löslig form när andra tungmetaller inte gör det försvårar saneringsarbetet ytterligare.

Utöver biotillgänglighet spelar även ämnenas mobilitet i marken en stor roll för om vattensystem i närheten ska påverkas. Denna mobilitet styrs, utöver av ovan nämnda adsorberande ämnen, av markens hydrauliska konduktivitet då den påverkar hur lätt markföroreningen når vattenmiljöer. Även grundvattenytans nivå i förhållande till de förorenade massorna spelar in i risken för vattenförening. Detta genom att reducerande förhållanden genereras vid tidigare oxiderande då ytan höjs i marken. Detta orsakar

arsenikreduktion vilket medför ökad vattenlöslighet av ämnet. Det är därför viktigt att hålla reda på årstidsvariationen i grundvattennivå för att man ska kunna begränsa arsenikförorening av grundvatten. Vattenomsättningen är större i övre delarna av grundvattenzonen än i omättade zonen i markprofilen så om föroreningen nått grundvattnet kan den därför transporteras snabbare än om den befunnit sig i ovanliggande omättade zonen och därmed orsaka en mer storskalig förorening (Naturvårdsverket, 1999[b]).

Om en bedömning då görs att föroreningen kan hållas kvar i marken är i alla fall risken i Skåne stor för att man längre ner i markprofilen stöter på intermoräna sediment. Då övre lagren i stor omfattning består av lerig morän så är dessa intermoräna lager istället genomsläppliga. Denna del i en riskbedömning av förorenad mark kräver dock en hel utredning för sig själv och diskuteras inte vidare här.

Ovan nämnda faktorer som påverkar hur stor hänsyn som ska tas till de olika föroreningarna visar verkligen på att en platsspecifik riskbedömning och speciering är oerhört viktig. Det är även viktigt att ta reda på vilka ekologiskt viktiga och känsliga parametrar som kan påverkas inom det aktuella området. Detta förutsätter även att en utredning av närliggande vattensystems känslighet utförs.

8. Slutsats

EC_{50} på *Daphnia magna* uppgick i denna undersökning till 7,23 mg/l för arsenik(V) och 0,35 mg/l för krom(VI) och krom(VI) visade sig dessutom vara signifikant mer akuttoxiskt än arsenik(V) för *Daphnia magna*. I denna undersökning har arsenik(V) och krom(VI) till 95 % konfidens en additativ toxisk effekt på *Daphnia magna* både enligt *Responsaddition* och *Koncentrationsaddition*.

Jag skulle vilja avsluta denna rapport med ett citat från Norwood *et al.,* (2003) som verkligen beskriver denna typ av ekotoxikologisk frågeställning; ”*predicting the response of aquatic organisms exposed simultaneously to more than one potentially toxic chemical is on of the most difficult tasks in the environmental toxicology and risk assessment*”. Så fram tills att fler utredningar om toxicitetsmekanismer och interaktion genomförts så kan CA och RA användas i kombination för att erhålla ett förväntat responsfönster inom vilket toxiska effekter ute i naturen bör hamna.

9. Forskning och utveckling

Då markförorening av arsenik och krom är så pass vanligt förekommande borde undersökningar av samverkanseffekterna hos ämnenas specier utföras på ett flertal vanligt förekommande organismer. Då den mest frekventa källan, åtminstone till arsenikförorening, är träimpregnering vari även krom och koppar ofta förekommer borde även koppar tas med i samverkansundersökningarna. Vidare samverkansundersökningar bör utföras på de koncentrationsförhållanden som är vanligt förekommande i naturen och i de fall pengar och möjligheter finns även vid miljörelevanta koncentrationer.

Referenser

Litteratur

Altenburger R., Walter H., Grote M. (2004) *What contributes to the combined effect of a complex mixture*, Environ. Sci. Technol, **38**, 6353-6392

Axelsson I. (2006) *Nollvärt järn för avlägsnande av arsenik och krom – betydelse av redox-förhållande*, Examensarbete vid Lunds tekniska högskola utfört på uppdrag av Statens Geotekniska institut

Bailey R. A., Clark H. M., Ferris J. P., Krause S., Strong R. L. (2002) *Chemistry of the environment 2nd ed*, USA, Academic Press, ISBN 0-12-073461-3

Baird C. (1999) *Environmental Chemistry 2nd ed* , New York, W. H. Freeman and Company, ISBN 0-7167-3153-3

Banks K. E., Wood S. H., Matthews C., Thuesen K. A. (2003) *Joint acute toxicity of diazinon and copper to Ceriodaphnia dubia*, Environmental Toxicology and Chemistry, **22**, No 7, 1562-1567

Besser J. M., Brumbaugh W. G., Kemble N. E., May T. W., Ingersoll C. G. (2004) *Effects of sediment characteristics on the toxicity of chromium (III) and chromium (VI) to the amphipod Hyalella azteca*, Environmental Science & Technology, **38**, No 23, 6210-6216

Canadian Council of Ministers of the Environment (2002) *Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary table. Updated.* In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment

Caussy D. (2003) *Case studies of impact of understanding bioavailability: arsenic*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **56**, 164-173

Caussy D., Gochfeld M., Gurzau E., Neagu C., Ruedel H. (2003) *Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **56**, 45-51

Chen C-Y., Sillett K. B., Folt C. L., Whittemore S. L., Barchowsky A. (1999) *Molecular and demographic measures of arsenic stress in Daphnia pulex*, Hydrogiologia, **401**, 229-238

Chen C-Y., Lu C-L. (2002) *An analysis of the combined effects of organic toxicants*, The Science of the Total Environment, **289**, 123-132

Chen C-Y., Chen S-L., Christensen E. R. (2005) *Individual and combined toxicity of nitriles and aldehydes to Raphidocelis subcapitata,* Environmental Toxicology and Chemistry, **24**, No 5, 1067-1073

Cleven R. F., Janus J. A., Slooff W. (1990) *Integrated criteria document chromium*, National Institute for Public Health and Environmental Protection (RIVM), The Netherlands Vol:Report No 710401002
(Tillgänglig på http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~ffogLC:1390)

de Lucca C. Preza D., Smith D. H. (2001) *Use of newborn Girardia tigrina (Girard, 1850) in acute toxicity tests*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **50**, 1-3

Diamantino T. C., Guilhermino L., Almeida E., Soares A. M. V. M. (2000) *Toxicity of Sodium Molybdate and Sodium dichromate to Dahpnia magna Straus evaluated in avute, chronic and acetylinesterase inhibition tests*, Ecotoxicology and Environmental Safety **45**, 253-259

Dirilgen N., Dogan F. (2002) *Speciation of chromium in the presence of copper and zinc and their combined toxicity*, Ecotoxicology and Environmental Safety **53**, 397-403

Fendorf S. E. (1995) *Surface reactions of chromium in soils and water*, Geoderma, **67**, 55-71

Flores-Tena R. J., Martinez-Tabche L. (2001) *The effect of chromium on the hemoglobin concentration of Limnodrilus hoffmeiseri (Oligochaeta; Tubificidae)*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **50**, 196-202

Forget J., Pavillon J-F., Beliaeff B., Bocquené G. (1999) *Joint action of pollutant combinations (pesticides and metals) on survival (LC50 values) and acetylcholinesterase activity of Tigriopus brevicornis (Copepoda, Harpacticoida)*, Environmental Toxicology and Chemistry, **18**, No 5, 912-918

Fulladosa E., Murat J. C., Martinez M., Villaescusa I. (2004) *Effect of pH on arsenat and arsenit toxicity to luminescent bacteri (Vibrio fischeri)*, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, **18**, No 5, 912-918

Fulladosa E., Murat J. C., Villaescusa I. (2005[a]) *Study on the toxicity of binary equitoxic mixtures of metals using the luminiscent bacteria Vibrio fischeri as a biological target*, Chemosphere, **58**, 551-557

Fulladosa E., Murat J. C., Martinez M., Villaescusa I. (2005[b]) *Patterns of metals and arsenic poisoning in Vibrio fischeri bacteria*, Chemosphere, **60**, 43-48

Gorbi G., Invidia M., Zanni C., Torelli A., Corrardi M. G. (2004) *Bioavailability, bioaccumulation and tolerance of chromium: consequenses in the food chain of freshwater ecosystems*, Annali di Chimica, **94**

Grote M., Brack W., Walter H. A., Altenburger R. (2005) *Confirmation of cause-effect relationships using effect-directed analysis for complex environmental samples,* Environmental Toxicology and Chemistry, **24**, No 6, 1420-1427

Guilhermino L., Diamantino T. C., Ribeiro R., Gonçalves F., Soares A. M. V. M. (1997) *Suitability of Test Media Containing EDTA for the Evaluation of Acute Metal Toxicity to Daphnia magna Straus,* Ecotoxicology and Environmental Safety, **38**, 292-295

Hadjispyrou S., Kungolos A., Angnostopoulos A. (2001) *Toxicity, bioaccumulation, and interactive affects of organotin, cadmium, and chromium on Artemia franciscana*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **49**, 179-186

Haring B. J. A., Hesse J. M., Janus J. A., Sloff W., Thomas R., (1990) *Integrated criteria document arsenic*, National Institute for Public Health and Environmental Protection (RIVM), The Netherlands, Vol:Report No 710401004 (Tillgänglig på http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~ffogLC:1393 Besökt 2005-10-31)

Hesse J., Janus J. A., Krajn E.I., Kroese E. D. (1990) *Integrated criteria document arsenicum: effects*, National Institute for Public Health and Environmental Protection (RIVM), The Netherlands, Vol:Appendix to Report No 710401004 (Tillgänglig på http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~ffogLC:1392, besökt 2005-10-31)

Ince N. H., Dirilgen N., Apikyan I. G., Tezanli G., Üstün B. (1999) *Assessment of toxic of heavy metals in binary mixtures: a statistical approach*, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, **36**, 365-372

Kim S.D., Park S. K., Gu M. B. (2002) *Toxicity of hexavalent chromium to Daphnia magna: influence of reduction reaction by ferrous iron*, Journal of Hazardous Materials, **A93**, 155-164

Kotas J., Stasicka Z. (2000) *Chromium occurence in the enviroment and methods of its speciation,* Environmental Pollution, **107,** 263-283

Kulp T. R., Hoeft S. E., Oremland R. S., 2004, *Redox transformations of arsenic oxyanions in Periphyton communities*, Applied and Environmental Microbiology, **70**, No 11, 6428-6434

Merian M. (1991) *Metals and their compounds in the environment – occurrence, analysis and biological relevance*, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, ISBN 3-527-26521-X

Mowat F. S., Bundy K. J. (2002) *Experimental and mathematical/computational assesment of the acute toxicity of chemical mixtures from the Microtox® assay,* Advances in Environmental Research, **6**, 547-558

Naturvårdsverket (1999[a]) *Bedömningsgrunder för miljökvalitet Grundvatten*, Uppsala: Almqvist & Wiksell Tryckeri, Rapport 4915, ISBN 91-620-4915-1

Naturvårdsverket (1999[b]) *Vägledning för efterbehandling vid träskyddsanläggningar*, Naturvårdsverkets förlag, Rapport 4963, ISBN 91-620-4963-1

Naturvårdsverket (1999[c]) *Bedömningsgrunder för miljökvalitet Sjöar och vattendrag*, Jönköping, Bratts Tryckeri AV, Rapport 4920, ISBN 91-620-4920-8

Naturvårdsverket (2000) *Generella riktvärden för förorenad mark. Beräkningsprinciper och vägledning vid tillämpning. Efterbehandling och sanering*, Naturvårdsverkets förlag, Rapport 4638, ISBN 91-620-4638-1

Naturvårdsverket (2002) *Sammanställning av laktester för oorganiska ämnen*, Naturvårdsverkets förlag, Rapport 5207, ISBN 91-620-5207-1

Norwood W. P., Borgmann U., Dixon D. G., Wallace A. (2003) *Effects of metal mixtures on aquatic biota: A review of obserbations and methods*, Human and Ecological Risk Assessment, **9**, No 4, 795-811

Otitoloju A. A. (2003) *Relevance of joint action toxicity evaluations in setting realistic environmental safe limits of heavy metals,* Journal of Environmental Management, **67**, 121-128

Pape-Lindström P. A., Lydy M. J. (1997) *Synergistic toxicity of atrazine and organophosphate insecticides contravenes the response addition mixture model*, Environmental Toxicology and Chemistry, **16**, No 11, 2425-2420

Patterson R. R., Fendorf S., Fenorf M. (1997) *Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide*, Environmental Science & Technology, **31**, No 7, 2039-2044

Rahm N., Höglund L. O., Fanger G., Elander P., Cronqvist T (2002) *Projekt Högsby – Ruda, Huvudstudie, Fördjupad miljutredning med riskbedömning och åtgärdsförslag,* (Tillgänglig på http://www.hogsby.se/hogsby-ruda/filer/Huvudtext.PDF)

SGI (2005), *Bilaga 1: Underlagsrapport Klippans Kunskapsprojekt. Inventering av objekt i Sverige med krom och arsenik som primär föroreningskälla*, Dnr: 1-0504-0244, uppdragsnr 12486

SGU (2005) *Mineralmarknaden – Tema: arsenik*, Per. publ. 2005:4, ISSN 0283-2038

Shaw J. R., Dempsey T. D., Chen C. Y., Hamilton J. W., Folt C. L. (2006) *Comparative toxicity of cadmium, zink, and mixtures of cadmium and zinc to daphnids*, Environmental Toxicology and Chemistry, **25**, No 1, 182-189

Sivakumar S., Subhuraam C. V. (2005) *Toxicity of chromium (III) and chromium (VI) to the earthworm Eisenia fetida*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **62**, 93-98

SLVFS 2001:30, *Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten* (Tillgänglig på www.slv.se/upload/dokument/Lagstiftning/2000-2005/2001_30.pdf)

Smedley P. L., Kinniburgh D. G. (2002) *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*, Applied Geochemistry, **17**, 517-568

Sterner O. (2003) *Förgiftningar och miljöhot,* Lund, Studentlitteratur, ISBN 91-44-02242-5

Sokal R. R., Rohlf F. J. (1995) *Biometry*, 3d ed., New York, W. H. Freeman and Company, ISBN 0-7167-2411-1

van der Geest H. G., Greve G. D., Boivin M-E., Kraak M. H. S., van Gestel C. A. M. (2000) *Mixture Toxicity of Copper and Diazinon to Larvae of the Mayfly (Ephoron Virgo) Judging Additivity at Different Effect Levels,* Environmental Toxicology and Chemistry, **19**, No 12, 2900-2905

Vighi M., Altenburger R., Arrhenius Å., Backhaus T., Bödeker W., Blanck H., Consolaro F., Faust M., Finizio A., Froehner K., Gramatica P., Grimme L. H., Grönvall F., Hamer V., Scholze M., Walter H. (2003) *Water quality objectives for mixtures of toxic chemicals: problems and perspectives*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **54**, 129-150

WHO Working group (1988) *Chromium*, Environmental Health Criteria Vol:61

WSP Environmental – Avdelningen Mark och Vatten (2002) *Redovisning av resultat från kompletterande provtagning – Sammanställning av analysresultat hösten 2002*, Halmstad, Uppdragsnummer 10019392

WSP Environmental – Avdelningen mark och vatten (2004) *Framtagning av mer information om kemiska ämnen eventuellt aktuella för screening 2005*, Stockholm, Uppdragsnummer 10050974

Xie F., Koziar S. A., Lampi M. A., Dixon D. G., Norwood W. P. (2006) *Assessment of the toxicity of mixtures of copper, 9,10-phenanthrenequinone, and phenanthrene to Daphnia magna: Evidence to a reactive oxygen mechanism*, Environmental Toxicology and Chemistry, **25**, No 2, 613-322

Yang J-K., Barnett M. O., Jardine P. M., Basta N. T., Casteel S. W. (2002) *Adsorption, sequestration, and bioaccesibility of As(V) in soils*, Environ. Sci. Technol., **36**, 4562-4569

Zagury G. J., Samson R., Deschênes L. (2003) *Occurrence of metals in soil and groundwater near chromated copper arsenate-treated utility poles*, Journal of Environmental. Quality, **32**, No 2, 507-514

Öhman C., Malmberg M., Wolf-Watz C. (2000) *Handbok för lakvattenbedömning – Metodik för karaktärisering av lakvatten från avfallsupplag*, Stockholm: IVL Svenska Miljöinstitutet AB. IVL Rapport B 1354 (Tillgänglig på http://www.ivl.se/rapporter/pdf/B1354.pdf)

Internetkällor

Interational Agency for Research on Cancer, IARC:
1. www.inchem.org/documents/iarc/vol49/chromium.html, *Chromium and chromium compounds – Cromium(VI) (Group 1) Metallic chromium and chromium(III) compounds (Group* 3), Uppdaterad 1997, besökt 2005-11-01

Kemikalieinspektionen, KemI:
1. www.kemi.se/templates/Page____1643.aspx, *Arsenik*, Uppdaterad 2004, besökt 2005-11-20

2. http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/oorganiskakromsalter.htm *Oorganiska kromsalter*, Uppdaterad 2002, besökt 2006-05-08
3. www.kemi.se/templates/PRIOframes____1067.aspx, *Prioriteringsguiden – PRIO*, Uppdaterad 2005, besökt 2006-03-06

Nationalencyklopedin, NE:
1. www.ne.se/jsp/search/article.jsp?i_art_id=150635&i_word=daphnia, *Daphnia*, besökt 2005-11-04
2. www.ne.se/jsp/search/article.jsp?i_art_id=160285&i_word=ekotoxikologi, *Ekotoxikologi*, besökt 2006-04-24

Naturvårdsverket, SNV:
1. *Bedömning av föroreningsnivå*, Granskad 2002-10-03, besökt 2006-01-28

Stiftelsen Forskning utan djurförsök, StiFUD:
1. http://www.stifud.se/ersatt_djurforsok/kemikalietestning.php, *Kemikalietestning och alternativa metoder*, besökt 2006-05-08

Toxnet:
1. http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~Ue1PLq:1 (1978) *Effects of arsenic in the Canadian environment*, National Research Council Canada Vol:NRCC No 15391, besökt 2005-10-25
2. http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~BwDL3R:1 (2001) *Arsenic and arsenic compounds (2nd ed)*, Environmental Health Criteria Vol:224, besökt 2005-10-31
3. http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB *Chromium compounds*, besökt 2006-05-29

Muntliga källor

Bendz D., 2005

Övrigt

Berglund O., 2005 (vidarebefordrande av tabell)