

Utvärdering av analysmetoder för fritt lösta organiska ämnen

Fördelning mellan jord/sediment och vatten

RAPPORT 5889 • NOVEMBER 2008



Kunskapsprogrammet



Utvärdering av analysmetoder för fritt lösta organiska ämnen -

Fördelning mellan jord/sediment och vatten

Gerard Cornelissen och Dag Broman
Institutet för Tillämpad Miljöforskning (ITM)
Stockholms universitet

Beställningar

Ordertel: 08-505 933 40

Orderfax: 08-505 933 99

E-post: natur@cm.se

Postadress: CM Gruppen AB, Box 110 93, 161 11 Bromma

Internet: www.naturvardsverket.se/bokhandeln

Naturvårdsverket

Tel 08-698 10 00, fax 08-20 29 25

E-post: registrator@naturvardsverket.se

Postadress: Naturvårdsverket, SE-106 48 Stockholm

Internet: www.naturvardsverket.se

ISBN 978-91-620-5889-0.pdf

ISSN 0282-729

Elektronisk publikation

© Naturvårdsverket 2008

Tryck: CM Gruppen AB

Omslag

Stora bilden: Polyoxymetylen. Foto: Svein Erik Eide

Lilla bilden: Sedimentprofil. Foto: Hans Nilsson

Förord

Ett av riksdagens miljömål är Giftfri miljö, och i detta mål ingår att efterbehandla och sanera förorenade områden. Brist på kunskap om risker med förorenade områden och hur de bör hanteras har identifierats som hinder för ett effektivt saneringsarbete. Naturvårdsverket har därför initierat kunskapsprogrammet Hållbar Sanering.

Denna rapport redovisar projektet ”Utvärdering av analysmetoder för fritt lösta organiska ämnen - fördelning mellan jord/sediment och vatten” som har genomförts inom Hållbar Sanering. I rapporten beskrivs hur passiva provtagare kan användas för att mäta halten av fritt lösta organiska ämnen för att kunna beräkna fördelningen mellan jord/sediment och vatten.

Rapporten har skrivits av Gerard Cornelissen och Dag Broman vid Institutet för Tillämpad Miljöforskning (ITM), Stockholms universitet. Rapporten är översatt från engelska av Sven Burreau. Niklas Johansson på Naturvårdsverket var kontaktperson för Hållbar Sanering.

Naturvårdsverket har inte tagit ställning till innehållet i rapporten. Författarna svarar ensamma för innehåll, slutsatser och eventuella rekommendationer.

Naturvårdsverket november 2008

Förkortningar

HOC: (Hydrophobic Organic Compound):	Hydrofoba organiska ämnen
OC: (Organic Carbon):	Organiskt kol
BC: (Black Carbon):	Sot
PAH: (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon):	Polycykliska aromatiska kolväten
PCDD: (Polychlorinated dibenzo-p-dioxin)	Polyklorerade dibenzo-p-dioxiner
PCDF: (Polychlorinated dibenzofuran):	Polyklorerade dibenzofuraner
PCDD/F:	”Dioxiner”, PCDD plus PCDF
PCB: (Polychlorinated Biphenyls)	Polyklorerade difenyl
PBDE: (Polybrominated diphenyl ether):	Polybromerade difenyletrar
SQC: (Soil/Sediment Quality Criterium):	Kvalitetskriterium för jord/sediment
K_d : (Solid-water distribution ratio):	Fördelningsförhållande mellan fast materia och vatten
K_{OC} : OC-normalized solid-water distribution ratio for HOC	Fördelningsförhållande för HOC mellan fast materia och vatten normaliserat till innehållet av OC

Innehåll

FÖRORD	3
FÖRKORTNINGAR	4
SAMMANFATTNING	6
SUMMARY	8
1 BAKGRUND	10
1.1 Human- och ekotoxikologisk riskbedömning	10
1.2 Problem med allmänna fördelningsförhållanden	10
1.3 Riskrelevanta koncentrationer - koncentrationerna av fritt lösta organiska ämnen	10
2 PROJEKTETS SYFTEN	11
3 METODER OCH TILLVÄGAGÅNGSSÄTT	12
3.1 Passiva provtagare	13
3.2 Andra fall av användning av passiva provtagare för uppskattning av potentiellt biotillgänglig fraktion	16
4 RESULTAT. POM-KALIBRERING	18
4.1 Kalibrering av POM: PAH	18
4.2 Kalibrering av POM: PCB	18
4.3 Kalibrering av POM: PCDD/F	20
4.4 Kalibrering av POM: PBDE	23
5 FALLSTUDIER	24
5.1 Fallstudie 1: Sediment från Stockholm (PAH, PCB och PBDE)	24
5.2 Fallstudie 2: Göteborgs hamn (PAH)	27
5.3 Fallstudie 3: Oxelösunds hamn (PCB, PAH)	28
5.4 Fallstudie 4: Dalälven, Lillsjön Öjaren (PCDD/F)	29
5.5 Fallstudie 5: Den öppna Östersjön (14 lokaler, PCDD/F, PCB)	30
5.6 Fallstudie 6 och 7: Kreosotjord (Stockholm), stadsjord (Södertälje) (PAH)	31
5.7 Fallstudie 8: Jord från Marieberg, Kramfors (PCDD/F)	33
5.8 Fördelningen mellan DOC och vatten, Marieberg, PCDD/F	34
6 SAMMANFATTNING: OPTIMERADE VÄRDEN PÅ K_{OC} FÖR PAH, PCB OCH PCDD/F	36
7 SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER	41
REFERENSER	42

Sammanfattning

Trots den omfattande användningen av värden på fördelningsförhållanden mellan jord/sediment och vatten varierar K_{OC} -värden för hydrofoba organiska ämnen (HOC) avsevärt. Dessa värden kan i själva verket variera med faktorer upp till 10-100 [1-5]. För HOC förklaras denna variation i K_{OC} -värden huvudsakligen med sotinnehållet i den fasta matrisen [1,4,6]. Denna variation i K -värden har en ofantlig betydelse på hur pass korrekta human- och ekotoxikologiska riskbedömningar man kan göra eftersom SQC sålunda kan felbedömas med en faktor 10-100 [1,4,7-9].

För att komma förbi problemet med den inkorrekta användningen av dessa ovan nämnda allmänna distributionsförhållanden bör koncentrationen av fritt lösta miljögifter i jordar och sediment mätas. På så sätt kan man erhålla platsspecifika distributionsförhållanden mellan jord/sediment och vatten. Dessa erbjuder pålitliga kemiska indikationer på human- och ekotoxikologiska risker [1,7,8,10].

I den föreliggande studien har vi mätt platsspecifika K_{OC} -värden för fältprovsrelevanta PAH, PCB och PCDD/F i jord- och sedimentprover från flera svenska lokaler. Dessa värden jämförs med de allmänna värdena på fördelningsförhållanden vilka används i riskbedömningar och som grundas på totalt jord- eller sedimentinnehåll av HOC.

På provtagningslokalerna var skillnaderna mellan de platsspecifika och de allmänna värdena på K_{OC} som följer (tabell 1). Det är viktigt att notera att traditionell riskbedömning, baserad på allmänna K_{OC} -värden, skulle leda till överskattningar av potentiellt biotillgänglig fraktion med dessa faktorer!

Tabell 1. Skillnader mellan allmänna och platsspecifika K_{OC} -värden. Analyser från flera lokaler.

	Lokaler	Medianvärden på allmänt ^a K_{OC} / platsspecifikt K_{OC}
PAH i sediment	Stockholm, Göteborg, Oxelösund	20
PAH i jord	Kreosot Stockholm, Stadsmiljö Södertälje	15
PCB i sediment	Stockholm, öppna Östersjön	22
PCDD/Fs i sediment	Lillsjön, Dalälven, öppna Östersjön	9
PCDD/Fs i jord	Marieberg, Kramfors	32

^aVid användandet av allmänna K_{OC} -värden skulle riskerna överskattas med dessa faktorer

Resultaten bekräftar att potentiellt biotillgänglig fraktion överskattas vid användandet av allmänna K_{OC} -värden, beroende på en stark sorption av HOC till sot vilket resulterar i minskad biotillgänglighet. Denna överskattning är en faktor 10-30 för PAH, PCB och PCDD/F i svenska jordar och sediment.

Det är tillrådligt att mäta koncentrationen av fritt lösta HOC med hjälp av passiva provtagare, istället för mätning av totala HOC-koncentration i jord eller sediment. Analyser med dessa passiva provtagare innebär samma kostnader som konventionella totalextraktioner men ger mycket mer relevant information om potentiellt biotillgänglig fraktion.

Nya data på koncentrationer av PBDE i sediment från Stockholm presenteras; sedimentinnehållet är i området 100-1000 pg/g och kongener. Koncentrationerna av fritt löst PBDE är lågt: i området 1-500 pg/m³ och kongener.

SLUTSATSER FRÅN DETTA PROJEKT

När man för PAH, PCB och PCDD/F använder allmänna fördelningsförhållanden mellan jord eller sediment och vatten överskattar man potentiellt biotillgänglig fraktion med en faktor på 10-30 i svenska jordar och sediment. För förbättrad riskbedömning bör man mäta koncentrationen av fritt lösta HOC med hjälp av nya men utprovade metoder: passiva provtagare.

Summary

In spite of the widespread use of generic soil/sediment-water distribution ratios (K-values), K_{OC} 's of hydrophobic organic compounds (HOCs) are far from constant. In fact, these can vary by factors of up to 10-100 [1-5]. For HOCs, variation in K_{OC} is mainly caused by variation in the soot content of the solid matrix [1,4,6]. This variation in K-values has a tremendous impact on the correctness of human and ecotoxicological risk assessment, as SQCs can thus be a factor of 10-100 off the mark [1,4,7-9].

In order to circumvent the incorrect use of the abovementioned generic distribution ratios, freely dissolved contaminant concentrations in soils and sediments should be measured to get site-specific soil/sediment-water distribution ratios. This provides a reliable chemical indication of human and ecotoxicological risks [1,7,8,10].

In the present study, we have measured site-specific Koc-values for in situ PAHs, PCBs and PCDD/Fs at many Swedish soil and sediment sites, and compared these to the generic ones used in risk assessment on the basis of total soil/sediment contents.

At the study sites, the differences between the site-specific and generic Koc values were as follows (Table 1). It is important to note that traditional risk assessment on the basis of generic Koc values would thus lead to the overestimations of risk by these factors!

Table 1. Sites and median difference between generic and site-specific Koc.

	Locations	Median factor site-specific Koc vs. generic Koc ^a
PAHs in sediments	Stockholm, Göteborg, Oxelösund	20
PAHs in soils	Creosote Stockholm, Urban Södertälje	15
PCBs in sediments	Stockholm, Open Baltic	22
PCDD/Fs in sediments	Lillsjön, Dalälven, Open Baltic	9
PCDD/Fs in soils	Marieberg, Kramfors	32

^a by using generic Koc's, the risk would be overestimated by this factor.

This confirms that risks are overestimated by generic Koc-values, due to strong sorption to soot and resulting limited bioavailability. This overestimation is a factor of 10-30 for PAHs, PCBs and PCDD/Fs in Swedish sediments and soils.

It is advised to measure freely dissolved concentrations with the help of passive samplers instead of total soil/sediment concentrations. These passive sampler analyses are equally expensive as conventional total extractions but given much more risk-relevant information.

Novel data on PBDE concentrations in Stockholm sediment are presented; sediment contents are in the order of 100-1000 pg/g per congener; free water concentrations are low, in the order of 1-500 pg/m³ per congener.

MAIN CONCLUSION OF THIS PROJECT

Risks are overestimated when using generic soil/sediment-water distribution ratios (K_{oc}), by a factor of 10-30 for PAHs, PCBs and PCDD/Fs in Swedish sediments and soils. For improved risk assessment one should measure freely dissolved concentrations with the help of novel but tested methods: passive samplers.

1 Bakgrund

1.1 Human- och ekotoxikologisk riskbedömning

I Sverige och många andra länder utgör HOC (framför allt PAH, PCB, PCDD/F, PBDE och pesticider) ett betydande miljöproblem i förorenade jordar och sediment. Gångse human- och ekotoxikologiska riskbedömningar av HOC härrör sig framför allt från totalt sediment- eller jordinnehåll. Detta gäller till exempel SQC, uttryckt som mg HOC per kg jord eller sediment. Dessa SQC-värden har härletts från vattenkvalitetskriterier med hjälp av allmänna fördelningsförhållanden (K_d) mellan fast materia och vatten (dvs konstant för ett visst ämne, oberoende av jordens eller sedimentets egenskaper) [1,2,10]. För HOC har dessa K_d -värden normaliserats till innehållet av organiskt kol (OC). Allmänna K_{OC} -värden används för konvertering från kvalitetskriterier för vatten till kvalitetskriterier för jord och sediment.

1.2 Problem med allmänna fördelningsförhållanden

Trots den utbredda användningen av allmänna K-värden är varken K_d - eller K_{OC} -värden konstanta. I själva verket kan båda variera med en faktor 10-100 [1-5]. För HOC orsakas denna variation i K_{OC} -värden framför allt av sotinnehållet i den fasta matrisen [1,4,6]. Denna variation i K-värden har en enorm betydelse på hur pass korrekta human- och ekotoxikologiska riskbedömningar man kan göra eftersom SQC sålunda kan felbedömas med en faktor 10-100 [1,4,7-9]. Det betyder att den biotillgängliga fraktionen vid exponering felkalkyleras med denna faktor. Resultatet innebär att kemiska analyser av totalinnehåll av HOC ofta leder till dåliga mått på den verkliga risken som miljögifter utgör för organismer, inklusive människor, och näringskedjor.

1.3 Riskrelevanta koncentrationer - koncentrationerna av fritt lösta organiska ämnen

För att komma förbi problemet med den inkorrekta användningen av dessa ovan nämnda allmänna distributionsförhållanden bör koncentrationen av fritt lösta miljögifter i jordar och sediment mätas. Dessa erbjuder pålitliga kemiska indikationer på human- och ekotoxikologiska risker [1,7,8,10]. Koncentrationerna av fritt lösta HOC kan sedan jämföras med vattenkvalitetskriterier som direkt har härletts från toxicitetstest. Till skillnad från läget som rådde vid tiden för de tidigaste riskbedömningarna finns numera enkla metoder tillgängliga för mätningar av koncentrationerna av fritt lösta HOC.

2 Projektets syften

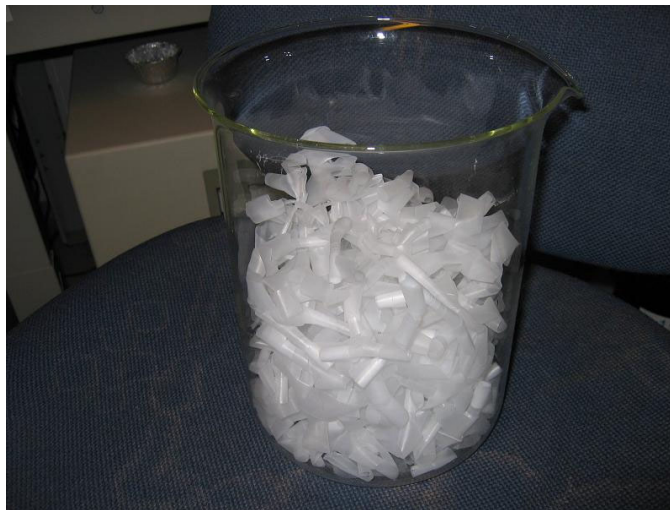
Syftena med projektet var följande:

- 1) Att bestämma den verkliga potentiellt biotillgängliga fraktionen med PAH, (PCDD/F) och PCB på representativa och prioriterade provtagningslokaler för jord och sediment ”prioriterade provtagningslokaler”
- 2) Att jämföra koncentrationerna av fritt lösta HOC med koncentrationerna av den totala mängden löst HOC (utlakningstest) och totalkoncentrationerna (extraktioner).

3 Metoder och tillvägagångssätt

Ny metodik, med så kallade passiva provtagare, har utvecklats för att mäta verklig PCDD/F-, PAH- och PCB-betingad potentiellt biotillgänglig fraktion. Dessa passiva provtagare är små, billiga (under 100 SEK) och tunna polymerplattor (polyoxymetylen, polyetylen eller silikon) som används för att mäta koncentrationen av fritt löst HOC i porvatten. Principen för arbetet är: ett jord- eller sedimentprov skakas med vatten och provtagaren. Inom två veckor har kemisk jämvikt uppnåtts mellan jord, vatten och den passiva provtagaren. Mängderna av HOC i den passiva provtagaren mäts sedan. Mängderna är direkt relaterade till koncentrationen av fritt löst HOC i vattnet via fördelningskoefficienter mellan provtagare och vatten. Fördelningskoefficienterna är konstanta för alla jordar och sediment, men specifika för alla ämnen. Med hjälp av passiva provtagare kan man mäta koncentrationerna av fritt lösta HOC på ett enkelt och billigt sätt.

Koncentrationen av fritt löst HOC representerar den potentiellt biotillgängliga fraktionen eftersom organismer står i jämvikt med den omgivande vattenfasen [1,9,11]. Med andra ord kan organismer (inklusive människor) bara ta upp HOC via den fria vattenfasen. För riskbedömningar av olika miljögifter kan koncentrationen av fritt eller verkligt lösta substanser jämföras med vattenkvalitetskriterier direkt härledda från vattentoxicitetstest. I flera nyare forskningsstudier har det visats att koncentrationen av fritt lösta miljögifter är ett betydligt bättre mått på potentiellt biotillgänglig fraktion än totalinnehåll.



Figur 1. Materialet till den passiva provtagaren, bestående av 55 µm tjockt POM (polyoxymetylen)

Substanser: **HOC**. I Sverige utgör PAH, PCB och PCDD/F de substansgrupper som orsakar den största human- och ekotoxikologiska risken. Vi fokuserade därför på *nativa* (dvs. närvarande i fältprover, och inte tillsatta) PAH (EPA-16), PCB (kongenerna 28, 52, 77, 101, 118, 138 och 153) och PCDD/F (de 17 toxiska 2378-substituerade ämnena). Alla jord- och sedimentprov lösningsmedelsextraherades

varefter en omfattande upprening vidtog. Slutligen analyserades proven genom gaskromatografi – masspektrometri (GC/MS) för bestämning av HOC-innehåll.

3.1 Passiva provtagare

Vi använde den passiva provtagare som snabbast når jämviktstillstånd och som har använts i Oslos hamn och Frierfjorden: 55- μ m tjock polyoxymetylen (POM). Denna passiva provtagare jämviktar inom 3-4 veckor i fält och inom 10 dagar i laboratoriet. Följande har utförts:

- **Kalibrering** av provtagningsmaterialen för de PAH?- PCB- och PCDD/F-molekyler som är av relevans för provtagningsområdena. Detta har skett genom skakning med lösningar av dessa ämnen och den passiva provtagaren. Fördelningsförhållanden erhålls sålunda: 10-250 mg passiv provtagare skakades med HOC-lösningar i 50-1000 mL flaskor i en serie av metanollösningar: 0, 10, 20, 30, 40 respektive 50% metanol i vatten. Tillsats av metanol i vattnet underlättar analys av vattenfasen. Efter 200 dagars tid för jämviktning separerades lösningen och provtagaren. Dessa båda extraherades med hexan, uppreades och analyserades på högupp-lösande GC-MS.
- **Mätning av koncentrationerna av fritt lösta substanser** i suspensioner av representativa jord- och sedimentprov (tabell 2). Suspensionerna skakades med passiva provtagare i minst 30 dagar. (Det har tidigare visats att 10 dagar är tillräcklig jämviktstid för de tyngsta PAH-molekylerna. Efter detta togs de passiva provtagarna ut ur suspensionen, tvättades, extraherades i hexan, uppreades och analyserades med högupp-lösande GC-MS. Koncentrationer av substanser fritt lösta i porvattnet härleddes från mängderna som tagits upp i de passiva provtagarna. För detta användes de fördelningskoefficienter mellan provtagare och vatten som räknades fram i kalibreringsexperimenten. Koncentrationerna av fritt lösta HOC jämfördes sedan med aktuella vattenkvalitetskriterier. Detta ger en pålitlig indikation på verklig human- och ekotoxikologisk potentiellt biotillgänglig fraktion.



Figur 2. POM-55 μm i en jordsuspension.

- **Mätning av totalt HOC-innehåll i jord och sediment.** Jord- och sedimentsuspensionerna på 50 mL sköljdes med 50 mL hexan och 10 mL acetone (6 timmar under kraftig omrörning). På så vis extraheras allt PAH, PCB och PCDD/F av hexanet. Hexanet pipetterades av, upprenades och analyserades på högupplösande GC-MS
- **Mätning av utlakningspotential genom utlakningstester.** På ett jordprov (Marieberg, PCDD/Fs) gjordes kolontest efter ett ackrediterat protokoll enligt vilket ett 1kg prov långsamt (50 mL/h) filtreras med vatten i en 10cm glaskolonn under 14 dagar tills ett förhållande mellan fast materia och vätska på 15-50 uppnåts. En smärre modifiering av den ackrediterade analysmetoden var nödvändig för dioxinerna: när vattnet passerat kolonnen filtrerades partiklar bort med ett 1 μm glassfiberfilter och därefter leddes det genom en plugg av polyuretanskum (PUF - PolyUrethane Foam) som binder allt dioxin i vattnet (figur 3). (PUF används ofta som adsorbent vid vattenprovtagning av PCB och dioxin.) Dessutom mättes det totala innehållet av organiskt kol (TOC - Total Organic Carbon) i eluatet vid fyra tillfällen.



Figur 3. Kolontest för uppskattning av potentiellt läckage till grundvattnet. PUF används för att binda det dioxin som utlakats från jorden och passerat genom ett 1- μ m glasfiberfilter

- **Karakterisering av jord- och sedimentprover** för att förklara fördelningskoefficienter specifika för området. Analyserna inkluderade totalinnehåll av organiskt kol (TOC, för bestämning av platsspecifika K_{OC}), sotinnehåll (BC, den viktigaste parametern som orsakar variation i K_{OC} -värden för HOC) och löst organiskt kol (DOC) i porvattnet och utlakningstestens eluatvatten (påverkar totalkoncentrationen av lösta metaller och HOC, men inte koncentrationerna av fritt lösta substanser). TOC-innehåll bestämdes enligt följande: torkade (60 °C) och malda jord- och sedimentprov genomgick först mikrosurgörning in situ på prover om 10 mg i silverkapslar (2-4 gånger 30 μ L av 1 M HCl beroende på provets karbonatinnehåll) och analyserades därefter med katalytisk elementaranalys genom förbränning vid 1030 °C. Dessa analyser gjordes vid University of California at Davis (Carlo Erba, modell 1106, Milan, Italy). BC-innehållet i de torkade och malda jord- och sedimentproven bestämdes genom CTO-375-metoden då förbränning vid 375 °C skapar ett prov med BC som enda kvarvarande organiska kol. Vid NGI i Oslo upphettades torra jord- och sedimentprover (10 mg i silverkapslar) till $375 \pm 1^\circ\text{C}$ under 18h i en ugn som var tillräckligt stor (10L för 15 prover på 10 mg) för att mängden närvarande syre skulle möjliggöra fullständig förbränning av OC (exklusive BC). Efter förbränning bestämdes BC-innehåll med exakt samma procedur som ovan beskrivits för TOC-bestämning.

3.2 Andra fall av användning av passiva provtagare för uppskattning av potentiellt biotillgänglig fraktion

Tidigare studier som visar att passiva provtagare ger ett bättre mått på upptag av HOC i organismer, jämfört med mätningar av totalinnehåll, inkluderar följande:

- Det har vid användning av passiva POM-provtagare visats att PAH i fyra sediment från Norge var 100 gånger starkare bundet än förväntat i gängse riskbedömningar. Sålunda var koncentrationen av fritt löst PAH och alltså också den verkliga potentiellt biotillgängliga fraktionen 100 gånger mindre [1,10,11]. Upptagsstudier i organismer bekräftade att upptaget var 100 gånger mindre [1,4,7,8].
- Passiva provtagare används mer och mer i bedömningar av potentiellt biotillgänglig fraktioner, särskilt i Nederländerna (Inst. For Inland Water Management) och Danmark (National Environmental Research Inst.)
- Passiva POM-provtagare används för att övervaka flödet av dioxin från Frierfjorden i Norge liksom för PAH- och PCB-flödena från en djupvattendeponi i Oslofjorden.
- Passiva provtagare av polyetylen har använts vid bedömningen av verkliga PAH-, PCB- och dioxin potentiellt biotillgänglig fraktion i Bostons hamn [11].

Dessutom finns många fler artiklar som visar att passiva provtagare utgör bra verktyg för att skatta upptag i organismer [7,8].

Tabell 2. Provtagningslokaler. Följande jord- och sedimentprov testades. Lokalerna uppvisar ett stort spann i karaktär: från tungt kontaminerade hamnprover till bakgrundslokaler i Östersjön, från lätt kontaminerade stadsjordprover till tungt kontaminerade kreosotjordprover.

Plats	Typ av lokal	Studerade ämnen	TOC (%)	PAH mg/kg	PCB µg/kg	PCDD/F ng/kg TEQ
Sedimentprover						
Stockholm	Mix av 5 sedimentprover	PAH, PCB, PBDE	5.2	5.0	82	
Göteborgs hamn	Innerhamn	PAH	7.1	202		
Oxelösunds hamn	Innerhamn	PAH	4.8	81		
Dalälven	Flodmynning	PCDD/F	5.9			9
Lillsjön Öjaren, Bollnäs	Bakgrund, insjö	PCDD/F	21.3			19
Den öppna Östersjön	14 lokaler	PCB, PCDD/F	Median 3.0 (0.7-5.9)		1.5 (0.2-14)	Median 10 (1.1-43)
Jordprover						
Kreosotjord	Stockholm	PAH	7.2	5500		
Stadsjord	Södertälje	PAH	2.5	38		
Jordprov från Marieberg, Kramfors	5 lokaler på impregneringsverk	PCDD/F	0.3-44			140-30400

4 Resultat. POM-kalibrering

4.1 Kalibrering av POM: PAH

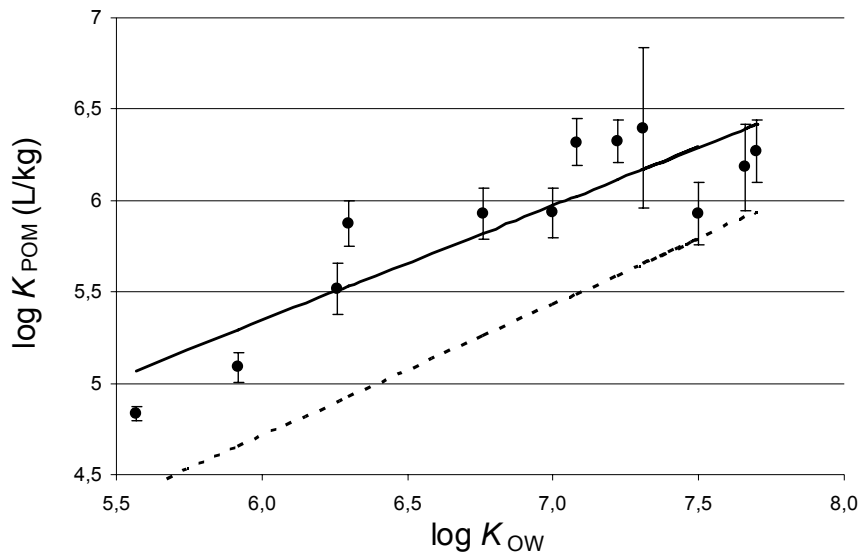
Dessa data har publicerats tidigare [12] och mättes i en tidigare studie. Fördelningskoefficienterna mellan vatten och passiv provtagare, K , var 1,0 till 1,5 logenheter lägre än K_{OW} (tabell 3). De värden på K_{POM} som mättes vid 8°C (ej visade data) skilde sig inte signifikant från de som mättes vid 20°C (tvåsidigt t-test, $p=0,05$) så vi använde värdena i tabell 3 oberoende av exponeringstemperatur.

Tabell 3. Fördelningskoefficienter mellan POM och vatten (log K ; L/kg; 20 °C) med standardavvikelse från triplikatvärden och log K_{OW} -värden för 14 olika PAH. Förkortningar: NAP (naftalen), FLU (fluoren), PHE (fenantren), ANT (antracen), FLUO (fluoranten), PYR (pyren), BaA (benz[*a*]antracen), CHR (chrysen), BbF (benzo[*b*]fluoranten), BkF (benzo[*k*]fluoranten), BeP (benzo[*e*]pyren), BaP (benzo[*a*]pyren), IND (indeno[1,2,3-*cd*]pyren), and BgP (benzo[*ghi*]perylene).

	NAP	FLU	PHE	ANT	FLUO	BaA
POM-55	2.59 ± 0.14	3.33 ± 0.10	3.56 ± 0.07	3.80 ± 0.03	4.03 ± 0.06	4.64 ± 0.13
Log K_{ow}^b	3.4	4.1	4.6	4.6	5.2	5.9
	CHR	BbF	BkF	BeP	IND	BgP
POM-55	4.51 ± 0.16	4.81 ± 0.10	4.84 ± 0.08	4.87 ± 0.08	4.84 ± 0.05	4.92 ± 0.06
Log K_{ow}^b	5.8	5.8	5.8	6.4	6.9	6.9

4.2 Kalibrering av POM: PCB

Dessa värden kommer från den föreliggande studien. Linjära samband mellan K_{POM-55} och metanolinnehåll ($f_{metanol}$) erhöles i området 10-50% metanol (figur 4a). Vid 0% metanol (rent vatten) böjer kurvan av. Detta är antagligen en underskattning som beror på av ett felaktigt högt uppmätt PCB-innehåll i den metanolfria vattenfasen.



Figur 4. (a) Log K_{POM-55} vs. $f_{metanol}$, fraktionen metanol i vattnet (%). Fyra PCB-kongener som exempel

(b) Förhållandet mellan Log K_{POM-55} och log K_{OW} för alla analyserade PCB-kongener. Varje prick representerar K_{POM-55} -värdet för en kongener, härlett från förhållandet mellan K_{POM-55} och $f_{metanol}$ för denna kongener. Linjen representerar den observerade regressionen mellan K_{POM} och K_{OW} , den streckade linjen representerar regressionen mellan K_{POM} och K_{OW} rapporterad av Jonker and Koelmans [6]. Värderna på K_{OW} kommer från Schenker et al [13].

Mätningar av hydrofoba ämnen såsom högklorerade PCBer i rent vatten i laboratoriesituationer kan vara svåra eftersom små mängder av närvarande sorberande partiklar i vattenfasen kan leda till allvarliga överskattningar av HOC-koncentrationerna i vattnet (C_W). Därför bestämdes K_{POM} för rent vatten (0% metanol) genom extrapolation från området 10-50% metanol (figur 4, tabell 4). Tidigare rapporterade värden på K_{POM} [6] för POM med en tjocklek på 500 μ m, dvs $K_{POM-500}$, var ungefär 0,5 logenheter lägre än värdena som observerats i den föreliggande studien (figur 4b). Dessa litteraturvärden var uppmätta i rent vatten. Eftersom våra kurvor på K_{POM} - $f_{metanol}$ böjer av under 5-10% metanol kan en orsak till skillnaden vara en överskattning av PCB-koncentrationerna i rent vatten i referens [6]. Andra förklaringar kan vara skillnader i egenskaper mellan POM från olika tillverkare eftersom det POM-500 som användes i [6] och det POM-55 som använts i den föreliggande studien utgjordes av samma sorts POM (C-POM) alternativt att kemisk jämvikt inte uppnåtts i den tidigare studien. Detta skulle leda till ett lägre värde på K_{POM} . Tidigare har vi observerat skillnader för olika PAH på 0,01-0,39 logenheter mellan $K_{POM-500}$ and K_{POM-55} för 10 av 14 undersökta PAH [12].

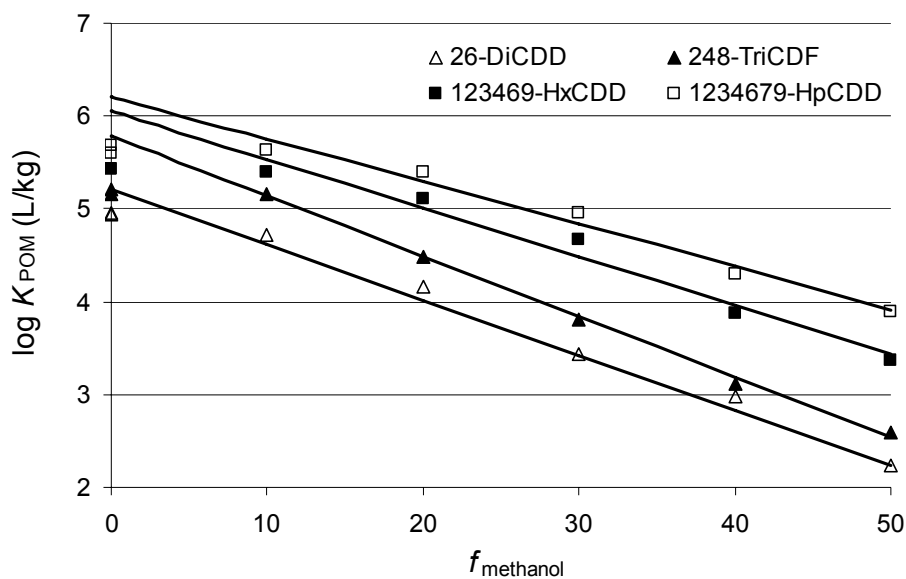
Tabell 4. Fördelningsförhållandet mellan POM och vatten, $K_{\text{POM-55}}$, för PCB.

	Log K_{OW}	Log $K_{\text{POM-55}}$
PCB-18	5.57	4.83 ± 0.04
PCB-28	5.92	5.09 ± 0.08
PCB-52	6.26	5.52 ± 0.14
PCB-70	6.30	5.87 ± 0.13
PCB-101	6.76	5.93 ± 0.14
PCB-110	7.00	5.93 ± 0.14
PCB-118	7.08	6.32 ± 0.13
PCB-105	7.22	6.32 ± 0.12
PCB-149	7.50	5.93 ± 0.17
PCB-153	7.31	6.40 ± 0.44
PCB-138	7.70	6.27 ± 0.17
PCB-180	7.66	6.18 ± 0.24

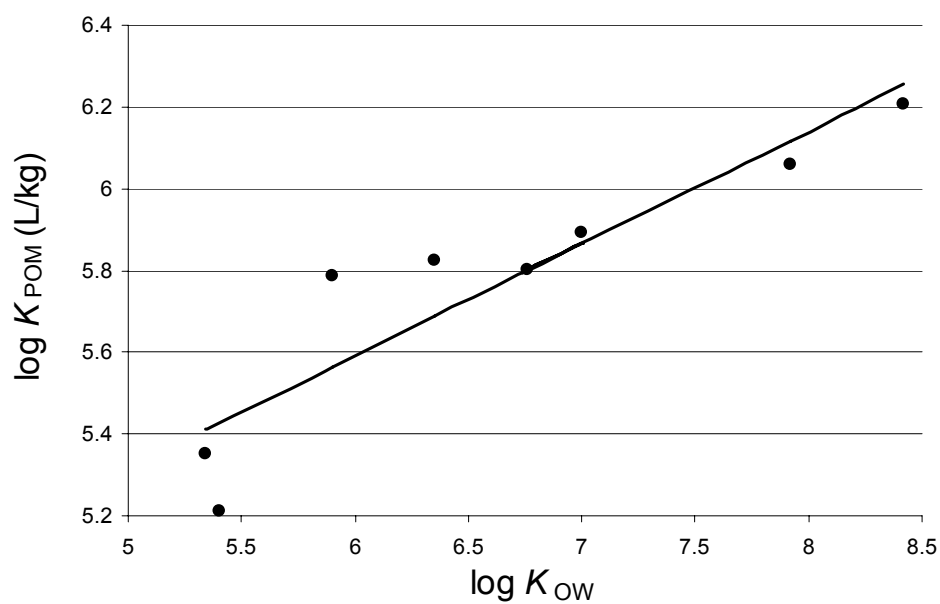
4.3 Kalibrering av POM: PCDD/F

Värden på K_{POM} för PCDD/F har inte tidigare rapporterats och etablerades alltså i den föreliggande studien. Linjära förhållanden mellan K_{POM} och metanolinnehåll erhöles i området 10-50% metanol (figur 5). Kurvorna böjer av vid 0% metanol (rent vatten). Detta är antagligen en underskattning som beror på ett felaktigt högt uppmätt PCDD/F-innehåll i den metanolfria vattenfasen. Små mängder av närvarande sorberande partiklar i vattenfasen kan leda till överskattningar av C_{W} för extremt hydrofoba ämnen såsom PCDD/F i laboratoriesituationer. Förhållandet mellan $\log K_{\text{OW}}$ och K_{POM} för de icke 2378-substituerade PCDD/F-kongenerna (figur 5b, $r^2 = 0.84$) användes för att bestämma K_{POM} för de 2378-substituerade PCDD/F-kongenerna (figur 5b, tabell 5). Det totala felet i de härledda värdena på K_{POM} uppskattas till storleksordningen 0,4 logenheter, uppdelat på de summerade felen i

- (i) regressionen av $\log K_{\text{POM}}$ vs. f_{metanol} (figur 5a), där medianvärdet på standardavvikelsen i K_{POM} (interceptet vid 0% metanol) var 0,12 logenheter för de sju analyserade kongenerna
- (ii) regressionen av $\log K_{\text{POM}} - \log K_{\text{OW}}$ (0,1 logenheter) och
- (iii) litteraturvärdena på $\log K_{\text{OW}}$ från Sacan *et al.* [15] (uppskattade till storleksordningen 0,2 logenheter).



Figur 5 a. Log K_{POM-55} vs. f_{methanol}, fraktionen metanol i vattnet (%). Fyra av de sju analyserade icke-2378-substituerade kongenerna som exempel



Figur 5b. Förhållandet mellan log K_{POM} och log K_{OW} för de sju analyserade icke 2378-substituerade PCDD/F-kongenerna.

Tabell 5. Log K_{OW} och log K_{POM} för icke 2378-substituerade (uppmätta värden) och 2378-substituerade (värden härledda från förhållandet mellan log K_{POM} och log K_{OW}) PCDD/F kongener.

Icke 2378-substituerade kongener	Log K_{OW} ^a	Log K_{POM} (uppmätta värden ^b)
28-DiCDF	5.34	5.35 ± 0.07
16-DiCDD	5.4	5.21 ± 0.05
248-TrCDF	5.9	5.79 ± 0.06
1368-TCDF	6.35	5.82 ± 0.14
1368-TCDD	7	5.89 ± 0.14
12389-PeCDF	6.76	5.8 ± 0.3
123469-HxCDD	7.92	6.1 ± 0.2
1234679-HpCDD	8.42	6.21 ± 0.13
2378-substituerade kongener	Log K_{OW} ^a	Log K_{POM} (härledda värden ^c)
2378-TCDF	6.41	5.7
12378-PeCDF	6.74	5.8
23478-PeCDF	6.8	5.8
123478-HxCDF	7.46	6.0
123678-HxCDF	7.56	6.0
123789-HxCDF	7.44	6.0
234678-HxCDF	7.43	6.0
1234678-HpCDF	7.81	6.1
1234789-HpCDF	7.92	6.1
OCDF	8.43	6.3
2378-TCDD	7.05	5.9
12378-PeCDD	7.06	5.9
123478-HxCDD	7.93	6.1
123678-HxCDD	7.93	6.1
123789-HxCDD	7.91	6.1
1234678-HpCDD	8.42	6.3
OCDD	8.85	6.4

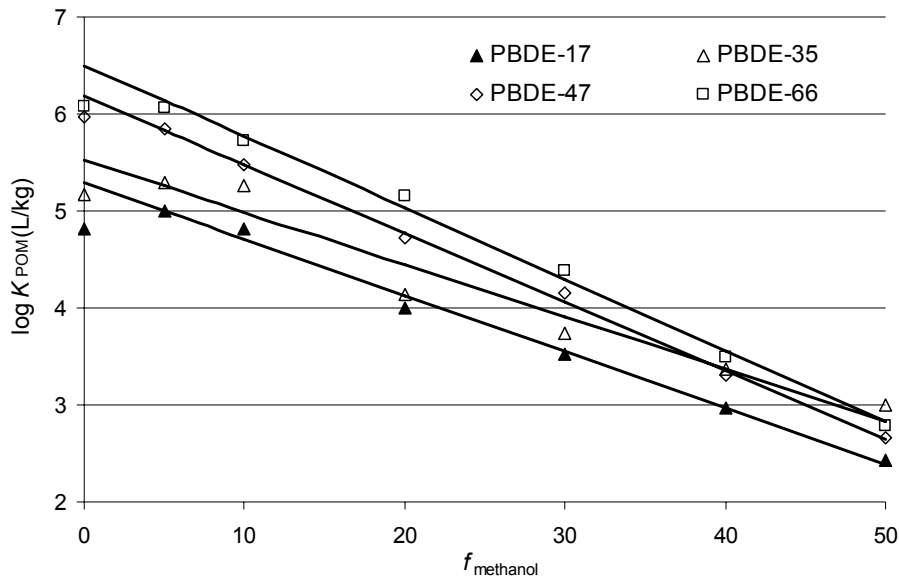
^a Från ref. 15.

^b Från fem mätningar i området 10-50% metanol, extrapolerat till 0% MeOH

^c Från förhållandet mellan log K_{POM} och log K_{OW} för icke 2378-substituerade kongener.

4.4 Kalibrering av POM: PBDE

Samma procedur följdes för PBDE. Linjära förhållanden mellan $K_{\text{POM-55}}$ erhöles i området 10-50% metanol (figur 6). Vid 0% metanol (rent vatten) böjer kurvan av. Resultat i figur 6 och tabell 6.



Figur 6. Log $K_{\text{POM-55}}$ vs. f_{metanol} , fraktionen metanol i vattnet (%). Fyra av de tio analyserade kongenerna som exempel.

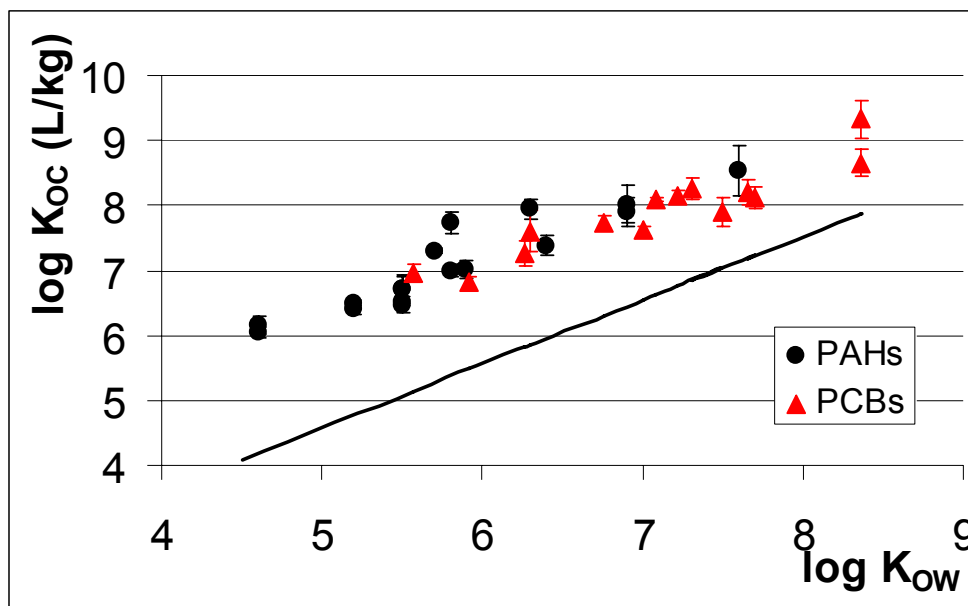
Tabell 6. Fördelningsförhållandet mellan POM och vatten, $K_{\text{POM-55}}$, för PBDE (stdev = standardavvikelse).

Kongener	K_{POM}	stdev
17	5,29	0,07
25	5,61	0,12
28	5,50	0,19
35	5,52	0,19
49	6,02	0,15
47	6,19	0,04
66	6,50	0,07
100	6,33	0,13
99	6,58	0,17
85	6,81	0,19

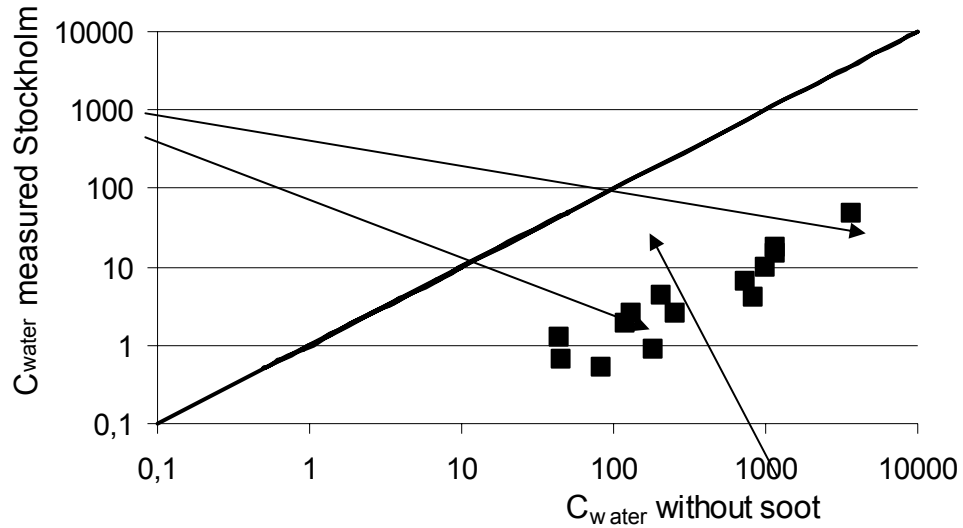
5 Fallstudier

5.1 Fallstudie 1: Sediment från Stockholm (PAH, PCB och PBDE)

Fördelningskoefficienterna mellan totalt organiskt kol (TOC) och vatten (K_{TOC}) var högt över värdena för amorft organiskt kol (AOC) vilka erhöles genom ett ofta använt förhållande för linjär fri energi (LFER - Linear Free-Energy Relationship) $\log K_{AOC} = 0.98 \log K_{OW} + 0.38$ [14]; figur 7). Förhållandet orsakas av närvaron av sot och kol vilket binder PAH och PCB så hårt att den sammanlagda bindningen till TOC kan ökas med två eller tre storleksordningar. AOC är organiskt kol utan sot och kol och är den parameter som ligger till grund för fördelningskoefficienter i gängse bedömningar. I tabell 6 ges de numeriska värdena från studien på sediment från Stockholm.



Figur 7. K_{TOC} vs. $\log K_{OW}$ för PAH och PCB i sediment från Stockholm. Linjen visar $\log K_{AOC}$ härlett från LFER: medelvärde för sediment opåverkat av sot.



Figur 8. För att visa den betydelse som den starka bindningen har på vattenkoncentrationer av HOC visar vi i diagrammet vattenkoncentrationer vs. de vattenkoncentrationer som förväntas på basis av totalkoncentration (utan sot). Det är uppenbart att de verkliga uppmätta koncentrationerna är mycket lägre än de vattenkoncentrationer som förväntas för sediment utan sot.

Tabell 7. Log K_{OW}, log K_{AOC}, log K_{TOC} för *in situ*-koncentrationer. Värdena på K_{TOC} är medianvärden för fem jordprov

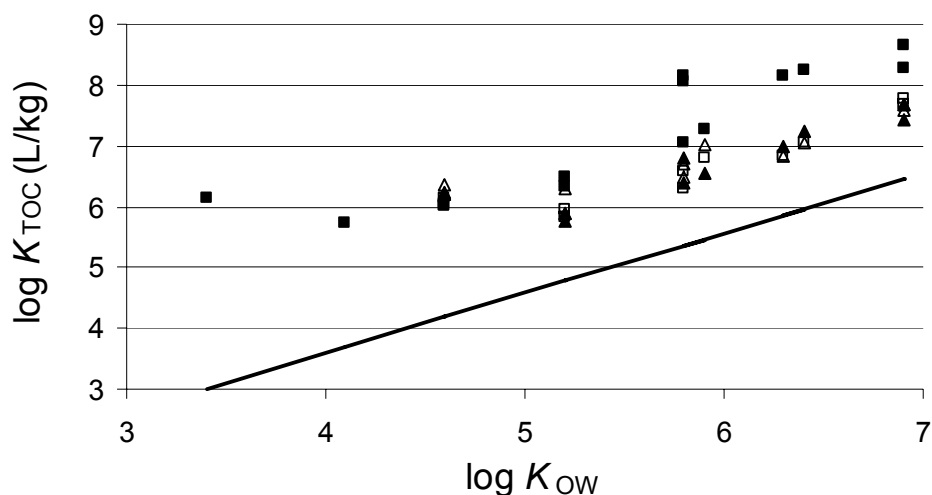
	Log K _{OW} ^a Log K _{AOC} ^b Log K _{TOC} ^c					Log K _{OW} ^a Log K _{AOC} ^b Log K _{TOC} ^c			
	L _W /L _{oct}	L/kg _{AOC}	L/kg _{TOC}	Stdev		L _W /L _{oct}	L/kg _{AOC}	L/kg _{TOC}	Stdev
PCB-18	5,57	5,14	6,96	0,14	PHE	4,6	4,2	6,05	0,08
PCB-28	5,92	5,48	6,83	0,08	ANT	4,6	4,2	6,16	0,14
PCB-52	6,26	5,81	7,26	0,20	FLU	5,2	4,8	6,40	0,07
PCB-70	6,30	5,85	7,60	0,32	PYR	5,2	4,8	6,48	0,07
PCB-101	6,76	6,30	7,75	0,10	BaF	5,5	5,1	6,53	0,07
PCB-110	7	6,54	7,61	0,07	BbF	5,5	5,1	6,45	0,10
PCB-118	7,08	6,62	8,10	0,03	2MePYR	5,5	5,1	6,71	0,19
PCB-105	7,22	6,76	8,13	0,10	1MePYR	5,5	5,1	6,72	0,23
PCB-149	7,50	7,03	7,90	0,22	BghiF	5,7	5,3	7,30	0,05
PCB-153	7,31	6,84	8,26	0,17	BaA	5,9	5,5	7,02	0,13
PCB-138	7,70	7,23	8,12	0,17	CHR	5,8	5,4	7,00	0,09
PCB-180	7,66	7,19	8,21	0,20	BbF	5,8	5,4	7,74	0,17
PCB-194	8,36	7,87	9,33	0,29	BeP	6,4	6,0	7,38	0,15
PCB-199	8,36	7,87	8,65	0,20	BaP	6,3	5,9	7,94	0,14
					IND	6,9	6,4	8,02	0,30
					BghiP	6,9	6,4	7,90	0,22
					COR	7,6	7,1	8,54	0,39

Tabell 8. Koncentrationer av PBDE (i sediment och vatten; medelvärde och standardavvikelse) för stockholmssediment, samt platsspecifika K_{OC} -värden.

	C sed		C w, fritt	Log K_{OC}
	medel	stdev	medel	L/kg
PBDE-17	170	13	539,2	6,67
PBDE-25	175	16	2,5	9,02
PBDE-28	101	18	1,6	8,97
PBDE-35	12	4	0,5	8,57
PBDE-49	798	45	70,8	8,22
PBDE-47	297	35	2,6	9,22
PBDE-66	67	22	u.d.	-
PBDE-100	314	37	3,4	9,13
PBDE-99	1126	78	1,7	10,00
PBDE-85	16	6	u.d.	-
PBDE-155	32	16		
PBDE-154	574	168		
PBDE-153	972	532		
PBDE-138	151	108		
PBDE-183	1032	303		
PBDE-203	182	166		
PBDE-209	1950	2048		

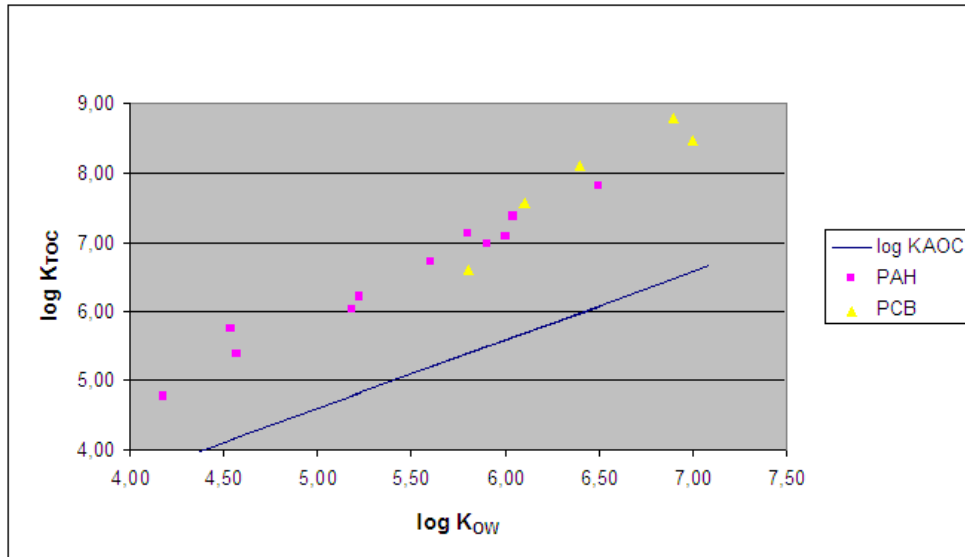
u.d., under detektionsgränsen

5.2 Fallstudie 2: Göteborgs hamn (PAH)



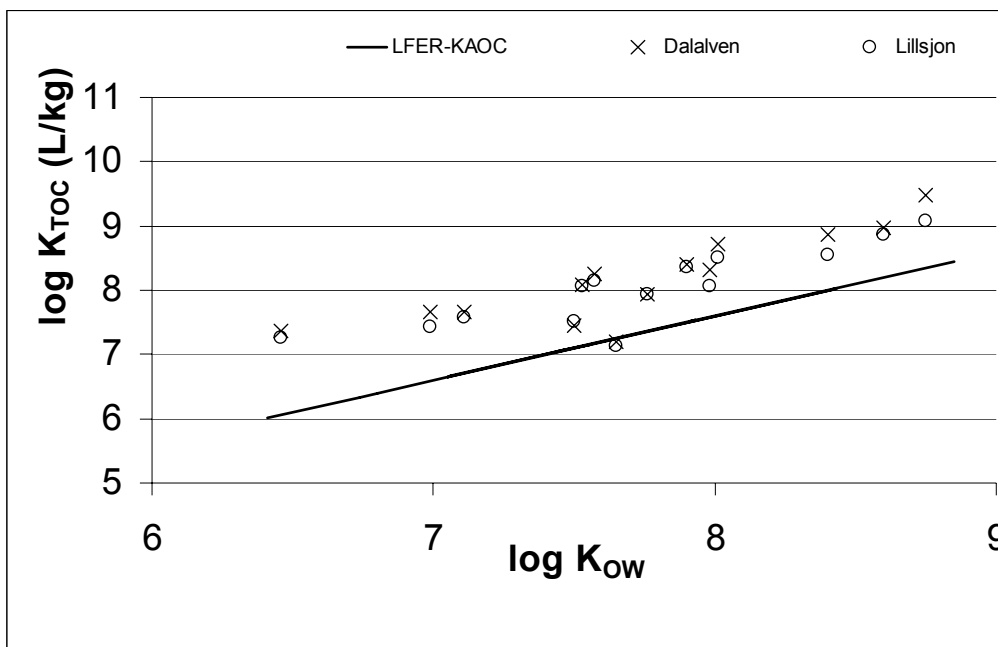
Figur 9. Log K_{TOC} vs. Log K_{OW} för de fyra sedimentproverna från Göteborgs hamn. Medelvärde för standardavvikelsen var 0,07 logenheter (min: 0,02, max:0,21). Det observerades att K_{TOC} är en till tre tiopotenser högre än K_{AOC} för amorf organiskt kol. (—) Fördelningskoefficienten mellan amorf organiskt material och vatten (den allmänna fördelningskoefficienten, utan hänsyn till betydelse av sot eller kol) \triangle Innerhamnen; \blacktriangle "Hot spot" i innerhamnen; \square Innerhamnen \blacksquare Ytterhamnen.

5.3 Fallstudie 3: Oxelösunds hamn (PCB, PAH)



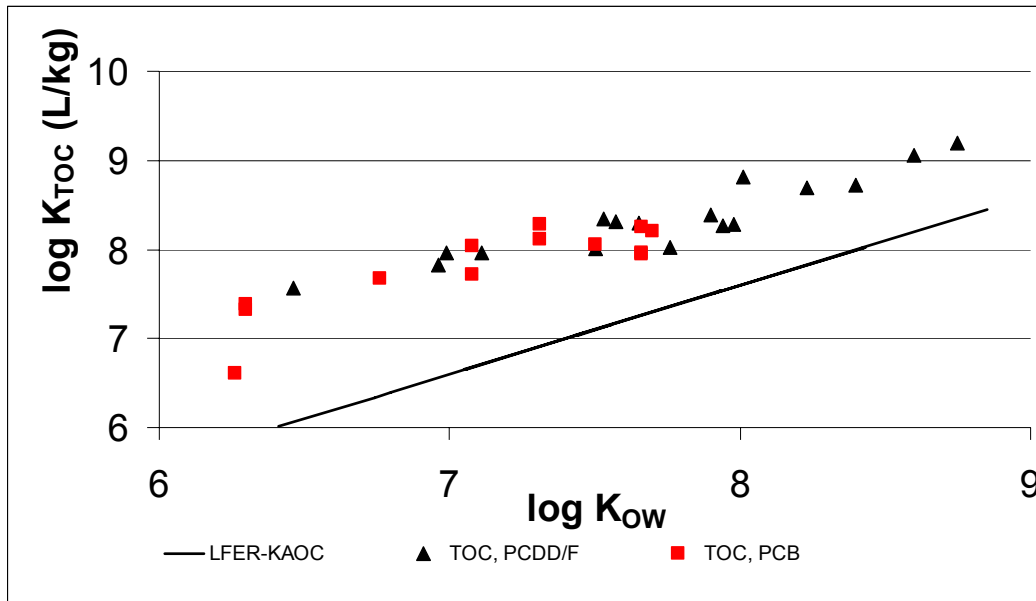
Figur 10. Log K_{TOC} vs. log K_{OW} för sedimentproven från Oxelösunds hamn. Det observerades att K_{TOC} är en till två tiopotenser högre än K_{AOC} för amorft organiskt kol. (—) Fördelningskoefficienten mellan amorft organiskt material och vatten (den allmänna fördelningskoefficienten, utan hänsyn till betydelse av sot eller kol)

5.4 Fallstudie 4: Dalälven, Lillsjön Öjaren (PCDD/F)



Figur 11. Log K_{TOC} vs. log K_{OW} för sedimenten från Dalälven och Lillsjön. Det observerades att K_{TOC} är ungefär en tiopotens högre än K_{AOC} för amorft organiskt kol. (—) Fördelningskoefficienten mellan amorft organiskt material och vatten (den allmänna fördelningskoefficienten, utan hänsyn till betydelse av sot eller kol)

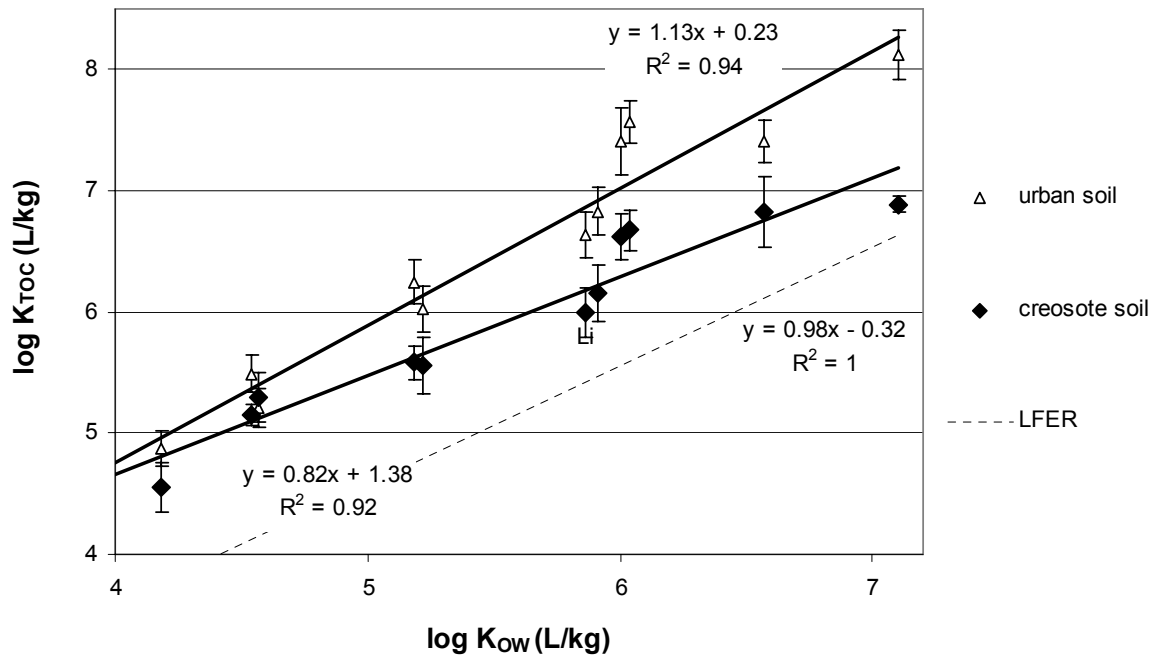
5.5 Fallstudie 5: Den öppna Östersjön (14 lokaler, PCDD/F, PCB)



Figur 12. Log K_{TOC} vs. log K_{OW} för de 14 sedimentproven från Östersjön. Det observerades att K_{TOC} är en till två tiopotenser högre än K_{AOC} för amorft organiskt kol. (—) Fördelningskoefficienten mellan amorft organiskt material och vatten (den allmänna fördelningskoefficienten, utan hänsyn till betydelse av sot eller kol)

5.6 Fallstudie 6 och 7: Kreosotjord (Stockholm), stadsjord (Södertälje) (PAH)

För båda jordproven låg värdena på K_{TOC} över de värden på K_{AOC} (den allmänna fördelningskoefficienten, utan hänsyn till betydelse av sot eller kol, figur 13). Värdena på K_{TOC} överstiger värdena på K_{AOC} med en faktor på 10-100 för stadsjorden och upp till en faktor 14 för kreosotjorden (tabell 9).



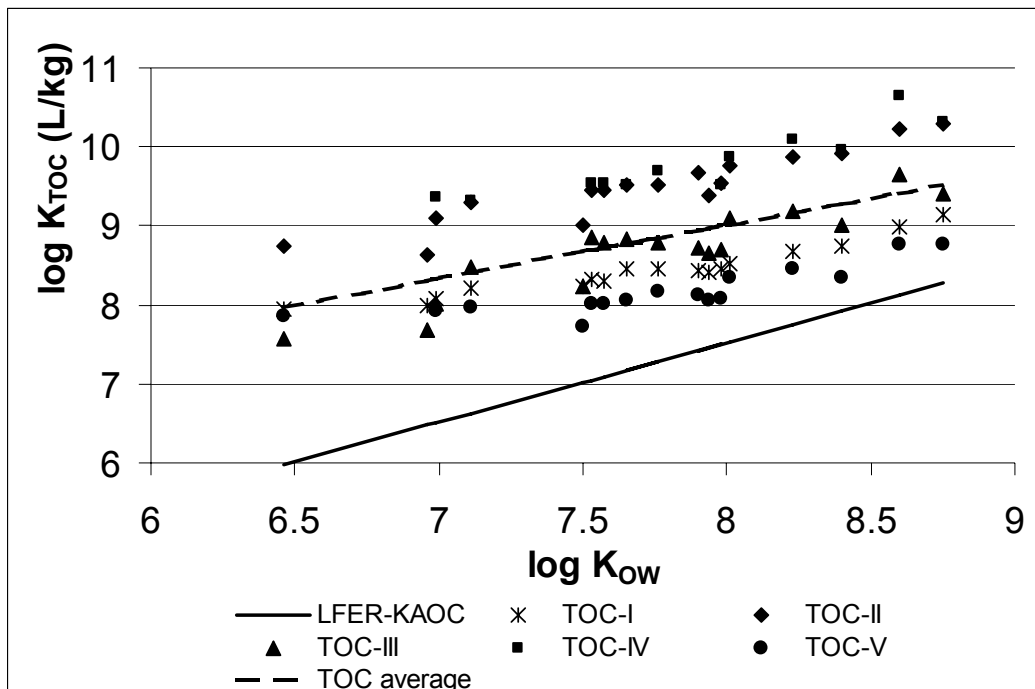
Figur 13. $\log K_{TOC}$ vs. $\log K_{OW}$ för 14 PAH:er i två jordprov: kreosotjord från Stockholm respektive stadsjord från Södertälje. Den heldragna linjen visar $\log K_{AOC}$ härlett från LFER (se texten).

Tabell 9. Jordkoncentrationer och skillnader mellan allmänna K_{OC} (K_{AOC}) och plats specifika K_{OC} (K_{TOC} -exper) för stadsjord och kreosotjord.

	Stadsjord		Kreosotjord	
	C_{jord} (mg/kg _{dw})	$K_{TOCexper}/K_{AOC}$	C_{jord} (mg/kg _{dw})	$K_{TOCexper}/K_{AOC}$
PHE	6.9	11	14	14
ANT	1.2	23	490	10
FLT	8.1	17	2800	6
PYR	7.7	31	1300	7
BaA	2.3	23	270	5
CHR	2.3	16	250	4
BbF	2.2	20	180	5
BkF	0.86	70	61	12
BaP	2.0	94	53	12
IND	1.3	Na	23	na
BGP	1.5	31	26	2
median		23		6

5.7 Fallstudie 8: Jord från Marieberg, Kramfors (PCDD/F)

Fördelningsförhållandena mellan TOC och vatten för alla 17 PCDD/F i alla fem jordproven var 1-2 tiopotenser högre (medianfaktor 32, $n=85$) än den allmänna fördelningskoefficienten, utan hänsyn till betydelse av sot eller kol (tabell 10, figur 14). Denna observation bekräftar tidigare studier av koncentrationer av fritt lösta PAH, PCB och PCDD/F i kontaminerade hamnsediment [6, 10, 11]. Den starka sorptionen orsakades antagligen av BC [6, 10, 11]. Jorden med det högsta B/TOC-förhållandet (jordprov IV) uppvisade det högsta värdet på K_{TOC} . Emellertid uppvisade även jordprov II, med BC/TOC-värden i samma storleksordning som de andra tre proven, höga värden på K_{TOC} .



Figur 14. $\log K_{TOC}$ vs. $\log K_{OW}$ för 17 PCDD/F-kongener i fem jordprov ($n=85$). Linjen visar K_{AOC} (den allmänna fördelningskoefficienten, utan hänsyn till betydelse av sot eller kol) (se texten). Den streckade linjen visar medelvärdet på K_{TOC} för varje PCDD/F i de fem jordproven (linjen baseras alltså på 17 datapunkter).

Tabell 10. Log K_{OW} , log K_{AOC} , log K_{TOC} , log K_{BC} för *in situ*-värden på PCDD/F-koncentrationer. Värdena på K_{TOC} och K_{BC} är medelvärden för fem jordprov (min-max för de fem jordproven inom parentes).

	Allmänt		Platsspecifikt	Platsspecifikt
	log K_{OW}	log K_{OC}^b	log K_{OC}^c	Log K_{BC}
		L/kg _{OC}	L/kg _{OC}	L/kg _{BC}
2378-TCDF	6.41	5.98	7.9 (7.6-8.7)	10.0 (9.6-10.5)
2378-TCDD	6.74	6.48	8.0 (7.7-8.6)	9.9 (9.7-10.3)
12378-PeCDF	6.8	6.51	8.1 (7.9-9.4)	10.1 (10.0-10.8)
23478-PeCDF	7.46	6.63	8.5 (8.0-9.3)	10.2 (10.1-11.0)
12378-PeCDD	7.56	7.02	8.2 (7.7-9.0)	10.2 (9.8-10.7)
123478-HxCDF	7.44	7.05	8.8 (8.0-9.5)	10.4 (10.2-11.2)
123678-HxCDF	7.43	7.09	8.8 (8.0-9.5)	10.4 (10.2-11.2)
123789-HxCDF	7.81	7.28	8.8 (8.2-9.7)	10.6 (10.3-11.2)
234678-HxCDF	7.92	7.17	8.8 (8.1-9.5)	10.4 (10.2-11.2)
123478-HxCDD	8.43	7.46	8.5 (8.1-9.4)	10.5 (10.1-11.1)
123678-HxCDD	7.05	7.5	8.7 (8.1-9.5)	10.4 (10.2-11.3)
123789-HxCDD	7.06	7.42	8.6 (8.1-9.7)	10.5 (10.2-11.4)
1234678-HpCDF	7.93	7.53	9.1 (8.3-9.9)	10.8 (10.4-11.5)
1234789-HpCDF	7.93	7.75	9.2 (8.5-10.1)	11.0 (10.5-11.6)
1234678-HpCDD	7.91	7.92	9.0 (8.4-10.0)	10.9 (10.4-11.6)
OCDF	8.42	8.12	9.7 (8.8-10.6)	11.5 (10.8-11.9)
OCDD	8.85	8.27	9.4 (8.8-10.3)	11.2 (10.8-12.0)

^a från Sacan *et al.* [15]

^b härlett genom log $K_{AOC} = 0.33 \log K_{OW}$ [14]

^c uppmätta värden

^d Enheterna ((pg/kg_{BC})/(pg/L)ⁿ) representerar K_{BC} för 1 pg/L

^e Enheterna ((µg/kg_{BC})/(µg/L)ⁿ) representerar K_{BC} för 1 µg/L

5.8 Fördelningen mellan DOC och vatten, Marieberg, PCDD/F

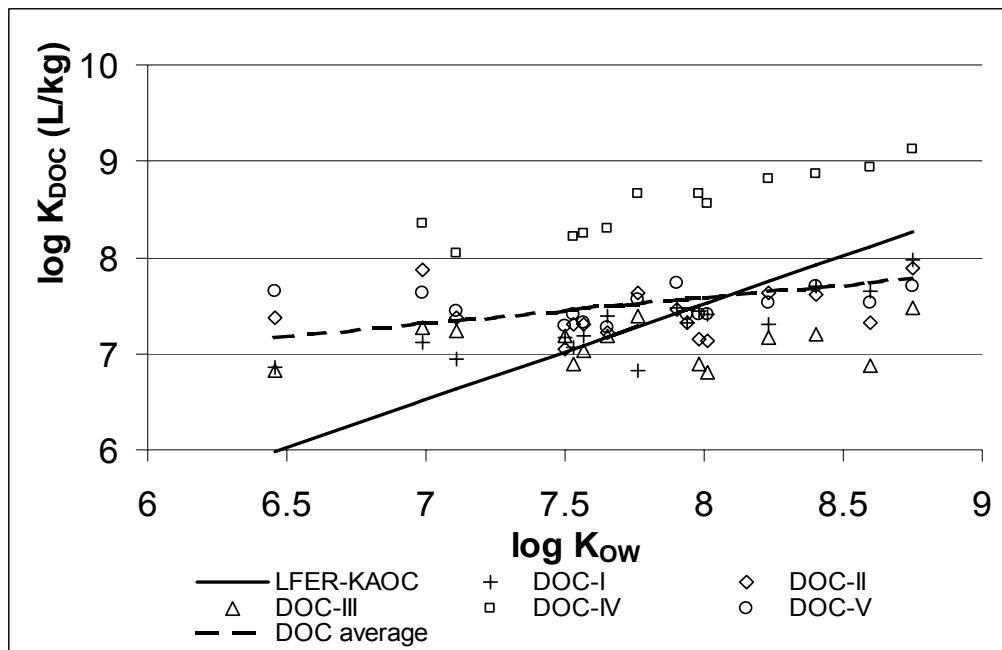
Innehållet av DOC (operativt definierat som det som passerar genom ett 1-µm filter) i jordeluftet var 7,8-18,5 mg/L. Från skillnaderna i $C_{W,total}$ (fritt löst plus DOC-bundet HOC) och $C_{W,free}$ (fritt löst HOC) bestämdes fördelningsförhållandet mellan DOC och vatten K_{DOC} enligt:

$$K_{DOC} = \frac{C_{DOC}}{C_{W,free}} = \frac{1}{f_{DOC}} \left(\frac{C_{W,total}}{C_{W,free}} - 1 \right) \quad (1)$$

där f_{DOC} är fraktionen DOC i vatten (kg DOC/L vatten) och C_{DOC} är koncentrationen PCDD/F i DOC (ng PCDD/F per kg DOC).

K_{DOC} (figur 15) var klart lägre än K_{TOC} (figur 14), och i samma storleksordning som K_{AOC} . Dessa värden överensstämmer till stor del med en litteraturundersökning [16] av 900 värden på K_{DOC} för många olika sorters DOC, där K_{DOC} för PCDD/F med ett $\log K_{OW}$ -värde > 5 visades vara 0,5-2 tiopotenser under K_{OW} (och sålunda 0-1,5 tiopotenser under K_{AOC}). Nyligen observerade värden på K_{DOC} för PCDD/F i jord var så mycket som 1-2,5 logenheter under K_{OW} [17]. Trots att innehållet av DOC var ringa (7,8-18,5 mg/L) var nästan allt PCDD/F i vätskefasen bundet till DOC, särskilt för jordprov IV (95-99%).

En annan observation från figur 15 är att K_{DOC} bara uppvisade en svag ökning med ökande K_{OW} (lutning $0,27 \pm 0,06$). Även tidigare presenterade relationer mellan K_{DOC} och K_{OW} har utan undantag uppvisat lutningar på under 1 [16,17]. Till exempel observerades en lutning på ungefär 0,3 för 17 PCDD/F-kongener i jord (uträknat från ref. 17).



Figur 15. Utlakningstest. $\log K_{DOC}$ vs. $\log K_{OW}$ för 17 PCDD/F i fem jordprov. Linjen visar värden på K_{AOC} härledda genom LFER. Den streckade linjen visar medelvärdet på K_{DOC} för de fem jordproven.

6 Sammanfattning: Optimerade värden på K_{OC} för PAH, PCB och PCDD/F

I detta kapitel sammanfattar vi hur stark påverkan sorptionen till sot utövar på värdena för fördelningsförhållandena mellan OC och vatten. De allmänna K_{OC} -värdena, som inte tar hänsyn till närvaro av sot, används ofta i riskbedömningar. I tabell 15 visar kolumnen ”överskattningsfaktor” den faktor med vilken man överskattar potentiellt biotillgänglig fraktion vid användandet av allmänna K_{OC} -värden istället för platsspecifika K_{OC} -värden.

I tabell 11 kan man se att medianvärdena för de platsspecifika K_{OC} -värdena är 20 gånger högre än värdena på de allmänna fördelningsförhållanden som vanligen används i riskbedömningar. Det betyder att biotillgängligheten bara är 5%. Resten av allt PAH är hårt bundet till sot och träkol och de passiva provtagarna tar hänsyn till otillgängligheten av denna fraktion.

I tabell 12 redovisas liknande observationer för PAH i jord. Här är medianvärdena för de platsspecifika K_{OC} -värdena 15 gånger högre än de allmänna värdena, vilket implicerar att 94% av allt PAH inte är biotillgängligt.

För PCB ser bilden likartad ut (tabell 13), 95% av allt PCB är inte biotillgängligt och de platsspecifika K_{OC} -värdena är 20 gånger högre än allmänna K_{OC} -värden.

För PCDD/F i sediment är effekten av sot och träkol mer måttlig (tabell 14), cirka 90% av allt PCDD/F är inte biotillgängligt och de platsspecifika K_{OC} -värdena är 9 gånger högre än de allmänna K_{OC} -värdena. I jord, emellertid, är bara 3% av allt PCDD/F biotillgängligt (tabell 15) och de platsspecifika K_{OC} -värdena är 32 gånger högre än de allmänna K_{OC} -värdena. Den extrema effekten för PCDD/F i jord orsakas antagligen av relativt stark bindning till träkol jämfört med sot i Marieberg, den enda ort på vilken PCDD/F i jord studerades. I Marieberg är träkol antagligen vanligare än sot, beroende på skogsbränder. Dessutom kan den höga överskattningsfaktorn på 32 vara platsspecifik och möjligen inte applicerbar på så många andra lokaler.

Tabell 11. PAH i sediment. Platsspecifika K_{OC} -värden vs. allmänna K_{OC} -värden. "Överskattningsfaktor" indikerar hur många gånger de platsspecifika värdena på K_{OC} överstiger de allmänna. Med denna faktor överskattas potentiellt biotillgänglig fraktion om man använder allmänna värden på K_{OC} istället för platsspecifika vid beräkning av kvalitetskriterier för sediment (medianvärdet för denna faktor = 20).

	Log K_{ow}	Allmänt log K_{OC}	Platsspecifikt log K_{OC}				Överskattningsfaktor
			Stockholm	Göteborg	Oxelösund	Medel	
PHE	4,6	4,2	6,05	6,19	4,9	5,7	33
ANT	4,6	4,2	6,16	6,19	4,9	5,8	36
FLU	5,2	4,8	6,4	6,00	5,9	6,1	20
PYR	5,2	4,8	6,48	5,87	5,8	6,0	18
BaA	5,9	5,5	7,02	6,78	6,0	6,6	13
CHR	5,8	5,4	7	6,70	6,2	6,6	17
BbF	5,8	5,4	7,74	6,40	6,8	7,0	38
BeP	6,4	6	7,38	7,12	7,0	7,2	15
BaP	6,3	5,9	7,94	6,89	7,1	7,3	26
IND	6,9	6,4	8,02	7,57	7,3	7,6	17
BghiP	6,9	6,4	7,9	7,70	7,8	7,8	25
						Median	20

Tabell 12. PAH i jord. Platsspecifika K_{OC} -värden vs. allmänna K_{OC} -värden. "Överskattningsfaktor" indikerar hur många gånger de platsspecifika värdena på K_{OC} överstiger de allmänna. Med denna faktor överskattas potentiellt biotillgänglig fraktion om man använder allmänna värden på K_{OC} istället för platsspecifika vid beräkning av kvalitetskriterier för sediment (medianvärdet för denna faktor = 15).

	Log K_{ow}	Allmänt log K_{OC}	Platsspecifikt log K_{OC}			Överskattningsfaktor
			Stockholm Stadsjord	Göteborg Kreosot-jord	Medel	
PHE	4,6	4,2	5,2	5,3	5,3	13
ANT	4,6	4,2	5,6	5,2	5,4	17
FLU	5,2	4,8	6,0	5,6	5,9	12
PYR	5,2	4,8	6,3	5,6	6,1	19
BaA	5,9	5,5	6,9	6,2	6,6	14
CHR	5,8	5,4	6,6	6,0	6,4	10
BbF	5,8	5,4	6,7	6,1	6,5	13
BeP	6,4	6	7,8	7,1	7,6	41
BaP	6,3	5,9	7,9	7,0	7,6	53
BghiP	6,9	6,4	7,9	6,7	7,6	17
					Median	15

Tabell 13. PCB i sediment. Platsspecifika K_{OC} -värden vs. allmänna K_{OC} -värden. "Överskattningsfaktorn" indikerar hur många gånger de platsspecifika värdena på K_{OC} överstiger de allmänna. Med denna faktor överskattas potentiellt biotillgänglig fraktion om man använder allmänna värden på K_{OC} istället för platsspecifika vid beräkning av kvalitetskriterier för sediment (medianvärdet för denna faktor = 22).

	Log K_{ow}	Allmänt $\log K_{oc}$	Platsspecifikt $\log K_{oc}$			Överskattningsfaktorn	
			Stockholm	Oxelösund	Öppna Östersjön Medel		
PCB-18	5,57	5,14	6,96		7,0	66	
PCB-28	5,92	5,48	6,83	6,8	5,87	6,5	10
PCB-52	6,26	5,81	7,26	7,6	6,60	7,2	22
PCB-70	6,3	5,85	7,6		7,33	7,5	41
PCB-101	6,76	6,3	7,75	8,1	7,68	7,8	35
PCB-110	7	6,54	7,61			7,6	12
PCB-118	7,08	6,62	8,1		8,03	8,1	28
PCB-105	7,22	6,76	8,13		8,05	8,1	21
PCB-149	7,5	7,03	7,9			7,9	7
PCB-153	7,31	6,84	8,26	8,4	8,29	8,3	30
PCB-138	7,7	7,23	8,12	8,8	8,20	8,4	14
PCB-180	7,66	7,19	8,21		8,25	8,2	11
PCB-194	8,36	7,87	9,33			9,3	29
PCB-199	8,36	7,87	8,65			8,7	6
						Median	22

Tabell 14. PCDD/F i sediment. Platsspecifika KOC-värden vs. allmänna KOC-värden. "Överskattningsfaktorn" indikerar hur många gånger de platsspecifika värdena på KOC överstiger de allmänna. Med denna faktor överskattas potentiellt biotillgänglig fraktion om man använder allmänna värden på KOC istället för platsspecifika vid beräkandet av kvalitetskriterier för sediment (medianvärdet för denna faktor = 9).

	Log K _{ow}	Allmänt log K _{oc}	Platsspecifikt log K _{oc}			Överskatt- ningsfaktor	
			Dalälven	Lillsjön	Öppna Östersjön Medel		
2378-TeCDD	6,96	6,50			7,82	7,8	21
12378-PeCDD	7,50	7,03	7,46	7,51	8,00	7,7	4
123478-HxCDD	7,94	7,46			8,26	8,3	6
123678-HxCDD	7,98	7,50	8,31	8,07	8,29	8,2	5
123789-HxCDD	7,90	7,42	8,39	8,37	8,39	8,4	9
1234678-HpCDD	8,40	7,91	8,87	8,55	8,72	8,7	6
OCDD	8,75	8,26	9,48	9,09	9,19	9,3	10
2378-TeCDF	6,46	6,01	7,36	7,27	7,57	7,4	25
12378-PeCDF	6,99	6,53	7,66	7,42	7,96	7,7	14
23478-PeCDF	7,11	6,65	7,67	7,59	7,95	7,7	12
123478-HxCDF	7,53	7,06	8,09	8,07	8,34	8,2	13
123678-HxCDF	7,57	7,10	8,24	8,15	8,32	8,2	14
234678-HxCDF	7,76	7,28	7,93	7,94	8,02	8,0	5
123789-HxCDF	7,65	7,18	7,20	7,14	8,30	7,5	2
1234678-HpCDF	8,01	7,53	8,72	8,52	8,81	8,7	14
1234789-HpCDF	8,23	7,75			8,69	8,7	9
OCDF	8,60	8,11	8,97	8,87	9,06	9,0	7
						Median	9

Tabell 15. PCDD/F i jord. Platsspecifika K_{OC} -värden vs. allmänna K_{OC} -värden. "Överskattningsfaktorn" indikerar hur många gånger de platsspecifika värdena på K_{OC} överstiger de allmänna. Med denna faktor överskattas potentiellt biotillgänglig fraktion om man använder allmänna värden på K_{OC} istället för platsspecifika vid beräkning av kvalitetskriterier för sediment (medianvärdet för denna faktor = 32). Siffrorna 1-5 motsvarar de fem undersökta Mariebergsproverna.

	Log K_{ow}	Allmänt log K_{OC}	Platsspecifikt Log K_{OC}					Medel	Överskattningsfaktor
			1	2	3	4	5		
2378-TeCDD	6,96	6,50	7,94	8,74	7,57		7,85	8,0	82
12378-PeCDD	7,50	7,03	7,98	8,62	7,68			8,1	32
123478-HxCDD	7,94	7,46	8,08	9,10	8,02	9,36	7,93	8,5	37
123678-HxCDD	7,98	7,50	8,22	9,31	8,47	9,31	7,97	8,7	69
123789-HxCDD	7,90	7,42	8,24	9,02	8,24		7,72	8,3	17
1234678-HpCDD	8,40	7,91	8,33	9,45	8,84	9,53	8,01	8,8	62
OCDD	8,75	8,26	8,30	9,46	8,79	9,54	8,01	8,8	50
2378-TeCDF	6,46	6,01	8,47	9,53	8,79	9,69	8,17	8,9	32
12378-PeCDF	6,99	6,53	8,46	9,52	8,83	9,53	8,05	8,9	46
23478-PeCDF	7,11	6,65	8,41	9,39	8,65		8,05	8,6	12
123478-HxCDF	7,53	7,06	8,45	9,55	8,70	9,52	8,08	8,9	16
123678-HxCDF	7,57	7,10	8,42	9,67	8,72		8,13	8,7	14
234678-HxCDF	7,76	7,28	8,52	9,77	9,10	9,88	8,34	9,1	37
123789-HxCDF	7,65	7,18	8,67	9,87	9,18	10,10	8,45	9,3	27
1234678-HpCDF	8,01	7,53	8,74	9,92	9,00	9,96	8,35	9,2	12
1234789-HpCDF	8,23	7,75	8,98	10,22	9,65	10,64	8,76	9,7	34
OCDF	8,60	8,11	9,15	10,29	9,41	10,31	8,76	9,6	14
								Median	32

7 Slutsatser och rekommendationer

När man för PAH, PCB och PCDD/F använder allmänna fördelningsförhållanden mellan jord eller sediment och vatten överskattar man potentiellt biotillgänglig fraktion med en faktor på 10-30 i svenska jordar och sediment. För förbättrad riskbedömning bör man mäta koncentrationen av fritt lösta HOC med hjälp av nya men utprovade metoder: passiva provtagare.

Därför är det tillrådligt att använda dessa passiva provtagare i undersökningar av förorenade jordar och sediment. På detta sätt kan man göra bättre prioriteringar mellan potentiella saneringsprojekt, och antagligen kan mycket pengar sparas.

Olika typer av passiva provtagare kan användas, både på laboratorium och i fält. POM, men också polyetylen och silikon kan användas. Vid fältprovtagningar erhåller man värden på koncentrationerna av fritt lösta substanser i vattenfasen. Detta är, jämfört med koncentrationerna av totalt lösta substanser, ett mer relevant mått på mängden biotillgängliga substanser, särskilt när det gäller hydrofoba organiska substanser såsom PAH, PCB och PCDD/F.

Eftersom undersökningar med passiva provtagare inte är dyrare än totalextraktioner borde det inte finnas mycket som skulle avhålla myndigheterna från att rekommendera dessa i saneringsprojekt. För att använda dem behövs bara en engångskalibrering för att bestämma fördelningsförhållanden mellan provtagare och vatten (dvs. det behövs ingen kalibrering när de ska användas för nya sediment eller jordprover). Sådana kalibreringar har i denna studie utförts för PAH, PCB och PCDD/F.

De huvudsakliga slutsatserna och rekommendationerna är:

- Passiva provtagare bör användas för en bättre ekotoxikologisk prioritering mellan olika saneringsobjekt som är förorenade med hydrofoba organiska miljögifter. Dessa analyser är inte dyrare än traditionella analyser med total-extraktioner.
- De biotillgängliga fraktionerna är bara 3-10% i de åtta jordarna och sedimenten som undersökts i den föreliggande studien.
- Detta betyder att analyser grundade på totalkoncentrationer överskattar bioackumulation och toxiska effekter med en faktor på 10-30 för PAH, PCB, PCDD/F och PBDE i dessa jordar och sediment.
- I den föreliggande studien har för första gången passiva provtagare kalibrerats och använts för PBDE.

Referenser

1. Cornelissen, G.; Kamerling, G.E. *Ecotoxicological risks and water/sediment quality criteria* (In Dutch, Extended Summary in English). Report 03.006, 2003, Aquatic Sediment Expertise Centre (AKWA), Utrecht, The Netherlands.
2. Bockting, G.J.M.; Van de Plassche, E.J.; Struijs, J.; Canton, J.H. *Soil-water partition coefficients for organic compounds*. Report 679101013, 1993, RIVM, Bilthoven, The Netherlands.
3. Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. *Illustrated Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Vol. I-V (CD-rom), Lewis Publ. Inc., Chelsea MI, 2000.
4. Bucheli, T.D.; Gustafsson, Ö. *Ubiquitous observations of enhanced soil affinities for aromatic organochlorines in field situations: Are in situ dissolved exposures overestimated by existing partitioning models?* Environ. Toxicol. Chem. 2001, 20, 1450-1456.
5. Luthy, R.D. ; Aiken, G.R. ; Brusseau, M.L. ; Cunningham, D.S. ; Gschwend, P.M. ; Pignatello, J.J. ; Reinhard, M. ; Traina, S.J. ; Weber Jr., W.J.; Westall, J.C. *Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents*. Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 3341.
6. Jonker, M.T.O.; Koelmans, A.A. *Polyoxymethylene Solid Phase Extraction as a Partitioning Method for Hydrophobic Organic Chemicals in Sediment and Soot*. Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 3742.
7. Ehlers, L.J.; Luthy, R.G. *Contaminant bioavailability in soil and sediment*. Environ. Sci. Technol. 2003, 295A.
8. Escher, B.I.; Hermens, J.L.M. *Internal Exposure: Linking Bioavailability to Effects*. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 455A-462A.
9. Kraaij H, Mayer P, Busser F, Van het Bolscher M, Seinen W, Tolls J, Belfroid AC. 2003. *Measured pore-water concentrations make equilibrium partitioning work-a data analysis*. Environ Sci Technol 37:268-274.

10. Cornelissen, G.; Gustafsson, Ö.; Bucheli, T.D.; Jonker, M.T.O.; Koelmans, A.A.; Van Noort. *Critical review: Strong sorption of HOCs to carbonaceous materials in geosorbents: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation and biodegradation*. Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 6881.
11. Lohmann, R.; MacFarlane, J.K.; Gschwend, P.M. *Importance of Black Carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York Harbor sediments*. Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 141.
12. Cornelissen, G., Pettersen, A., Broman, D., Mayer, P., Breedveld, G.D. 2008. *Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native PAH concentrations*. Environ. Toxicol. Chem. In press.
13. Schenker, U., MacLeod, M., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2005. *Improving Data Quality for Environmental Fate Models: A Least-Squares Adjustment Procedure for Harmonizing Physicochemical Properties of Organic Compounds*. Environ. Sci. Technol., 39, 8434-8441.
14. Seth, R., Mackay, D., Muncke, J. *Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals*. Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 2390-2394.
15. Sacan, M.T., Özkul, M., Erdem, S.S. 2005. *Physico-chemical properties of PCDD/Fs and phthalate esters. SAR QSAR Environ. Res.* 16, 443-459.
16. Krop, H.B., Van Noort, P.C.M., Govers, H.A.J. 2001. *Determination and theoretical aspects of the equilibrium between dissolved organic matter and hydrophobic organic micropollutants in water (K_{DOC})*. Rev Environ Contam Toxicol 169, 1-122.
17. Frankki, S., Persson, Y., Tysklind, M., Skyllberg, U. 2006. *Partitioning of CPs, PCDEs, and PCDD/Fs between Particulate and Experimentally Enhanced Dissolved Natural Organic Matter in a Contaminated Soil*. Environ. Sci. Technol. 40, 6668 -6673.

Utvärdering av analyismetoder för fritt lösta organiska ämnen

RAPPORT 5889

NATURVÅRDSVERKET
ISBN 91-620-5889-0
ISSN 0282-7298

Fördelning mellan jord/sediment och vatten

Rapporten beskriver hur passiva provtagare kan användas för att mäta halten av fritt lösta organiska ämnen i en blandning av jord/sediment och vatten. Denna halt används för att beräkna fördelningen av ämnena mellan jord/sediment och vatten. Detta ger ett bättre mått på den biotillgängliga fraktionen av olika ämnen än totalhalten. Naturvårdsverket har inte tagit ställning till innehållet i rapporten. Författarna svarar ensamma för innehåll, slutsatser och eventuella rekommendationer.

Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering samlar in, bygger upp och sprider kunskap om förorenade mark- och vattenområden. Genom Hållbar Sanering kan myndigheter, forskare och företag söka bidrag för utredningar, seminarier och utvecklingsprojekt som täcker kunskapsluckor på kort och lång sikt. Hållbar Sanering styrs av en programkommitté som består av representanter från Banverket, Göteborgs stad, KTH, Linköpings Universitet, Länsstyrelsen i Kalmar, Naturvårdsverket, Norges Teknisk- Naturvetenskaplige Universitet; SGI, SLU, Sydkraft SAKAB och Umeå Universitet.

