

Lakningsförsök med furubarksflis

– en utredning om utsläpp av fenolföreningar
samt metallsorption



Examensarbete vid Mälardalens Högskola

Utfört av Sari Vienola

Västerås, 2008-02-04

Abstract

The filters used today to purify water are often expensive and the need to find new filter materials is substantial. Studies of pine bark have shown that this is a material that may be used as an alternative to conventional filter materials, such as activated carbon. However, the study of pine bark has shown that a leakage of phenolic compounds may occur when using the material for water purification. Therefore, the purpose of this report is to investigate the release of phenols from pine bark, in order to evaluate the use of pine bark as a filter material. Another assignment is to investigate the amount of metals adsorbed by the filter material. The studies were carried out through three leaching experiments. As leachates, double deionised water and storm water were used. The phenol concentration in the leachate was determined for both double deionised water and storm water. The degree of metal sorption was measured only for the storm water. The measured phenol concentration in the double deionised water was 4.40 mg/L and in the storm water 4.81 mg/L. These concentrations exceed the Canadian guideline value, of 4.0 µg/L, more than a 1000 times. No metal sorption occurred as the metal content of the storm water was too low. Instead a release of metals from the pine bark into the eluate of the storm water occurred. The leaching attempts also resulted in a decline of the pH-values of the two different waters. The pH-values for the double deionised water and the storm water decreased from 7.0 to 4.3 and from 6.0 to 4.2 respectively. A release of phenols was ascertained with a significant difference in concentrations between double deionised water and storm water. Therefore it is not advisable to use pine bark filters for purification of water with low concentrations of metals, as the filter material may release metals into the water under such conditions.

Keywords: *pine bark, phenol, filter materials, leaching, metal sorption, toxicity*

Nyckelord: *furubarksflis, fenol, filtermaterial, lakning, metallsorption, toxicitet*

Sammanfattning

De filter som idag används för att rena vatten är ofta dyra och behovet att ta fram nya filtermaterial är stort. Med anledning till det har alternativa filtermaterial studerats, bland dem furubarksflis. Furubarken har visat sig vara en effektiv sorbent för ett stort antal föreningar och är lättillgänglig till ett lågt pris. Dock har de studier och undersökningar, som utförts på furubarksflisen, påvisat att ett fenolläckage i samband med rening kan ske. Ett utsläpp av fenoler kan då leda till att recipienten eller marken kontamineras och orsakar skada på den akvatiska miljön och dess organismer.

Syftet med examensarbetet är att undersöka furubarksflisens förmåga att rena vatten. Utifrån det ska tre olika lakningsförsök utföras där uppgiften blir att undersöka om ett fenolläckage i samband med lakning förekommer och i vilken utsträckning detta läckage sker, det vill säga om fenolhalterna överskrider angivet riktvärden eller ej. En annan uppgift blir utreda mängden metaller som adsorberas av filtermaterialet.

Furubarksflis är en biprodukt från skogsindustrins olika enheter, exempelvis sågverk och massa- och pappersindustrin. Furubarksflisen, som använts för detta försök, kommer från ett företag som heter ZUGOL AB Svensk Barkindustri och lanseras som ett naturligt miljöskyddsmedel. Främst används flisen vid sanering av olje-, bensin- och kemikalieutsläpp, men används även som absorptionsmedel för bland annat urin, blod och färg. Furubarksflisen består av komplext organiskt material, så som cellulosa och lignin. Den innehåller även en del extraherbara ämnen. När det komplexa organiska materialet bryts ned bildas mer monomera enheter, bland annat glukos och fenol.

Fenol är en alkohol och består av en aromatisk ringstruktur, det vill säga en bensenring, där ena vätejonen har ersatts av en hydroxylgrupp. Fenol är en av de äldsta industriellt framställda organiska kemikalierna och används bland annat inom trä-, lim- och konstruktionsindustrin. Fenol produceras dock inte enbart industriellt utan bildas även i naturliga processer. Som tidigare nämnts kan fenol bildas då komplext organiskt material, exempelvis lignin, bryts ned. Fenol är en grundsten i uppbyggnaden av lignin och vid en degradering av ligninet bildas fenoler som frigörs ur den komplexa massan. I Sverige finns inga generella gränsvärden för fenoler. Dock har Canadian Council of ministers of the Environment, CCME, har tagit fram ett riktvärde för fenoler, på 4,0 µg/l. Detta riktvärde gäller för skyddandet av livet i sötvatten.

Tre lakningsförsök utfördes med furubarksflisen. De lakningsvätskor som användes bestod av dubbelavjoniserat vatten och dagvatten. Två av lakningsförsöken utfördes med det dubbelavjoniserade vattnet och det tredje med dagvattnet. Det dagvatten som användes hämtades ur en damm, strax norr om Västerås. Detta dagvatten bildas bland annat via trafikytor och förväntas därmed innehålla metaller. De metaller som valdes för analys var bly, zink, koppar och krom. Båda lakningsvätskorna analyserades för totalhalten fenolföreningar. Denna fenolanalys utfördes med Dr Lange spektrofotometer. För det dubbelavjoniserade vattnet analyserades endast eluatet, det vill säga det vatten som erhöles efter lakning, medan dagvattnet analyserades både före och efter lakning. Denna analys av dagvattnet utfördes för att få fram skillnaden i fenolhalterna före och efter lakning, så att en uträkning av den mängd fenoler som flisen släppt ifrån sig kunde beräknas. Analysen av den mängd adsorberade metaller utfördes endast på dagvattnet. Även i detta fall analyserades dagvattnet både före och efter lakning. Den

analysmetod som användes för bestämning av metallhalter utfördes med en atomabsorptionspektrometer, AAS. pH-värde och elektrisk konduktivitet mättes för de två lakningsvätskorna, både före och efter lakning.

De tre genomförda lakningarna resulterade i ett fenolutsläpp på 4,40 mg/l för det dubbelavjoniserade vattnet och 4,81 mg/l för dagvattnet. Dessa koncentrationer överstiger det kanadensiska riktvärdet, på 4,0 µg/l, över 1000 gånger. Det förelåg en signifikant skillnad mellan de fenolhalter som uppmättes i det lakvatten där dagvatten använts som lakningsvätska och de som uppmättes i det lakvatten där dubbelavjoniserat vatten använts som lakningsvätska. Halterna av fenolläckaget för de båda lakningsvätskorna visade sig vara likartade, men den något högre koncentrationen i eluatet från dagvattnet visade sig vara en signifikant skillnad. Det kan diskuteras att om ett vatten, innehållande ännu högre halter av metaller (i jämförelse med detta fall), kan leda till ännu högre utsläpp av fenolhalter. Metallanalysen av dagvattnet visade ett resultat på låga halter. Analysen av eluatet från dagvattnet klargjorde att en höjning av metallhalter efter lakning hade skett. Detta medförde att i det svagt kontaminerade dagvattnet skedde ingen metallsorption. Antagligen innehöll flisen högre halter av metaller så, istället för absorption, skedde jämvikt mellan dagvattnet och flisen, vilket orsakade de höjda metallhalterna i eluatet. Mätningarna av pH-värdena påvisade att en kraftig sänkning, efter lakning, hade skett. pH-värdet, före lakning, för det dubbelavjoniserade vattnet var 7,0 och för dagvattnet 6,0. Efter lakning reducerades värdena till 4,3 respektive 4,2. Denna sänkning skulle kunna vara av betydelse då ett lågt pH kan inverka på de naturliga förhållanden som råder på platsen vid en eventuell användning av filtret.

Ett fenolutsläpp i samband med lakning fastställdes, med signifikanta skillnader i koncentrationer från dubbelavjoniserat vatten och dagvatten. Med anledning till det är det därför inte klokt att använda furubarksflis som filtermaterial för rening av vatten innehållande låga halter av metaller, då flisen kan släppa ifrån sig metaller till vattnet under sådana förhållanden.

Förord

Det här examensarbetet är utfört på Mälardalens högskola, Institutionen för Samhällsteknik, i Västerås under 2007.

I första hand vill jag ge ett oerhört stort Tack till mina två handledare Emma Nehrenheim och Veronica Ribé. Tack Emma för alla konkreta förslag med rapportskrivningen och tack Veronica för all stöd och vägledning i labbet.

Jag vill även utdela ett tack till Christina Ingwall-Johansson för assistans och hjälp med laborationerna jag utfört för det här examensarbetet.

Tack till min examinator Monica Odlare för det mycket intressanta projektförslag jag fick tilldelat med ett innehåll på lärorika undersökningar där ökad kunskap inom ämnet fåtts.

Innehåll

1. Inledning	2
1.1 Bakgrund.....	2
1.2 Syfte och Mål.....	2
1.3 Frågeställningar.....	3
1.4 Avgränsning.....	3
2. Litteraturstudie.....	3
2.1 Furubarksflis	3
2.1.1 Tillverkning av filtermaterialet.....	4
2.1.2 Struktur och uppbyggnad.....	4
2.1.3 Degradering.....	5
2.2 Fenolföreningar.....	6
2.2.1 Gränsvärden för fenol	8
2.3 Dagvatten	8
3. Material och Metod.....	9
3.1 Lakningsförberedelser.....	9
3.1.1 Provtagning av dagvatten.....	10
3.1.2 Lakning med dubbelavjoniserat vatten, flaskor 1 och 2	10
3.1.3 Lakning med dagvatten, flaska 3	10
3.2 Lakningsutförande	10
3.3 Analysförfarande.....	11
3.3.1 Dr Lange analys	12
3.3.2 Atomabsorptionsspektrometri.....	12
4. Resultat och Diskussion.....	13
4.1 Fenoler	13
4.1.1 Val av vatten för rening viktigt.....	15
4.1.2 Val av plats för rening av vatten viktigt.....	15
4.2 Metaller	16
4.3 pH.....	17
5. Slutsatser	17
5.1 Förslag till fortsatt arbete	18
Referenser	19
Litteraturkällor	19
Elektroniska källor	20
Personliga kontakter.....	21

Bilaga 1. Beräkning av torrsubstanshalt

Bilaga 2. Karta över Emausbäcken

1. Inledning

1.1 Bakgrund

Dagens filtermaterial som används för att rena vatten, exempelvis aktivt kol, är ofta dyra och behovet att ta fram nya filtermaterial är stort. Med anledning till det har alternativa filtermaterial studerats, däribland furubarksflis. Furubarken har visat sig vara en effektiv sorbent för ett stort antal föreningar, både organiska och oorganiska, och är också lättillgänglig till ett lågt pris, (Brás et al., 1998). Furubarksflis är en restprodukt från skogsindustrin (Skogsindustrierna, 2007) och behöver därför inte tillverkas och blir därmed både lättillgänglig och ekonomiskt fördelaktig att använda.

Studier och undersökningar som utförts på furubarken har uppmärksammat att flisen, i samband med rening, släpper ifrån sig fenolföreningar. Trots att flisen tar upp vissa föroreningar, och på så vis renar marken och vattnet, kan den själv släppa ifrån sig fenolföreningar som då leder till att recipienten eller marken kontamineras. Detta kan då medföra att nettovinsten för reningen därför blir negativ eller väldigt låg.

Fenol är en aromatisk alkohol och produceras både industriellt och genom naturliga processer. Inom industrin tillverkas fenol för att bland annat ingå i vissa plaster, trä- och limindustrin samt i bekämpningsmedel, (Kemikalieinspektionen, 2007a). I komplext polymeriskt organiskt material, som t ex lignin (som furubarken dels innehåller), är fenol en grundsten i uppbyggnaden av materialet. När ligninet sedan bryts ner av mikroorganismer frigörs fenolen, (Sylvia et al., 2005). Fenolföreningar är miljöfarliga och många av dem är mycket skadliga för vattenlevande organismer och de kan orsaka långtidseffekter på vattenmiljön, (Kemikalieinspektionen, 2007b).

Om höga halter av fenolföreningar släpps ut, i samband med filtreringen, bör furubarksflisens tillämpning i verkligheten överses. Med hänsyn till detta är det därför viktigt att noggranna och utförliga undersökningar utförs, både i laborativ skala och on-site, för att ta reda på huruvida den mängd fenolföreningar furubarken släpper ifrån sig överskrider utsatta rikt- och toxicitetsvärden eller ej. Om dessa värden inte överskrids, i den aktuella tillämpningen, kan furubarksflisen utvecklas till att bli ett bra filteralternativ.

1.2 Syfte och Mål

Syftet med examensarbetet är att undersöka förmågan hos filtermaterialet furubarksflis att rena vatten, exempelvis lak- och dagvatten. Tre lakningsförsök ska utföras där uppgiften blir att utreda om furubarksflisen släpper ifrån sig fenolföreningar i samband med lakningen. En annan uppgift blir att utreda hur stor andel av ingående mängd metaller som adsorberas av filtermaterialet.

Målet med examensarbetet är att genom noggranna undersökningar erhålla en första indikation om riskerna med furubarksflisens användning som ett filtermaterial i verkligheten, det vill säga om de fenolhalter som läcks ut överskrider kanadensiska riktvärden eller ej.

1.3 Frågeställningar

Frågeställningarna är uppdelade i två delar, en litteraturdel och en laborativ del. Frågorna kommer att beröras och besvaras under respektive del.

Följande fyra frågeställningar kommer att besvaras under litteraturdelen.

- Hur är furubarksflisen uppbyggd och var härstammar den från?
- Varför sker ett fenolläckage från furubarksflisen?
- Vad är fenoler?
- Är de fenolhalter som uppstår vid lakning en fara för den akvatiska miljön?

Dessa frågeställningar kommer att besvaras under den laborativa delen av arbetet.

- Hur hög halt fenoler släpper furubarksflisen ifrån sig i samband med lakning?
- Är det skillnad i halten på fenolläckage från dubbelavjoniserat vatten och dagvatten?
- Är flisen tillämplig som filtermaterial för alla sorters vatten?

1.4 Avgränsning

För analys av fenolföreningar har en avgränsning utförts med avseende på vilka sorters fenolföreningar som analyserats. Då inga specifika fenolföreningar valts att analyseras, har bestämning av fenolhalten i det dubbelavjoniserade vattnet och dagvattnet utförts med Dr Lange, som mäter totalhalten av fenolföreningar.

Avgränsningar på dagvattnet har utförts med avseende på val av metaller att analysera, dagvattentyp samt att provtagning av dagvattnet har utförts en gång vid en provpunkt. Det dagvatten som valts att analysera är ett dagvatten som härstammar från trafikytor och de metaller som valts ut för analys är bly, koppar, zink och krom, då dessa metaller relateras till just denna typ av dagvatten.

2. Litteraturstudie

Detta kapitel beskriver furubarksflisens ursprung och uppbyggnad, översiktlig fakta om fenolföreningar samt dagvattens sammansättning.

2.1 Furubarksflis

Furubarksflis är en restprodukt från skogsindustrins alla enheter, så som massa- och pappersindustrin, trähus- och snickeriindustrin och sågverk, (Skogsindustrierna, 2007). Då flisen är en restprodukt behöver den inte tillverkas och blir därmed både lättillgänglig och ekonomiskt fördelaktig att använda. Metoder som vanligtvis används för att rena vatten från toxiska spårämnen idag är exempelvis med biologiska processer och adsorption med aktivt kol. Dessa material har visats sig vara effektiva, men dyra. Med anledning av det har alternativa filtermaterial studerats. Bland dem har furubarken visat sig vara en effektiv sorbent för ett stort antal föreningar (Brås et al., 1998) och föreslås därmed vara en god kandidat som ett alternativt filtermaterial. I och med att furubark är ett organiskt ämne är det biologiskt nedbrytbart och kan därmed komposteras eller förbrännas efter användning, (Zugol, 2007a).

2.1.1 Tillverkning av filtermaterialet

Furubarksflisen som använts för denna undersökning kommer från ett företag som heter ZUGOL AB Svensk Barkindustri. Furubarken lanseras som ett naturligt miljöskyddsmedel och används för sanering vid spill av olja, bensin och andra kemikalier samt som absorptionsmedel för bland annat urin, blod och färg, (Zugol, 2007b). Bearbetning av furubarken sker i en automatiserad anläggning där sortering, torkning, granulering och paketering av barken utförs, (Zugol, 2007c). Furubarksflisen består 85 – 90 % av sorterad, torkad och granulerad (kornad) furubark (tallbark) och 10 – 15 % träfibrer, (Zugol, 2007a)

2.1.2 Struktur och uppbyggnad

Bark skiljer sig från trä i ett flertal avseenden. Bland annat är barkens svällande egenskaper annorlunda och den har mycket svagare mekaniska egenskaper. I dess kemiska sammansättning skiljer sig bark från trä genom att den har ett innehåll av polyfenoler och suberin, lägre halt polysackarider samt högre halt extraherbara ämnen. Bark byggs upp av cellulosa, hemicellulosa, lignin, polyfenoler samt extraherbara ämnen, (Fenger et al., 2003).

2.1.2.1 Cellulosa

Cellulosa är den strukturella basen i uppbyggnaden av växtceller och är det viktigaste naturliga organiska ämne som produceras av levande organismer. Cellulosa är även viktigt inom industrin då den medverkar i produktionen av papper och fibrer och fungerar som tillsatsämne, (Fenger et al., 2003). Cellulosa består av många ihopkopplade glukosenheter (hexoser) och har en uniform kedjestruktur, det vill säga raka molekyllkedjor, (Fenger et al., 2003). Dessa raka molekyllkedjor kallas mikrofibrer och de spelar en viktig roll i de kemiska, fysikaliska och mekaniska egenskaperna hos trä, (Hon et al., 2001). Den empiriska molekyelformeln för cellulosa kan skrivas som $(C_6H_{10}O_5)_n$, där n står för antalet glukosenheter, (Eriksson et al., 2005). Precis som i trä är den viktigaste sockerenheten i bark glukos. Tallbark består av ca 20 % cellulosa, (Fenger et al., 2003).

2.1.2.2 Hemicellulosa

Hemicellulosa består, precis som cellulosa, av ett flertal sammansatta sockerenheter, men dessa sockerenheter är olikartade, (Eriksson et al., 2005). De sockerenheter som bygger upp hemicellulosa är xylos, mannos, glukos, galaktos och pektos. Hemicellulosa har dessutom kortare molekyllkedjor, som är förgrenade, och lägre molekylvikt. Många studier visar att hemicellulosa från bark har samma kemiska struktur som trä, dock kan sammansättningen variera något, (Fenger et al., 2003).

2.1.2.3 Lignin

Näst efter cellulosa är lignin det mest förekommande och viktiga organiska polymera ämne som växtvärlden utgörs av. Lignin ökar den mekaniska styrkan i växter och träd och det är denna egenskap som möjliggör för höga träd att stå upprätt. Uppbyggnaden av ligninets makromolekyler omfattar komplicerade biologiska, biokemiska och kemiska processer. Dessa makromolekyler har så pass komplicerad struktur att de inte kan beskrivas genom enkla kombinationer av några få enheter (som är möjligt med cellulosa), utan måste förklaras genom modeller som visar hur uppbyggnaden ser ut. Ett flertal studier har dock bekräftat att vissa fenoler, kumaryl-, koniferyl- och sinapylalkoholer, är de uppbyggande enheterna av all lignin. En kemisk karakterisering finner att lignin består och byggs upp av methoxylgrupper och andra

funktionella grupper, så som fenoler och alifatiska hydroxyl- och karboxylgrupper. En mer generell beskrivning visar att lignin består av ett aromatiskt system som utgörs av fenylpropanenheter, (Fenger et al., 2003).

Mängden lignin som förekommer i barrträd sträcker sig från 20 till 40 %, men fördelningen i trädets olika delar är inte uniform. Högst lignininnehåll återfinns i stammen, grenarna samt i barken. Många studier har visat att strukturen av lignin i bark och trä är liknande, men det finns skillnader i mängden av de olika komponenterna som lignin utgörs av, (Fenger et al., 2003).

2.1.2.4 Extraherbara ämnen

Extraherbara substanser i trä utgörs av en stor mängd olika ämnen som kan extraheras med hjälp av polära och ickepolära lösningar. Den högsta koncentrationen av extraherbara ämnen återfinns i grenar, rötter och kärnvirke. Studier har visat att tall innehåller upp till 15 % extraherbara ämnen. Mängd extraherbara ämnen och deras sammansättning varierar mellan olika träsorter, geografisk område samt tid på året. Ett flertal extraherbara ämnen kan vara toxiska för bakterier, svampar och termiter och vissa ämnen ger trädet dess färg och lukt, (Fenger et al., 2003).

En av de grupper med organiska ämnen som kan extraheras ur trä är terpenener. Terpenener och dess metaboliter är en stor grupp föreningar som är vida spridda i växt- och djurriket. Fler än 4000 olika terpenener har identifierats. Terpenener utgör de aktiva beståndsdelarna i essenser och används som tillsatser i smakämnen, parfymers och mediciner. Fetter och vaxer är exempel på andra ämnen som kan extraheras ur trä, där många av dessa är fria fettsyror och alkoholer. Trä ger även upphov till ett stort antal extraherbara fenolföreningar. Några av dessa är rester och biprodukter av biosyntetisering av lignin. Dessa fenolföreningar sträcker sig från enkla molekyler till mer komplexa och uppkommer bland annat i starten av degradering av lignin och orsakar mörkandet av träet. De extraherbara ämnena som är av oorganisk karaktär kan benämnas som trädets mineralinnehåll. Mineralinnehållet i trä är generellt sett lågt och bark är den del av trädet där dessa förekommer mest. Trots det låga innehållet är de livsviktiga för många processer, bland annat för trädets tillväxt. Mineralinnehållet och dess sammansättning beror på en rad miljöfaktorer som geografiskt område, klimat och var i trädet de koncentreras mest. Det mesta av det oorganiska materialet återfinns i barken och det utgörs till störst del av Ca (ofta mer än 50 %), därefter K och Mg som följs av Mn, Na, P och Cl. Barkens högre innehåll av organiska syror gör det mer surt än trä, vilket hos tallbark ger ett pH-värde på runt 4, (Fenger et al., 2003).

2.1.3 Degradering

Sammansättningen av förmultnade ämnen påverkar degraderingen då växtrester inte bryts ned som hela enheter. Nedbrytningen av komplexa polymerer, så som cellulosa och lignin, resulterar i första hand i monomera enheter, bland annat glukos och fenol. Dessa bryts i sin tur sedan ner till ännu mindre enheter, exempelvis koldioxid, vatten, organiska syror och alkoholer, beroende på vad det är för ämne som bryts ned samt om nedbrytningen sker aerobt eller anaerobt, (Sylvia et al., 2005).

Degraderingen av trä sker främst av fungi, svampar, och deras enzymer. Svamp har förmågan att kunna bryta ned polysackarider och lignin fullständigt. Även bakterier bryter ned trä med enzymatiska processer, men deras degradering av polysackarider och lignin är mer begränsad. Insekter, så som myror och termiter, kan bryta ned trä, men detta sker inte genom enzymatiska

processer, utan av att de gnager och äter av träet. Träets olika komponenter degraderas i olika hög grad av olika verksamma enzymer, (Fenger et al., 2003).

2.1.4.1 Cellulosa

Nedbrytningen av cellulosa sker relativt snabbt och komplett. Vissa svampsorter bryter ned cellulosa mycket snabbt och vid en konstant hastighet. Den svamp som främst bryter ned cellulosa är en så kallad brunrötsvamp och attackerar främst polysackarider, men kan även påverka lignin genom en liten förändring och degradering, (Fenger et al., 2003).

2.1.4.2 Hemicellulosa

Hemicellulosa bryts ned ännu snabbare än cellulosa. Vissa svampsorter, främst brunrötsvamp, kan bryta ned hemicellulosa enkelt och nedbrytningshastigheten ökar allteftersom degraderingen fortskrider, (Fenger et al., 2003).

2.1.4.3 Lignin

I jämförelse med cellulosa och hemicellulosa, som relativt snabbt bryts ned till CO₂ och H₂O, är lignin mer motståndskraftigt. Allteftersom degraderingen fortsätter, sker en anrikning (ackumulering) av det svårnedbrytbara ligninet och dess metaboliter, och bildar det som kallas humus (nedbrytningsrester). Humusen innehåller bland annat karboxyl- och fenolgrupper, (Eriksson et al., 2005). Som tidigare nämnts är vissa fenolföreningar rester och biprodukter av lignin och uppkommer bland annat i starten av nedbrytningen, (Fenger et al., 2003).

Den svampsort som är mest utvecklad för degradering av lignin kallas vitrötesvamp. Denna svamp bryter ned lignin såväl som polysackarider. Ett första skede i degraderingen av lignin, med denna svampsort, är att ligninet först utsätts för exoenzymer (enzymer som verkar utanför svampcellen) som bryter ned större molekyler till mindre. Sedan bryts methoxylgrupperna ner och en depolymerisation av ligninet sker vilket resulterar i monomera och dimera föreningar, vilka de flesta bär på en karboxylgrupp. För att dessa nedbrutna enheter ska kunna träda in i svampcellen, och där metaboliseras, krävs en klyvning av de aromatiska ringarna, (Fenger et al., 2003). Uppbyggningen av lignin är, som tidigare nämnts, mycket komplex och därmed blir även degraderingen komplex. Degraderingen är en långsam process med många enzymer inblandade som attackerar de olika uppbyggande enheterna, (Hon et al., 2001).

2.2 Fenolföreningar

Den enklaste molekylformeln för fenol utgörs av en aromatisk ringstruktur, en bensenring, där en hydroxylgrupp har ersatt ena vätejonen, (Zumdahl, 2003). Den empiriska molekylformeln för fenol är C₆H₅OH.

Fenol framställdes från början ur stenkolstjära, men numera produceras fenol ur petroleum, via bensen och propen, som blir isopropylbensen som sönderdelas till aceton och fenol. Fenol är en av de äldsta industriellt framställda organiska kemikalierna som använts, (Kemikalieinspektionen, 2007a). Bland annat används fenol som bindemedel inom trä-, lim- och konstruktionsindustrin och ingår även i produktion av syntetiska fibrer som t ex nylon. Då fenol är toxiskt för bakterier och svamp ingår också fenoler i desinfektionsmedel. Fenoler har även en bedövande effekt och används således i läkemedel som örondroppar, nässpray, salvor och halstabletter, (U.S. Environmental Protection Agency, 2002). I Kanada, till exempel, används

ungefär 84 % av de industriellt tillverkade fenolerna för produktion av kåda. Denna kåda används i bindemedel för bland annat isoleringsmaterial, spånskivor och målarfärg och utgör den viktigaste källan till fenolemissioner, (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999).

Fenol produceras inte enbart industriellt utan det bildas även i naturliga processer. Som tidigare nämnts är fenol en grundsten i uppbyggnaden av komplext polymeriskt organiskt material, som t ex lignin. När ligninet sedan bryts ner av mikroorganismer frigörs fenolen och blir då tillgänglig för markens mikrober och kan då tas upp och brytas ned av dessa, (Sylvia et al., 2005). Fenoler förekommer även naturligt i vissa livsmedel, i fekalier från djur och människor, och de bildas även inuti tarmkanalen då metabolism av aromatiska aminosyror sker. De har också påträffats i vissa mediciner, krämer, tobaksrök samt i dricksvatten, (U.S. Environmental Protection Agency, 2002).

Alla fenolföreningar är i någon form hälso- och miljöskadliga. De olika föreningarna är bland annat miljöfarliga och irriterande och toxiska vid inandning och hudkontakt. Många av de industriellt producerade fenolerna är också frätande och mycket skadliga för vattenlevande organismer och de kan orsaka långtidseffekter på vattenmiljön. Vissa fenolföreningar är även mutagena och cancerogena. Människor som utsätts för fenoler genom industriella processer löper risk för bland annat fosterskador, nedsatt fortplantningsförmåga, ögonskador, cancer och allergier, (Kemikalieinspektionen, 2007b). Det är dock inte helt säkert känt om de toxiska effekterna från fenol beror på huvudföreningen eller dess metaboliter. Flera hävdar att de toxiska effekterna orsakas av metaboliter från fenol. Vissa studier av fenol är av tillräcklig varaktighet för bedömning av fenolers cancerframkallande egenskaper, (U.S. Environmental Protection Agency, 2002).

Degraderingen av fenoler, i akvatiska miljöer, sker till störst del genom fotooxidation, oxidation och mikrobiell nedbrytning. En stor del av den biotiska nedbrytningen av fenoler i vatten sker främst av mikroorganismer. Dock finns det andra akvatiska organismer som har förmåga att bryta ned fenoler. En guldfiskart, exempelvis, (*Carassius auratus*) kan konvertera fenol till fenolfosfat. Vissa fenoler bryts snabbt och lätt ned av aktivt slam och markens mikroflora, (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999).

Sorption och bioackumulering (biokoncentrering), i organismer, förmodas inte vara signifikanta på grund av det låga $\log K_{ow}$ (0,5 – 2,5) som fenoler har, (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999). Eliminering av fenol från kroppen sker snabbt efter upptag, (U.S. Environmental Protection Agency, 2002).

Liksom med många andra organiska föreningar, kan toxiciteten för fenol inte bestämmas baserat på en enda art. Toxiciteten för olika ämnen varierar mellan akvatiska arter, då vissa har högre toleransnivå än andra. Faktorer som ålder, hälsa och fas i livscykeln kan påverka sårbarheten gentemot toxiska ämnen hos organismer, och därmed också hur väl de tål koncentrationshöjningar. Även mängd löst syre, näringsstatus i vattendraget och geografiskt område är faktorer som kan spela in. Vattentemperatur är en faktor som kan vara en av de viktigaste att ta hänsyn till, eftersom den påverkar organismers metabolism och även ett ämnes toxicitet. Populationer kan utveckla högre toleransförmåga, för toxiska ämnen, genom att de

bland annat förändrar sin metabolism. Detta kan även leda till att vissa arter till och med detoxifierar toxiska ämnen, (Mason, 2002).

2.2.1 Gränsvärden för fenol

Det finns inga generella gränsvärden för fenoler i Sverige, (Undén, 2007). För närvarande är det hygieniska gränsvärdet för fenol 1 ppm, (Kemikalieinspektionen, 2007a). Hälsobaserade gränsvärden för fenol i dricksvatten finns varken i Kanada eller i Sverige, dock finns ett gränsvärde för teknisk användbarhet. För förorenat ytvatten anger Kanadensiska vattenkvalitetskriterier att halter av fenol över 10 µg/l klassas som ”mycket allvarligt”, (Kallvi et al., 2001).

Canadian Council of ministers of the Environment, CCME, har tagit fram ett riktvärde för vattenkvalitet som gäller för fenoler, på 4,0 µg/l. Detta riktvärde gäller för skyddandet av livet i sötvatten. Ofta appliceras riktvärdet för vatten direkt på dagvatten, med eller utan en utspädningsfaktor. Riktvärdet kan även appliceras på grundvatten, antingen direkt eller med en lämplig konverteringsfaktor, (Schneider, 2007).

2.3 Dagvatten

Dagvatten benämns som ytavrinnande regn- och smältvatten och kan innehålla höga föroreningshalter. Beroende på vilken yta dagvattnet har bildats varierar föroreningsinnehållet. Bildningen av dagvatten kan ske då regn- och smältvatten rinner av från gator, taktäckta ytor, gårdar samt grönytor. Dagvattnet kan sedan avledas antingen direkt till en recipient eller till ett reningsverk. Dock har reningsverk liten inverkan på dagvattnets föroreningar då de inte är dimensionerade för rening av metaller, som ofta förekommer i dagvatten. Om dagvattnet leds ut i en recipient kan det orsaka försämrade vattenkvalitet som kan leda till påtagliga konsekvenser för recipientens akvatiska organismer, (Larm, 1994).

Det dagvatten som valts ut för lakning i det här försöket är ett dagvatten som bildas vid sidan av en trafikyta. Det förmodas då att dagvattnet innehåller en hel del trafikrelaterade metaller. Enligt Larm (1994) är bly, zink, koppar och krom de vanligaste förekommande metallerna i dagvatten som härstammar från trafikytor. Med avseende på det har dessa fyra metaller valts ut för analys av furubarksflisens kapacitet att adsorbera metaller. I denna undersökning är det inte de specifika metallerna i sig som är intressanta, utan furubarksflisens sorptionskapacitet. Att ett dagvatten som bildats från en trafikyta valts är grundat i att större säkerhet på att vattnet verkligen innehåller metaller så att en bra analys på furubarksflisen kan utföras.

3. Material och Metod

Det här kapitlet beskriver lakningsförberedelser, däribland hur provtagning av dagvattnet utförts och upprättande av flödesscheman, lakningsutförande samt analysförfarande på eluaten.

3.1 Lakningsförberedelser

Tre lakningar utfördes, där lakningsvätskorna i två av lakningarna bestod av dubbelavjoniserat vatten och i den tredje av dagvatten. De tre lakningarna utfördes i enlighet med Svensk Standard (SS-EN 12457-2). Dock gjordes undantaget att filtrets partikelstorlek inte minskades till att bli mindre än fyra millimeter, som det erfordras av standarden. (Emellertid var det mesta av filtrets partiklar mindre än 4 mm, men enstaka partiklar var upp till en centimeter stora). Den procentuella kornstorleksfördelningen av den levererade flisen redovisas i tabell 1. Eventuell användning av filtret i full skala skulle inte innebära att filtret maldes ner, utan det skulle användas i det skick som det fås vid leverans. Med hänsyn till det utfördes lakningsförsöken på filtret som det levererats för att få så verklighetstroga resultat som möjligt.

Tabell 1. Fördelning av furubarksflisens kornstorlek.

Kornstorlek (mm)	Fördelning (%)
< 0,25	7,5
> 0,25 < 5,0	76,2
> 5,0	16,3

(Zugol, 2007a)

Innan lakning påbörjades bestämdes furubarksflisens torrsustanshalt, i enlighet med Svensk Standard (SS-ISO 11 465). Fem deglar fylldes med 10 - 15 gram fuktig flis och torkades i torkskåp vid 105°C i 24 timmar. Beräkandet av torrsustanshalten utfördes med hjälp av ekvation 1.

$$W_{dm} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad (1).$$

Massan på deglarna bestämdes för tom degel (m_0), degel med fuktig flis (m_1) samt degel med torkad flis (m_2). Fullständig beräkning av flisens torrsustanshalt redovisas i bilaga 1.

Utifrån torrsustanshalten räknades sedan ut den mängd flis som skulle användas till lakningen. Förhållandet mellan flisen och lakningsvätskan, L/S (liquid/solid), skulle enligt Svensk Standard (SS-EN 12457-2) vara 10 l vätska/kg torr flis. Därav fylldes varje lakningsflaska med 90 gram flis (torrhalt) och 900 ml vatten. Då flisens torrsustanshalt beräknades till 0,607 blev totalhalten flis per lakningsflaska 148,3 gram.

Allt laborationsmateriel, som kom i kontakt med det avjoniserade vattnet och dagvattnet, syrisköljdes med 0,1 mol/l HNO₃, (SS-EN 12457-2).

3.1.1 Provtagning av dagvatten

Det dagvatten som användes för lakning hämtades från en damm som mynnar ut i Emausbäcken, strax norr om Västerås. Bäckens och dammens omgivning är trafikerade gator och bostadsområden. Dammen är ca 30 meter lång och 15 meter bred och där bor ett tiotal änder och det växer stora träd och mycket vass. Dagarna innan provtagningen av dagvattnet var mulna med lite regn och även så på dagen för provtagning. Provtagningen skedde i enlighet med Svensk Standard (S667-3:2004).

3.1.2 Lakning med dubbelavjoniserat vatten, flaskor 1 och 2

I två av lakningarna som utfördes användes dubbelavjoniserat vatten som lakningsvätska. Detta för att säkerställa ett så opåverkat vatten som möjligt. Att två identiskt utformade lakningar utfördes var med anledning till att mer tillförlitliga och säkerhetsfulla resultat skulle nås. Analys av det avjoniserade vattnet utfördes endast i avseende på halten fenolföreningar, vilken skedde efter lakning. Elektrisk konduktivitet och pH-värde för det avjoniserade vattnet mättes före och efter lakning.

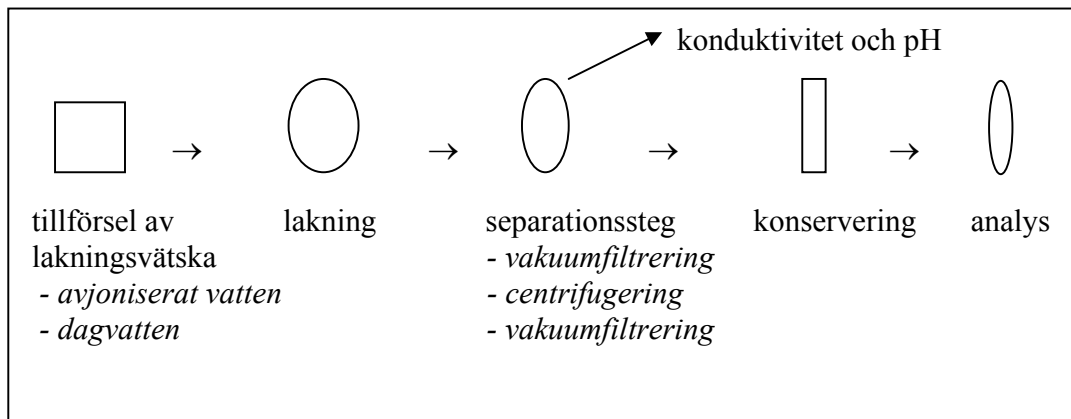
3.1.3 Lakning med dagvatten, flaska 3

Direkt efter provtagning av dagvattnet vakuumfiltrerades vattnet genom syrasköljda (0,1 mol/l HNO_3) 0,45 μm membranfilter, Svensk Standard (SS-EN 12457-2).

Den analys av dagvattnet som utfördes, skedde både före och efter lakning med avseende på fenolföreningar och lösta metallhalter. Analys före lakning utfördes för att ta reda på den mängd fenolföreningar som redan fanns i dagvattnet vid provtagning, så beräkning av den halt flisen släppt ifrån sig kunde utföras. Mängd lösta metallhalter före lakning bestämdes också för att kunna räkna ut hur stor andel metaller som tagits upp av furubarken. Även den elektriska konduktiviteten såväl som pH mättes både före och efter lakningen.

3.2 Lakningsutförande

Lakningarna utfördes i en enliters Duranflaska bestående av borosilikat glas, ett inert material, och lakades i 24 timmar. Efter de 24 timmarna vakuumfiltrerades eluatet genom syrasköljda pappersfilter (Munktell, 00R) och därefter centrifugerades eluatet (Sigma, modell 4K15), för att avlägsna så mycket suspenderat material som möjligt. Därefter vakuumfiltrerades eluatet genom 0,45 μm membranfilter (Whatman) som först sköljdes med 0,1 mol/l salpetersyra, HNO_3 , (Merck, pro analysi). Omedelbart efter att filtreringen avslutats mättes den elektriska konduktiviteten (Schott, modell CG 853) och pH (Metrohm, modell 744). Eluatet, för fenolanalys, konserverades med 4 M svavelsyra, H_2SO_4 , så att pH-värdet hamnade under 4, och eluatet för metallanalys konserverades med koncentrerad (14 M) salpetersyra, HNO_3 , så att pH-värdet hamnade mellan 1 och 2, i enlighet med Svensk Standard (S667-3: 2004). Flödesschema för de tre lakningsutförandena redovisas i figur 1.

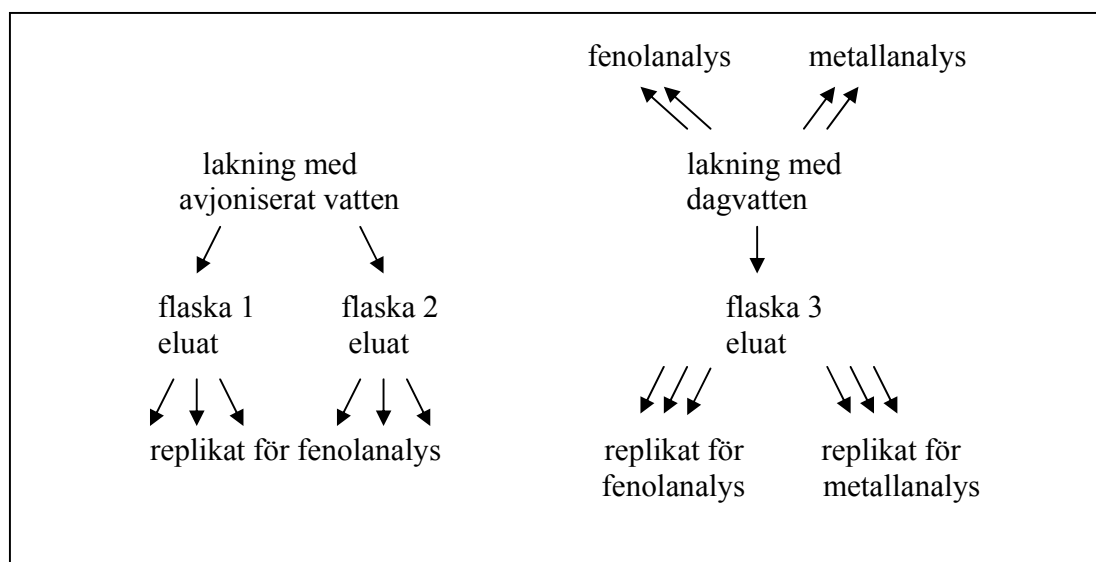


Figur 1. Flödesschema för samtliga lakningsutföranden.

3.3 Analysförfarande

Två olika analyser på lakningsvätskorna utfördes. För mätning av fenolhalter användes en spektrofotometer, med Dr Lange, som analysmetod och för mätning av metallhalter användes en atomabsorptionsspektrometer, AAS.

Det dubbelavjoniserade vattnet analyserades endast efter lakning och endast på mängden fenolföreningar. Dagvattnet analyserades både före och efter lakning och både för halten metaller och för fenoler. Utformningen av replikaten illustreras i figur 2 (varje utsatt pil representerar två analyserade replikat). Totalt analyserades 10 replikat från dagvattnet för metallanalys och 22 replikat från samtliga lakningsvätskor för fenolanalys.



Figur 2. Flödesschema för utformningen på de analyserade replikaten.

3.3.1 Dr Lange analys

Fenolanalysen utfördes i en spektrofotometer (Isis 9000, LPG 282) med ett inköpt Dr Lange kit. Mätningen går till så att fotometern läser av streckkoden (IBR) på kyvetten för identifiering av kyvettet. Sedan roteras kyvetten och mäts tio gånger, för att eliminera avvikande värden, och ett medelvärde beräknas sedan ut för ämnet i fråga i mg/l, (Hach-Lange, 2007).

För mätning av fenolföreningarna fanns tre olika koncentrationsintervall att tillgå; 0,05 – 5 mg/l, 5 – 50 mg/l samt 20 – 200 mg/l. Eventuella fenolhalter som låg utanför koncentrationsintervallen betecknades med U eller O, d.v.s. under respektive över. Instruktioner för hur fenolanalysen skall utföras finns angivna i det köpta kitet och ska följas från punkt till punkt. Där står bland annat den volym eluat som behövs samt vilka reagenser som ska användas när. Dr Lange mäter den totala halten av fenolföreningarna.

3.3.2 Atomabsorptionsspektrometri

Principen för atomabsorptionsspektrometern är att om ett grundämne får ett tillräckligt stort energitillskott övergår elektroner från en energinivå till en högre. Om elektronen återgår till sitt grundtillstånd avges den frigjorda energin i form av emissionsstrålning med en för varje grundämne och energitillstånd specifik våglängd. I atomabsorptionsspektrometern eftersträvas att överföra det ämne som ska bestämmas till atomer i sitt grundtillstånd (atomisering), Svensk Standard (SS 02 81 50).

Absorbansen är direkt proportionell mot koncentrationen av det ämne som ska undersökas i provet. Provets halt bestäms genom att jämföra den uppmätta absorbansen med absorbansen hos kalibreringslösningar med känd halt av ämnet, Svensk Standard (SS 02 81 50). Detta gäller för bestämning av metaller med atomabsorptionsspektrometri i flamma.

För atomabsorptionsspektrometri i grafitugn sker, i motsats till flamma, atomiseringen i en inert atmosfär. Under atomiseringen stannar de fria metallatomerna i ljusstrålen under betydligt längre tid än i flamma. Således är denna metod mer känslig och därför blir detektionsgränsen för de flesta metaller 100 – 1000 gånger lägre, Svensk Standard (SS 02 81 83).

De metaller som analyserades var bly, zink, koppar och krom i löst form ur dagvattnet. Detektionsgränsen för zink, i flamma, är 5 µg/l och detektionsgränsen, i grafitugn, för krom, koppar och bly är 1 µg/l.

För analys med atomabsorptionsspektrometern bereddes kalibreringslösningar enligt Svensk Standard (SS 02 81 52) från en certifierad referenslösning för metaller (Spectrascan, Teknolab). Innan mätning av metallerna kunde utföras, gjordes en första mätning av respektive metallhalt. Ur denna mätning erhöles en preliminär koncentration för varje metall och avgjorde huruvida metallen skulle behöva analyseras i flamma eller grafitugn. Zink hade så pass hög koncentration att den analyserades i flamma medan resten av metallerna, koppar, krom och bly, analyserades i grafitugn.

En statistisk behandling av resultaten för de uppmätta fenolhalterna utfördes. Detta med ett så kallat t-test.

4. Resultat och Diskussion

Furubarksflisens torrsubstanshalt beräknades till 60,7 % (bilaga 1) och utifrån det vägdes 148,3 g flis upp för lakning. Färgen på samtliga eluat blev gulfärgade.

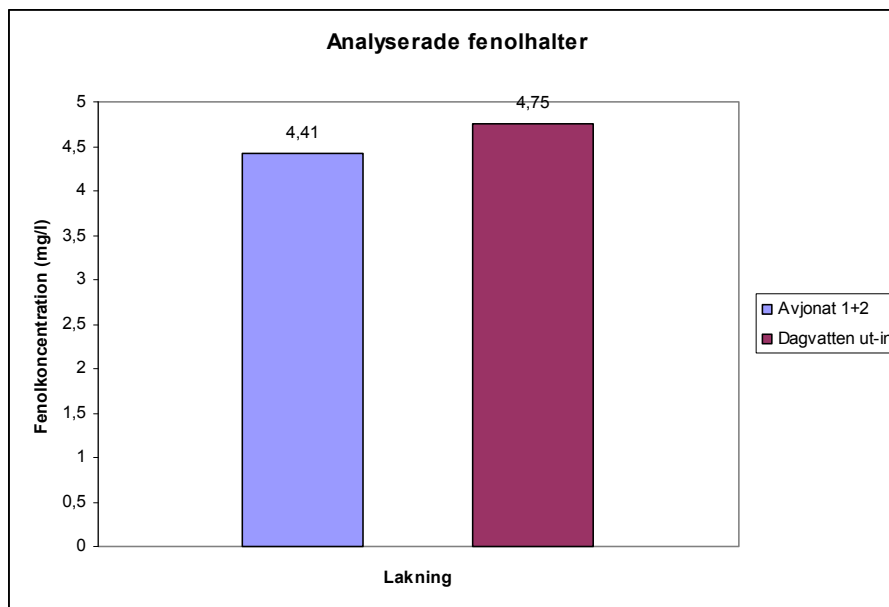
4.1 Fenoler

Resultatet för de analyserade fenolhalterna visar att furubarksflisen släpper ifrån sig likartade halter både från lakning med det avjoniserade vattnet och med dagvattnet. Tabell 2 klargör att halterna av fenolutsläppen faktiskt är något högre från dagvattnet än från det avjoniserade vattnet. Höjningen är dock inte stor, en ökning på ca 10 %, men trots detta är det en signifikant skillnad i fenolläckage från det avjoniserade vattnet och dagvattnet. Denna signifikanta skillnad är statistiskt säkerställd (T-test). Ökningen av fenolläckage i detta sammanhang är viktig då dagvattnet visat sig vara ett ganska svagt kontaminerat vatten, baserat på de låga metallhalterna som analyserats. Därmed hade det varit intressant att undersöka huruvida fenolläckaget från dagvattnet ökat ännu mer om dagvattnet hade varit mer kontaminerat.

Tabell 2. Medelvärden för analyserade fenolhalter med Dr Lange samt standardavvikelse (σ).

Lakning	Fenolhalter, medelvärde	Enhet	σ
Avjonat 1	4,27	mg/l	0,23
Avjonat 2	4,55	mg/l	0,046
Dagvatten in	0,059	mg/l	0,009
Dagvatten ut	4,82	mg/l	0,06
Dag ut – dag in	4,76	mg/l	

Figur 3 visar en översiktlig jämförelse, mellan det avjoniserade vattnet och dagvattnet, för halterna av fenolläckaget. Värdena i diagrammet baseras på medelvärden av de uppmätta fenolhalterna. Det kan därför se ut som att skillnaden mellan eluaten från det avjoniserade vattnet och eluatet från dagvattnet inte är särskilt hög. Dock är den stora skillnaden, som redan nämnts, mellan dagvattnet och det avjoniserade vattnet signifikant, och är baserad på en jämförelse mellan samtliga replikat.



Figur 3. Uppmätta fenolhalter för dubbelavjoniserat vatten och dagvatten i mg/l.

Det framtagna riktvärdet för fenolhalter på $4 \mu\text{g/l}$ är utfärdat av Canadian Council of ministers of the Environment, CCME och gäller för vattenkvalitet och skyddandet av livet i sötvatten. De uppmätta fenolhalterna, för det här lakningsförsöket, överskrider detta riktvärde med 1000 gånger.

Med tanke på de många olika faktorer, som beskrivits under rubriken *Fenolföreningar* i kapitel 2, är det svårt att säga hur toxiskt fenoler är mot miljön och människan. Att sätta ut ett generellt gräns- eller riktvärde för fenoler är som tidigare konstaterats, av bland annat Mason (2002) och Canadian Council of Ministers of the Environment (1999), svårt. EPA:s rapport, *Toxicological review of Phenol* (2002), beskriver ett flertal experiment som utförts och visar att toxiciteten för fenoler varierar mycket mellan exempelvis människor och råttor och att deras reaktion, efter att ha blivit exponerade mot olika fenolhalter, påverkas av många olika faktorer som ålder, kön och fas i livscykeln. Därför kan det vara svårt att enbart förlita sig på och enbart gå efter ett riktvärde och avgöra om halterna för fenollutsläppen från furubarksflisen, i detta lakningsförsök, är toxiska. Det kan även vara så att läckaget av fenoler i början av lakningen är högre och att de höga halterna trappas ner allt eftersom. Om ett filtereringsförsök med furubarksflis skulle utföras, där halterna för fenolläckaget inte skulle få överskrida det framtagna riktvärdet på $4 \mu\text{g/l}$, skulle ett fenolläckage på 4 mg/l inte vara acceptabelt. Om det visar sig att denna halt med tiden trappas ner rejält, det vill säga hamna under detta riktvärde, skulle flisens användbarhet som ett alternativt filtermaterial kunna övervägas.

Det hade varit intressant om ett toxicitetstest hade utförts på eluaten från lakningarna, för att få ett mer kompletterande resultat på just det här försöket. Toxicitetstestet skulle kunna utformas genom att se hur olika testorganismer påverkas av olika fenolhalter av eluaten. Om en fenolhalt på 4 mg/l skulle visa sig vara väldigt toxiskt skulle det kunna spädas med en faktor på 1000. Testorganismerna skulle då kunna utsättas för fenolhalter på $4 \mu\text{g/l}$, vilket skulle kunna jämföras med det utsatta riktvärdet, och se hur de påverkas av den koncentrationen. Ett toxicitetstest skulle

dock kanske inte säga så mycket som helhet, med tanke på organismers olika toleransnivåer för fenoler, men de organismer som används för toxicitetstest är ofta anpassade för dylika tester vilket skulle kunna ge en indikation på någon form av toxicitet.

4.1.1 Val av vatten för rening viktigt

En faktor som kan vara intressant att ta hänsyn till, vid ett eventuellt användande av flisen, är de vatten som är i behov av rening. Om ett dagvatten med relativt låga halter av metaller, som använts i detta försök, släpper ifrån sig förhållandevis höga halter av fenolföreningar, skulle det då befaras finnas en risk att ett dagvatten med ännu högre kontamineringsgrad skulle kunna leda till ännu högre läckage av fenoler? Som kan avläsas i tabell 2 var fenolläckaget från dagvattnet högre än från det avjoniserade vattnet. Denna jämförelse skulle kunna påvisa att fenolläckaget kan bero på kontamineringsgraden i det vatten som ska renas med flisen, och därmed bli högre då ett mer förorenat vatten filtreras. Det skulle även kunna diskuteras att det ökade fenolläckaget från dagvattnet också kan bero på att mikroorganismerna, som är beroende av salter, arbetar i högre takt då salthalten ökar. Nedbrytningshastigheten av flisen skulle då kunna öka, vilket kan vara relaterat till det ökade fenolutsläppet vid lakningen med dagvattnet. Om det nu stämmer att nedbrytningshastigheten av flisen varit högre som lakades med dagvattnet, skulle denna hastighet även kunna ha berott på de mikroorganismer som redan förekom i vattnet. Även om så inte är fallet, kan de mikroorganismer som förekom i dagvattnet ha påverkat lakningen på annat sätt? Detta nämns under rubriken *Förslag till fortsatt arbete* (avsnitt 5.1).

Det kan även vara viktigt att ta hänsyn till dagvatten som härrör från olika platser då dagvattenkvaliteten, på dessa olika platser, kan variera kraftigt beroende på faktorer som provtagningspunkter och mängd nederbörd. Därmed kan dagvatten, som skiljer sig i sammansättning, påverkas olika av flisen och på så vis kan de eluat som erhålls skilja sig i fenolkoncentrationer.

Att utföra undersökningar på vatten där salthalten är väldigt hög skulle också kunna vara en viktigt synvinkel. Ett alltför högt innehåll skulle kanske kunna innebära att mikroberna slås ut och därmed påverka degraderingen av flisen.

4.1.2 Val av plats för rening av vatten viktigt

Som tidigare nämnts påverkas olika organismer olika mycket av samma halt av en förorening. Det skulle kunna innebära att hela samhällen även påverkas på olika sätt. Förutsättningarna för dessa samhällen att återetableras, om de utsatts för en olägenhet, skulle då också skilja sig. Om flisen skulle användas i verklig skala och ha ett fenolläckage på 4 mg/l, skulle de höga koncentrationerna kunna slå ut ett lokalt samhälle. Om då detta samhälle skulle bestå av arter viktiga för och sällsynta i miljön, som dessutom har svårt att reparera sig, är val av plats för rening av vatten med flisen oerhört viktigt. Om halten av fenolläckaget med tiden successivt skulle trappas ner till en koncentration samhället skulle tolerera, skulle påverkan på samhällets organismer reduceras och förmågan att återhämta sig skulle öka.

Om det stämmer att fenolläckaget är högt i början av en lakning, skulle en lösning på flisens massutsläpp av fenoler kunna vara någon form av sköljning eller tvättning av flisen innan användning. Det skulle helt enkelt kunna ske genom att flisen blötläggs i vatten en viss tid, innan utplacering av flisen sker.

Som tidigare nämnts sjönk pH-värdet för lakningsvätskorna efter lakning och även detta är en faktor som skulle kunna inverka på val av plats för användning av flisen. Om rening av ett vatten kan behöva ske på en plats där sura förhållanden redan råder, eller att förhållandena är sådana på platsen som kan öka försurningsgraden, t ex låg buffertkapacitet eller icke kalkrika bergarter som granit eller gnejs, skulle detta kunna leda till ökad olägenhet eller, rent av skada, för de organismer som lever på platsen.

Säsongvariationer på året kan vara ytterligare en faktor att beakta vid användning av furubarksflis som ett filtermaterial och likaså vid val plats för användning. Vintertid är nedbrytningen generellt mycket långsammare i jämförelse med sommartid. Detta kan medföra att fenolläckaaget vid varmare årstider blir högre än väntat, men samtidigt lägre vid kallare temperaturer. Även om medelvärdet för fenolläckaaget inte skulle ändras över hela året, kan ökade halter sommartid orsaka stora, och kanske extrema, påfrestningar för de akvatiska organismerna.

4.2 Metaller

Resultatet av de analyserade metallhalterna, med atomabsorptionsspektrometern, redovisas i tabell 3. I dagvattnet före lakning (som benämns dag in) saknas värden för krom- och blyhalter. Detta beror på att de antingen hamnade utanför kalibreringskurvan eller under detektionsgränsen (se detektionsgränser under avsnitt 3.2.2). Oavsett så var dessa halter för låga för att kunna detekteras och bestämmas.

Tabell 3. Resultat för analyserade metallhalter i atomabsorptionsspektrometern.

Lakning	Koppar	Krom	Bly	Zink	Enhet
Dag in 1:1	4,81			53,29	µg/l
Dag in 1:2	4,88			53,22	µg/l
Dag ut 2:1	17,76	3,75	30,30	152,90	µg/l
Dag ut 2:2	19,69	3,73	31,67	156,20	µg/l
Dag ut 2:3	17,72	4,07	31,14	156,10	µg/l

Tabell 3 visar att metallhalterna, för samtliga analyserade metaller, ökar i koncentration efter lakning. Detta beror med ganska hög sannolikhet på att furubarkflisen i sig innehåller metaller, bakgrundshalter, och i och med att dagvattnet innehåller så pass låga metallkoncentrationer kan flisen inte absorbera dem. Antagligen sker, istället för absorption, en jämvikt mellan lakvätskan, dagvattnet, och flisen. Furubarksflisen släpper då ifrån sig sina metaller till lakvätskan, eftersom jämvikt sker från högre koncentration till lägre. Detta ger då inget svar på furubarkflisens förmåga att absorbera metaller i det här försöket. Dock tyder det på att furubarksflisen inte är lämplig som filtermaterial för vatten med låga metallkoncentrationer då den släpper ifrån sig metaller och gör att det filtrerade vattnet blir ännu mer kontaminerat. Detta kan indikera att flisen inte passar att rena alla sorters vatten och speciellt då inte vatten med låga metallkoncentrationer.

4.3 pH

Som kan avläsas i tabell 4 sjönk pH-värdet till en ganska sur nivå efter lakning. Om furubarksflisen skulle användas i verkligheten skulle det låga pH-värdet kunna påverka de mikroorganismer som förekommer på platsen. Generellt reduceras nedbrytningshastigheten överlag med sjunkande pH, (Mason, 2002). Om en lokal försurning då skulle uppstå, orsakat av det filtrerade vattnet, skulle detta kunna påverka mikrobernas nedbrytning av flisen, vilket skulle kunna leda till minskade fenolutsläpp.

Tabell 4. Uppmätta pH- och konduktivitetvärden.

Lakningsvätska	pH	Elektrisk konduktivitet (µS/cm)
Dubbelavjoniserat, före lakning	7,0	0,6
Eluat, dubbelavjoniserat 1	4,41	198,5
Eluat, dubbelavjoniserat 2	4,24	214
Dagvatten, före lakning	6,02	417
Dagvatten, efter lakning	4,23	472

Utläsningen av tabell 4 visar att pH-värdena sjunker kraftigt efter lakning, både för det avjoniserade vattnet och för dagvattnet. Detta kan bero på de organiska syror som frigörs då flisen bryts ned. Förutom att flisen troligtvis innehåller högre halter av metaller än dagvattnet, och därför släppt ifrån sig metaller, kan det låga pH-värdet, som fås i samband med lakning, också vara en faktor som bidragit till att metaller lakats ur flisen, då metaller generellt frigörs vid lägre pH. Det låga pH-värdet efter lakning kan komma att bli ett problem för ett eventuellt användande av flisen. Om en filtrering med furubarksflisen utfördes skulle lokal försurning kunna uppstå. Ett utsläpp av ett vatten med lågt pH skulle kunna påverka florans och faunan negativt i det område flisen skulle användas. Det skulle även kunna leda till, då det sura vattnet fortsätter sin väg efter filtreringen, att ännu fler metaller och andra ämnen löses ut.

5. Slutsatser

Resultatet från litteraturstudien gav följande slutsatser:

- Furubarksflisen byggs upp av cellulosa, lignin och olika extraherbara ämnen och härstammar till största delen från bark av tall och en liten del träfiber.
- Fenolläckaget från furubarksflisen sker främst på grund av då en degraderingen av lignin, då ligninet byggs upp av bland annat olika fenolföreningar.
- Fenol är en alkohol och består av en aromatisk ringstruktur. Inom industrin kan fenoler användas som bindemedel inom träindustrin. Fenoler förekommer även naturligt, bland annat i vissa livsmedel.
- De fenolhalter, som läcks ut i samband med lakning, överstiger det utsatta riktvärdet på 4 µg/l med över 1000 gånger. Detta skulle kunna medföra en fara för den akvatiska miljön och dess organismer.

Den laborativa delen av arbetet visade att:

- Fenolläckaget från lakningarna resulterade i halter på över 4 mg/l.
- Furubarksflisen släpper ifrån sig fenolföreningar i samband med lakning, med signifikanta skillnader på läckage från dubbelavjoniserat vatten och dagvatten.
- Lakning med ett vatten med låg halt av metaller är inte att föredra då metallhalterna i vattnet stiger efter lakning. Vad gäller andra sorters vatten behövs fortsatta undersökningar utföras.

5.1 Förslag till fortsatt arbete

Ett toxicitetstest på de erhållna eluaten skulle kunna vara intressant att utföra.

Att utföra filtreringstester med furubarken in situ och se om fenolläckaget minskar med tiden.

En utröning huruvida massutsläppet av fenoler, i början av lakningen, kan förhindras genom att tvättning eller sköljning av flisen utförs innan.

Vidare försök med vatten med innehåll av olika salthalter borde utföras, då mikrober kräver olika salthalter. Här skulle kunna undersökas att om vatten innehållande högre salthalter kan leda till högre mikrobiell nedbrytning av flisen och därmed få ett större läckage av fenoler. Även tester med ett vatten som innehåller väldigt höga salthalter skulle kunna utföras där syftet är att undersöka bland annat om mikroberna slås ut samt om flisen upptagningsförmåga påverkas.

Referenser

Litteraturkällor

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), 1999, *Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: phenols- mono- and dihydric phenols*, Winnipeg

Eriksson J., Nilsson I. och Simonsson M., 2003, *Wiklanders Marklära*, ISBN: 91-44-02482-7, Studentlitteratur, Lund

Fenger D. och Wegener G., 2003, *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, ISBN: 3935638-39-6, Kessel Verlag, Remagen

Genç-Fuhrman H., Mikkelsen P. och Ledin A., 2006, *Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents*

Hon D. och Shiraishi N., 2001, *Wood and cellulosic chemistry*, second edition, ISBN: 0-8247-0024-4, Marcel Dekker Inc., New York

Isabel P. Brás, Lúcia Santos, and Arminda Alves, 1998, *Organochlorine Pesticides Removal by Pinus Bark Sorption*, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal

Kallvi M. och Ittner T., 2001, *Alderholmen – Miljöteknisk markundersökning, Översiktlig utvärdering av data från avtalsområdet*, Scandiaconsult Sverige AB

Larm T., 1994, *Dagvattnets sammansättning, recipientpåverkan och behandling*, rapport nr 1994-06

Mason C., 2002, *Biology of Freshwater Pollution*, fourth edition, ISBN: 0130-90639-5, Pearson Education Limited, Harlow.

Sylvia D., Fuhrmann J., Hartel P. och Zuberer D., 2005, *Principles and applications of soil microbiology*, second edition, ISBN: 0-13-094117-4, Pearson Education Inc., New Jersey

Svensk Standard, 2003, SS-EN 12457-2, *Karaktärisering av avfall – Laktest – Kontrolltest för utlakning från granulära material och slam – Del 2: Enstegs skaktest vid L/S 10 l/kg för material med partikelstorlek mindre än 4 mm (utan eller med nedkrossning)*

Svensk Standard, 2004, SS-EN ISO 5667-3:2004, *Vattenundersökningar – Provtagning – Del 3: Riktlinjer för konservering och hantering av vattenprover*

Svensk Standard, 1995, SS-ISO 11 465, *Markundersökningar – Bestämning av torrsubstans och vattenkvot – Gravimetrisk metod*

Svensk Standard, 1993, SS 02 81 50, *Vattenundersökningar – Bestämning av metaller med atomabsorptionsspektrometri i flamma – Allmänna principer och regler*

Svensk Standard, 1993, SS 02 81 52, *Vattenundersökningar – Atomabsorptionsspektrometri i flamma – Speciella anvisningar för aluminium, bly, järn, kadmium, kobolt, koppar, krom, mangan, nickel och zink*

Svensk Standard, 1986, SS 02 81 83, *Vattenundersökningar – Metallhalt i vatten, slam och sediment – Bestämning med flamlös atomabsorptionsspektrometri – Elektrotermisk atomisering i grafitugn – Allmänna principer och regler*

U.S. Environmental Protection Agency, 2002, *Toxicological review of Phenol*, cas no. 108-95-2, EPA, Washington D.C.

Zumdahl och Zumdahl, 2003, *Chemistry*, sixth edition, ISBN: 0-618-22156-5

Elektroniska källor

- Omslagsbild

www.askerkameraklubb.net/Gilles%20Grima_bilder/arles_gallery/imagepages/image4.html,
Google (sök furubark), klicka på Furubark l.jpg, besökt 2007-06-14

Hach-Lange, 2007. *Laboratorieanalys*.

http://www.hach-lange.se/countrysites/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/14781631/type/pdf/lkz/SE/spkz/sv/TOKEN/GeLdumWJlbWi1BnBerDT_RXA2Dg/M/3Ed6tQ, besökt 2007-10-08.

Kemikalieinspektionen, 2007a. *Teknisk beskrivning av ämnet*.

<http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/fenol.htm>, besökt 2007-06-06.

Kemikalieinspektionen, 2007b. *Klassificeringsdatabasen*.

<http://apps.kemi.se/klassificeringslistan/results.cfm?namn=fenol&cas=&eg=&IndexGrupp=&index=&grupp=0&Submit=S%C3%B6k&Sokning=Enkel&RequestTimeout=500>, besökt 2007-06-08.

Skogsindustrierna, 2007. *Om skogsindustri*.

<http://www.skogsindustrierna.org/LitiumInformation/site/page.asp?Page=10&IncPage=4148&IncPage2=232&Destination2=226&Destination=227>, besökt 2007-10-21.

ZUGOL AB Svensk Barkindustri, 2007a. *Teknisk info*.

<http://zugol.com/teknisk-info.html>, besökt 2007-10-20.

ZUGOL AB Svensk Barkindustri, 2007b. *ZUGOL det "naturliga" miljöskyddsmedlet*.

<http://zugol.com/start.html>, besökt 2007-10-20.

ZUGOL AB Svensk Barkindustri, 2007c. *Om företaget*.

<http://zugol.com/om-foretaget.html>, besökt 2007-10-20.

Personliga kontakter

Schneider Uwe, 2007, *National Guidelines and Standards Office*, Kanada, personlig kommunikation, 2007-08-27

Undén Åke, 2007, *Naturvårdsverket, Miljörättsavdelningen – enheten för miljöfarlig verksamhet*, Stockholm, personlig kommunikation, 2007-06-18

Bilaga 1. Beräkning av torrsbstanshalt

$$W_{dm} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

W_{dm} = torrsbstanshalt

m_0 = massa degel (g)

m_1 = massa degel med fuktig jord (g)

m_2 = massa degel med torkad jord (g)

Denna metod, för bestämning av torrsbstanshalt, har utförts i enlighet med Svensk Standard (SS-ISO 11 465). Då standarden kräver repeterbarhet av bestämningen, utformades fem replikat.

$$W_{1:1} = \left(\frac{75,81 - 68,86}{80,82 - 68,86} \right) * 100 = 58,11\%$$

$$W_{1:2} = \left(\frac{71,11 - 64,93}{75,30 - 64,93} \right) * 100 = 59,55\%$$

$$W_{1:3} = \left(\frac{74,20 - 67,65}{78,33 - 67,65} \right) * 100 = 61,32\%$$

$$W_{1:4} = \left(\frac{75,85 - 68,57}{80,36 - 68,57} \right) * 100 = 61,78\%$$

$$W_{1:5} = \left(\frac{76,62 - 68,93}{81,21 - 68,93} \right) * 100 = 62,58\%$$

$$\text{medelvärde} = \frac{58,11 + 59,55 + 61,32 + 61,78 + 62,58}{5} = 60,68\%$$

Bilaga 2. Karta över Emausbäcken



Källa: Eniro, 2007. *Kartor*.

<http://kartor.eniro.se/> - besökt 2007-12-03