



UPPSALA
UNIVERSITET

W14 013

Examensarbete 30 hp

Maj 2014

Släckvattenpartiklars spridning i mark och grundvatten

En studie av brandgenererade partiklars
egenskaper och påverkan på förorenings-spridning

Ulrika Iverfelt

REFERAT

Släckvattenpartiklars spridning i mark och grundvatten – En studie av brandgenererade partiklars egenskaper och påverkan på förorenings-spridning

Ulrika Iverfelt

Vid brand kan stora mängder med förorenande ämnen och partiklar bildas. Dessa kan, vid släckning av brand med vatten, ge upphov till kontaminerat släckvatten. För att förstå och kunna förutsäga förorenings-spridningen från släckvatten i mark och grundvatten krävs det att släckvattenpartiklars inverkan på förorenings-spridning utreds. Syftet med detta arbete var att öka kunskapen om de kemiska och fysiska egenskaper partiklar i släckvatten uppvisar samt hur partikelegenskaperna påverkar förorenings-transport i vattenmättad mark och grundvatten. Studien har genomförts i form av en fallstudie där släckvattenpartiklar från en enskild brand har undersökts.

Utifrån partikelegenskaper finns två mekanismer som kan räknas som styrande för partikeltransport i mark och grundvatten: fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner samt silning. Mekanismernas inverkan på partikeltransporten beror bland annat på partiklarnas ytladdning och storlek. För att undersöka släckvattenpartiklarnas egenskaper utfördes analyser av partiklarnas storleksfördelning och zetapotential. För att förstå hur partiklarna påverkade förorenings-spridningen analyserades koncentration polycykliska aromatiska kolväten (PAH) och metaller. Utifrån dessa mätningar genomfördes kolonnförsök där släckvattenpartiklar transporterades genom kiselsand.

Resultaten visade att medelvärdet för släckvattenpartiklarnas zetapotential var negativ. Släckvattenproverna som undersöktes innehöll höga koncentrationer av PAH och metaller. Då partiklarna filtrerades till två storleksfraktioner, större och mindre än 11 µm, återfanns högst koncentration PAH och metaller i släckvatten med partiklar > 11 µm. I kolonnförsöken transporterades partiklar med diameter ≤ 11 µm genom kiselsand medan större partiklar permanent immobiliserades.

Mätningarna och transportförsöken indikerar att partiklar ≤ 11 µm, i mark med liknande egenskaper och förhållanden som under kolonnförsöken, skulle kunna transporteras utan påverkan av fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner. Den avgörande mekanismen för partikeltransport av partiklar med en diameter ≤ 11 µm i vattenmättad mark och grundvatten skulle då vara silning. Släckvattenpartiklarnas transport och på så sätt förorenings-spridningen blir då beroende av markens porstorlek samt partiklarnas diameter. Transportförsöken för partiklar > 11 µm pekade på att fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner och/eller silning permanent immobiliserade de större partiklarna. Vid immobilisering av de större partiklarna skulle förorenings-spridning kunna begränsas. För att skapa en fullständig bild över vilka mekanismer som styr släckvattenpartiklarnas transport och på så vis förorenings-spridning under olika förhållanden behöver vidare undersökningar genomföras.

Nyckelord: Släckvatten, brandgenererade partiklar, förorenings-spridning, PAH, metaller

*Institutionen för Geovetenskaper, Luft-, vatten- och landskapslära, Uppsala Universitet.
Villavägen 16
SE-752 36 Uppsala*

ABSTRACT

Transport of particles from fire-extinguishing water in soil and groundwater - A characterisation study of fire generated particles and there effect on contamination transport

Ulrika Iverfelt

A fire can generate large amounts of toxic compounds and particles. When a fire is extinguished with water these compounds and particles can be transferred to the water, generating contaminated fire-extinguishing water. To understand and predict contamination transport from fire-extinguishing water in soil and groundwater the effect of fire generated particles on contamination transport needs to be understood. The aim of this study was to increase the knowledge of the chemical and physical properties of particles in fire-extinguishing water and to examine how these properties effect contamination transport in soil and groundwater. The study was conducted as a case study where fire-extinguishing water from a single fire was examined.

Considering particle properties, particle transport in soil and groundwater is regulated by two main mechanisms: physicochemical particle-surface interactions and straining. How the mechanisms effect the transport is controlled by, among other things, the surface charge of the particles and the size of the particles. To understand particle properties analysis of the size distribution and zeta potential were conducted. To understand how the particles influenced contamination transport concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and metal were measured. Column experiments were then conducted with the characterized particles.

The results showed that the particles zeta potential was negative. The fire-extinguishing water contained high concentrations of metals and PAH. When the particles were filtrated into two sizes, larger and smaller than 11 μm , the highest concentration PAH and metals were found on the larger particles. In the column experiment particles $\leq 11 \mu\text{m}$ were transported through the sand while larger particles were immobilized.

The measurements and the transport experiments indicate that particles $\leq 11 \mu\text{m}$, in soil with similar properties as in the column experiment, could be transported without influence of physicochemical particle-surface interactions. The main mechanism for particle transport for particles with a diameter $\leq 11 \mu\text{m}$ would then be straining. That means that the transport of particles and therefore contamination transport would depend on particle size and soil pore size. The transport experiment with particles $> 11 \mu\text{m}$ indicated that physicochemical particle-surface interactions and/or straining immobilized larger particles. If larger particles are immobilized the contamination spreading would be limited. To fully understand what mechanism controls the transport of particles in fire-extinguishing water, and therefore the contamination transport, more studies need to be conducted.

Keywords: Fire-extinguishing water, fire generated particles, contamination transport, PAH, metals

*Department of Earth Sciences, Program for Air, Water and Landscape Science, Uppsala University.
Villavägen 16
SE-752 36 Uppsala*

FÖRORD

Detta examensarbete på 30 högskolepoäng är utfört inom civilingenjörsprogrammet Miljö- och vattenteknik vid Uppsala Universitet. Arbetet är utfört vid Institutionen för Geovetenskaper med Fritjof Fagerlund, universitetslektor vid Institutionen för Geovetenskaper vid Uppsala Universitet, som ämnesgranskare och Prabhakar Sharma, forskarasistent vid Institutionen för Geovetenskaper vid Uppsala Universitet, som handledare.

Examensarbetet som har genomförts är finansierat av Myndigheten för Samhällsskydd och Beredskap, MSB. En litteraturstudie, finansierad av MSB, om släckvattenpartiklarnas spridning i mark har tidigare genomförts för att fastställa dagens kunskapsläge samt framtida forskningsbehov (Eskebaek, A., Glimstedt, L., Haglund, K., Hagström, E.,; Lovell, J., Takman, M., 2013. *Släckvatten - Partikelspridning i mark från släckvatten*, Projektarbetet i Miljö- och Vattenteknik, Uppsala Universitet). Det nu aktuella examensarbete utgår från det tidigare arbetet och syftar till att påbörja undersökningar inom de områden där kunskapsluckor identifierats.

Ett stort tack till min handledare Prabhakar Sharma och min ämnesgranskare Fritjof Fagerlund för hjälp, stöd och engagemang genom hela arbetsprocessen. Ett extra tack till Prabhakar Sharma för all hjälp med analyser och laboratoriearbete samt för att alltid ha tagit sig tid att besvara mina frågor och bidragit med idéer. Tack till Tomas Persson på Malvern Instruments Nordic AB och ALcontrol Laboratories för hjälp med analyser och förklaringar av analysprocesser.

Jag vill även rikta ett stort tack till min familj och mina vänner för stöd under arbetets gång och för att ha bidragit med inspiration.

Slutligen vill jag tacka Myndigheten för Samhällsskydd och Beredskap för att de har gjort det här examensarbetet möjligt. Ett stort tack!

Ulrika Iverfelt
Mars 2014, Uppsala

Copyright © Ulrika Iverfelt och Institutionen för Geovetenskaper, Luft-, vatten- och landskapslära, Uppsala Universitet.
UPTEC W14 013, ISSN 1401-5765
Digitalt publicerad vid Institutionen för Geovetenskaper, Uppsala universitet.
Uppsala 2014

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMAFATTNING

Släckvattenpartiklars spridning i mark och grundvatten – En studie av brandgenererade partiklars egenskaper och påverkan på förorenings-spridning

Ulrika Iverfelt

Vid brand kan giftiga ämnen och partiklar bildas. Om släckning av en brand sker med vatten kan ämnena och partiklarna fångas upp av vattnet och generera kontaminerat släckvatten. Ifall släckvattnet inte samlas in på plats och omhändertas kan föroreningar, via släckvattnet, föras ut till mark och grundvatten. Detta kan leda till att grundvattenresurser och mark förorenas och att saneringsåtgärder måste vidtas.

I studier genomförda under de senaste åren har en stor mängd data samlats in om koncentrationen av föroreningar i släckvatten från bränder. Dock är kunskapen om partiklar i släckvatten och deras samverkan med föroreningar fortfarande liten. Om föroreningar är partikelbundna kan deras spridning i mark se annorlunda ut i jämförelse med lösta föroreningars spridning. Tidigare studier har bland annat visat att partikelbundna föroreningar ibland kan spridas längre sträckor än lösta föroreningar. Att veta hur partiklarna påverkar förorenings-spridningen i mark och grundvatten är därför viktigt för att förstå och förutsäga vilka åtgärder som måste vidtas om släckvatten når mark och grundvatten.

För att förorenings-spridning med släckvattenpartiklar ska ske finns tre allmänna kriterium som måste uppfyllas. Kriterium 1 innebär att det i släckvatten måste finnas partiklar. Kriterium 2 innebär att föroreningar i släckvatten måste partikelbinda. Kriterium 3 innebär att transport av partiklarna och de partikelbundna föroreningarna måste ske. För att en transport av partiklar ska kunna ske krävs det att partiklarna inte fastnar i marken. Fastläggning i mark styrs främst av två mekanismer, där den ena ger upphov till att partiklarna binds till marken och den andra till att partiklarna fastnar i markens porer. Partiklarnas inbindning till marken beror bland annat av partiklarnas ytladdning. Att partiklarna fastnar i markens porer beror på att partiklarnas diameter är för stor för att transporteras genom markens porsystem.

Syftet med det genomförda arbetet har varit att öka kunskapen om partiklar i släckvatten och hur dessa påverkar förorenings-spridning i mark och grundvatten. Studien har tittat på de förhållanden som gäller i vattenmättad mark och grundvatten. För att undersöka släckvattenpartiklars egenskaper har flera olika mätningar genomförts på släckvatten inhämtat från en enskild brand. Undersökningarna har inkluderat mätningar av partikelstorlekar samt undersökningar relaterade till partiklarnas ytladdning. Dessutom har koncentrationen polycykliska aromatiska kolväten (PAH) och metaller analyserats. Dessa två ämnesgrupper kan vara toxiska i höga koncentrationer och förekommer ofta i släckvatten. De är dessutom benägna att partikelbinda och är därför föroreningar vars spridning troligtvis påverkas av partiklarnas transportbenägenhet i mark och grundvatten.

Koncentrationen PAH och metaller uppmättes på två olika provlösningar, där den ena innehöll större partiklar (över 11 μm) och den andra mindre partiklar (under eller lika med 11 μm). Koncentrationsmätningarna var till för att bättre förstå vilken typ av partiklar som binder föroreningar. Då partikelstorlek är en faktor som påverkar

partiklarnas transportbenägenhet kommer föroreningsfördelningen mellan stora och små partiklar påverka föroreningsspridningen.

Efter att partikelegenskaperna hade undersökts genomfördes transportförsök med släckvattnet. Två olika provlösningar (innehållande partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ samt $\leq 100 \mu\text{m}$) pumpades genom en kolonn innehållande kiselsand med negativ ytladdning. Mängden partiklar som transporterades respektive blev kvar i kolonnen uppmättes. Kolonnförsöken var till för att öka förståelsen för hur partiklar med kända egenskaper transporteras i en kontrollerad miljö.

Mätningarna visade på att partiklar i olika storlekar fanns i släckvattnet. Partiklarna hade dock en hög tendens att aggregera och bilda stora aggregat vilket påverkade storleksmätningarna och gjorde de erhållna mätresultaten osäkra. Mätningar relaterade till ytladdningen visade att partiklarnas ytladdning var negativ. Koncentration PAH och metaller var generellt hög, där koncentrationerna var som störst för de större partiklarna.

I kolonnförsöken transporterades partiklar med diameter $\leq 11 \mu\text{m}$ genom kiselsanden medan större partiklar stannade kvar. Att de mindre partiklarna transporterades igenom innebär att ingen interaktion med kiselsanden skedde, där partiklarna varken bands fast eller fastnade i sandens porer. De större partiklarna däremot fastnade i sanden vilket innebär att partiklarna med högst koncentration PAH och metaller stannade kvar i kolonnen. Under förhållanden som liknar kolonnförsöken skulle alltså de mindre partiklarna kunna få en stor spridning där partikelbundna PAH och metaller skulle kunna transporteras långt från ursprungskällan. De större partiklarna, med högst koncentrationer PAH och metaller, skulle dock få en begränsad transport och stanna nära ursprungskällan.

Mätningarna och transportförsöken som genomförts på de mindre partiklarna ($\leq 11 \mu\text{m}$) indikerar att, i mark med liknande egenskaper och förhållanden som under kolonnförsöken, skulle partiklarna kunna transporteras utan att binda till sanden. Den avgörande mekanismen för partikeltransport av partiklar med en diameter $\leq 11 \mu\text{m}$ skulle då vara om partiklarna fastnade i markens porer. Släckvattenpartiklarnas transport och på så sätt föroreningsspridningen skulle då vara beroende av markmediets porstorlek samt partiklarnas diameter. I mark med stora porer skulle partiklarna då kunna transporteras långt medan partiklarna skulle kunna hållas fast i mark med små porer. Detta är av intresse för att förstå vilka saneringsåtgärder som bör vidtas vid utsläpp i olika marktyper.

För att kunna förstå och förutsäga släckvattenpartiklarnas miljöpåverkan och påverkan på föroreningstransport krävs det att man förstår partiklarnas egenskaper samt deras samverkan med föroreningar. Tidigare studier om brandgenererade partiklar har fokuserat på rökgas och det saknas i dagsläget kunskap om släckvattenpartiklar. Målet med arbetet som har genomförts har varit att börja utreda släckvattenpartiklarnas egenskaper. Då problemet är stort och komplext har detta arbete inte avsett att utreda hela problematiken, utan ska fungera som underlag för vidare studier. För att skapa en fullständig bild över vilka mekanismer som styr släckvattenpartiklarnas transport och på så vis föroreningsspridning under olika förhållanden, behövs fortsatta undersökningar.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	INLEDNING	1
1.1	SYFTE	1
1.1.1	Frågeställningar	1
1.2	AVGRÄNSNINGAR.....	1
2	BAKGRUND	3
2.1	PARTIKELGENERERING VID BRAND	3
2.2	FÖRORENINGAR I SLÄCKVATTEN.....	4
2.2.1	Polycykliska aromatiska kolväten (PAH).....	4
2.2.2	Metaller.....	5
2.2.3	Bedömningsgrunder för koncentration PAH och metaller i släckvatten....	5
3	FÖRORENINGSTRANSPORT MED PARTIKLAR I MARK OCH GRUNDTVATTEN	8
3.1	KRITERIUM 1: DET MÅSTE FINNAS KOLLOIDER	8
3.1.1	DVLO-teori och zetapotential	9
3.2	KRITERIUM 2: FÖRORENINGAR MÅSTE BINDAS TILL KOLLOIDER	12
3.3	KRITERIUM 3: TRANSPORT AV KOLLOIDEBUNDNA FÖRORENINGAR MÅSTE SKE.....	12
3.3.1	Advektion	12
3.3.2	Dispersion.....	13
3.3.3	Silning.....	13
3.3.4	Fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner	13
4	METOD OCH GENOMFÖRANDE	15
4.1	PLATS- OCH PROVTAGNINGSBESKRIVNING AV SLÄCKVATTEN ..	15
4.2	MÄTNING AV PARTIKELSTORLEKSFÖRDELNING.....	16
4.2.1	Experimentell teori	16
4.2.2	Experimentellt genomförande	17
4.3	MÄTNING AV pH, KONDUKTIVITET OCH ZETAPOTENTIAL.....	18
4.3.1	Experimentell teori	18
4.3.2	Experimentellt genomförande	18
4.4	FÖRORENINGSINNEHÅLL	19
4.4.1	Experimentell teori	19
4.4.2	Experimentellt genomförande	19
4.5	KOLONNFÖRSÖK.....	20
4.5.1	Experimentell teori	20
4.5.2	Experimentellt genomförande	21
5	RESULTAT.....	25

5.1	PARTIKELSTORLEKSFÖRDELNING	25
5.2	pH, KONDUKTIVITET och ZETAPOTENTIAL	28
5.3	KONCENTRATION POLYCYKLISKA AROMATISKA KOLVÄTEN	28
5.4	KONCENTRATION METALLER	32
5.5	TRANSPORTEEXPERIMENT I SANDPACKAD KOLONN	35
6	DISKUSSION	40
6.1	MÄTNINGAR AV SLÄCKVATTENPARTIKLARNAS KEMISKA OCH FYSISKA EGENSKAPER	40
6.1.1	Partikelstorleksfördelning.....	40
6.1.2	Partiklarnas zetapotential.....	41
6.1.3	Koncentration PAH och metaller	41
6.2	SLÄCKVATTENPARTIKLARNAS TRANSPORTBENÄGENHET I SANDPACKAD KOLONN	42
6.3	SLÄCKVATTENPARTIKLARNAS PÅVERKAN PÅ FÖRORENINGSSPRIDNING I MARK OCH GRUNDVATTEN	43
6.4	FRAMTIDA FORSKNING.....	45
7	SLUTSATS	46
8	REFERENSER	47
	APPENDIX	1
A1.	PARTIKELSTORLEKSFÖRDELNING	1
A2.	KONCENTRATION POLYCYKLISKA AROMATISKA KOLVÄTEN	4
A3.	KONCENTRATION METALLER	6
A4.	TRANSPORTEEXPERIMENT I SANDPACKAD KOLONN	7

1 INLEDNING

Under 2012 inträffade drygt 10 000 bränder i byggnader runtom i Sverige och totalt rapporterades över 20 000 bränder under året (Myndigheten för samhällsskydd och beredskap (MSB), 2012). Vid ett stort antal av de bränder som inträffar används vatten som släckmedel (Särdqvist, 2006). Vid brand kan stora mängder giftiga föreningar och partiklar bildas. Föroreningarna som bildas kan, vid släckning med vatten, kontaminera vattnet och ge upphov till förorenat släckvatten. Om släckvattnet inte samlas in på plats och omhändertas kan föroreningarna via släckvattnet föras ut i dagvattensystem eller till mark och grundvatten.

I studier genomförda under de senaste åren har en stor mängd data samlats in om koncentration föroreningar i släckvatten från bränder. Dock är kunskapen om partiklar i släckvatten och deras samverkan med föroreningar fortfarande liten. Partiklar som bildas vid bränder kan verka förorenande i sig eller binda till sig föroreningar. Om föroreningar är partikelbundna kan deras spridning i mark se annorlunda ut i jämförelse med lösta föroreningars spridning. Hur släckvattenpartiklar transporteras kommer därför att påverka hur föroreningsspridningen från släckvatten sker i mark och grundvatten.

Tidigare studier om brandgenererade partiklar har fokuserat på rökgas och det saknas i dagsläget kunskap om släckvattenpartiklarnas egenskaper. För att kunna förstå och förutsäga släckvattenpartiklarnas miljöpåverkan och eventuella transport i mark krävs det att man förstår partiklarnas kemiska och fysikaliska egenskaper samt deras samverkan med föroreningar.

Studien som har genomförts bygger delvis på en teoretisk del för att förstå vilka partikelegenskaper som påverkar föroreningstransport med partiklar i mark och grundvatten. Utifrån denna kunskap har partikelanalyser och transportförsök i kontrollerad miljö genomförts på ett specifikt släckvatten provtaget från brand i en butiks- och lagerlokal i Uppsala.

1.1 SYFTE

Syftet med examensarbetet var att öka kunskapen om de kemiska och fysiska egenskaper partiklar i släckvatten uppvisar och hur partikelegenskaperna påverkar föroreningstransport i mark och grundvatten. Då problemet är stort och komplext avsåg detta arbete inte till att utreda hela problematiken, utan ska fungera som underlag för vidare studier.

1.1.1 Frågeställningar

- Vilka partikelegenskaper påverkar transporten av partiklar och partikelbundna föroreningar i mark och grundvatten?
- Vilka fysiska och kemiska egenskaper uppvisar partiklar i släckvatten som kan påverka deras transport i mark och grundvatten?

1.2 AVGRÄNSNINGAR

I denna studie har transportegenskaper hos brandgenererade partiklar i släckvatten undersökts med hänsyn till transport i vattenmättad mark och grundvatten. Mekanismer som specifikt kan påverka transporten under omättade förhållanden i marken har inte beaktats. Partiklarnas transportegenskaper har undersökts utifrån partiklarnas

egenskaper och mindre vikt har lagts vid markens egenskaper. Studien har även avgränsats till att endast omfatta föroreningarna polycykliska aromatiska kolväten samt metaller. Med släckvatten avses i denna studie vatten utan tillsatser. Eventuell påverkan på partikeltransport från tillsatserna i vatten som används vid brandbekämpning har ej utretts.

2 BAKGRUND

Att förutse föroreningsinnehåll i släckvatten är en komplex process då många faktorer påverkar koncentrationen av föroreningar och partiklar. Tre olika källor kan ge upphov till föroreningar i släckvatten vid brand: materialet som brinner, ämnen som ej påverkats av branden men som fångas upp av släckvattnet samt tillsatser till släckvattnet som använts vid brandbekämpning (Särdqvist, 2006). Föroreningsbidraget från de två första källorna varierar stort och den kemiska och partikulära sammansättningen av släckvattnet blir på så sätt unik för varje enskild brand.

För att förstå hur en eventuell transport av släckvattenpartiklar kan påverka förorenings-spridning krävs det en förståelse för vilka partiklar som finns i släckvattnet och hur de interagerar med föroreningar. Partiklarnas egenskaper kommer att påverka deras transportbenägenhet och hur väl partiklarna adsorberar föroreningar. Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) och metaller är två ämnesgrupper som vanligen förekommer i släckvatten. Deras benägenhet att partikelbinda samt deras toxikologiska miljörelevans har gjort dem till objekt för denna studie.

2.1 PARTIKELGENERERING VID BRAND

Partikelgenerering vid brand är beroende av förbränningsmaterial och förbränningsförhållanden, där syretillförsel och temperatur utgör viktiga faktorer. Lufttillgång och brandintensitet påverkar bland annat förbränningsgraden och på så sätt vilka föreningar som bildas från materialet som brinner. Exempelvis ger en välventilerad brand med hög förbränningsgrad upphov till en lägre koncentration av föroreningar i släckvattnet, då fullständig förbränning av brandmaterialet kan ske (Norberg & Lithner, 2013).

Partiklarna som återfinns i släckvatten kommer från material som ej har genomgått total förbränning, ämnen som kondenserar när rökgasen kyls eller partiklar som bildas genom kemiska reaktioner (exempelvis sot). Partiklar som tillkommer genom kondensation och kemiska reaktioner är ofta mindre i jämförelse med partiklar från ofullständig förbränning (Hertzberg, 2001). På partiklarna kan föreningar i gasfas kondensera när rökgasen kyls ner och anrikning av föroreningar på partiklarna kan vara stor (Butler & Mulholland, 2004). Vanligtvis är det sot som utgör den största mängden partiklar vid brand. Sot bildas vid reducerande förhållanden med ofullständig förbränning och är bland annat uppbyggt av polycykliska aromatiska kolväten (PAH) (Hertzberg, 2001).

Då partikelbildningen vid brand är beroende av specifika förhållanden kan det vara svårt att skapa en generell bild av vad som bildas när det brinner. Det finns dock flera studier av partikelbildningen i luft vid förbränning av olika material och materialblandningar. I en tidigare genomförd studie har man bland annat funnit att det generellt är svårbrunna material som genererat den största mängden partiklar. Partikelhalterna som uppmättes i rökgasen visade en antalsfördelning av partiklar med maximum vid 30 nm och med ett maximum i massfördelning vid 0,1-0,3 μm (Hertzberg & Blomqvist, 2003).

2.2 FÖRORENINGAR I SLÄCKVATTEN

I kontaminerat släckvatten från en brand kan ett flertal föroreningar återfinnas. Beroende på föroreningarnas egenskaper kan de vara mer eller mindre benägna till att partikelbinda. Föroreningsinnehållet i släckvattnet har tidigare undersökts och en stor mängd data har samlats in. Vid utredningar av släckvattnet har flera olika föroreningsgrupper analyserats och både organiska och oorganiska föreningar har detekterats (Noiton, m.fl., 2001; Blomqvist, m.fl., 2004; Lönnermark & Blomqvist, 2005; Lönnermark & Blomqvist, 2005). Analyserna som har genomförts har avsett totalhalter av föroreningar och inte andel partikelbundna föroreningar. Resultaten från undersökningarna har visat att vissa föroreningsgrupper går att återfinna i höga koncentrationer vid flera olika typer av bränder. Två av dessa ämnesgrupper är polycykliska aromatiska kolväten (PAH) och metaller (Tabell 1), två ämnesgrupper som är benägna att partikelbinda.

Tabell 1. Vanligt förekommande föroreningar i släckvatten inom grupperna PAH och metaller

Föreningar /Ämnen	Exempel på ämnen inom ämnesgruppen som förekommit i släckvatten i höga koncentrationer	Kommentar
Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)	Antracen, chrysen, acenaften, acenaftylen, naftalen, fluoren, fenantren, pyren	Höga halter har förekommit vid flera olika typer av bränder exempelvis industribyggnader och deponier.
Metaller	Kadmium, zink, bly, barium	Höga halter har förekommit vid flera olika typer av bränder.

För att förstå hur spridningen av PAH och metaller kan påverkas av partikelförekomst i släckvatten är det viktigt att känna till ämnens benägenhet att partikelbinda samt deras kemiska egenskaper.

2.2.1 Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är en ämnesgrupp inom organiska föreningar som bildas när organiskt material genomgår ofullständig förbränning (Sterner, 2003). I bränder med dålig ventilation och därmed begränsad syretillförsel kan stora mängder PAH bildas.

PAH är uppbyggda av minst två aromatiska kolväteeringar och deras flyktighet varierar med molekylvikten. PAH med färre än fyra ringar är flyktiga och kan därför finnas i gasfas. Större PAH har överlag låg flyktighet och återfinns därför ofta kondenserade på partiklar (Sterner, 2003). På grund av mängden varianter av PAH som finns analyseras ofta prover för endast 16 olika PAH. 7 av dessa benämns som cancerogena och 9 benämns som övriga PAH (Larsson & Lönnermark, 2002). I Tabell 2 presenteras 16 PAH, deras molekylvikt samt klassificering som Cancerogena eller Övriga. PAH med hög molekylvikt är mest benägna att partikelbinda och i tabellen framgår att det främst är dessa ämnen som anses ha cancerogena egenskaper.

I ett projekt från 2010 undersöktes fördelningen mellan föroreningar i gasfas och partikelbundna föroreningar i rökgas från brandförsök i laboratorium (Blomqvist, m.fl., 2010). Vid analys av föroreningsfördelningen återfanns störst halter av PAH i gasform.

De PAH som ansågs farligast, exempelvis benso[a]pyren och benso[b]fluoranten, tenderade dock att vara partikelbundna.

Tabell 2. 16 vanligt undersökta polycykliska aromatiska kolväten, klassificering av deras molekylvikt samt cancerogena egenskaper

Förening	Låg, Medelhög eller Hög molekylvikt	PAH cancerogena/PAH övriga
Acenaften	Låg molekylvikt	PAH övriga
Acenaftylen	Låg molekylvikt	PAH övriga
Naftalen	Låg molekylvikt	PAH övriga
Antracen	Medelhög molekylvikt	PAH övriga
Fenantren	Medelhög molekylvikt	PAH övriga
Fluoranten	Medelhög molekylvikt	PAH övriga
Fluoren	Medelhög molekylvikt	PAH övriga
Pyren	Medelhög molekylvikt	PAH övriga
Benso[a]antracen	Hög molekylvikt	PAH cancerogena
Benso[a]pyren	Hög molekylvikt	PAH cancerogena
Benso[b]fluoranten	Hög molekylvikt	PAH cancerogena
Benso[k]fluoranten	Hög molekylvikt	PAH cancerogena
Benso[ghi]perylene	Hög molekylvikt	PAH övriga
Chrysen/Trifenylene	Hög molekylvikt	PAH cancerogena
Dibenso[a,h]antracen	Hög molekylvikt	PAH cancerogena
Indeno [1,2,3-cd]pyren	Hög molekylvikt	PAH cancerogena

2.2.2 Metaller

Metaller adsorberas lätt till partiklar och kan därför återfinnas både på luftburna partiklar från bränder och bundna till partiklar i släckvatten (Larsson & Lönnermark, 2002). Många metaller kan ge toxiska effekter i höga koncentrationer, speciellt tungmetaller. Kadmium, bly och kvicksilver är några av de tungmetaller som kan orsaka störst skador i höga koncentrationer (Larsson & Lönnermark, 2002). Då kvicksilver i tidigare projekt endast återfunnits i detekterbara halter vid enstaka bränder har analys på denna metall uteslutits från det genomförda projektet. Istället har metallanalyser genomförts för arsenik (halvmetall), barium, bly, kadmium, kobolt, krom, koppar, nickel, vanadin och zink. Alla dessa metaller har i tidigare studier återfunnits i släckvatten. I flera projekt där analyser genomförts på släckvatten har höga koncentrationer av bland annat barium, bly, kadmium och zink uppmätts (Blomqvist, m.fl., 2004; Noiton, m.fl., 2001).

I en undersökning av metallkoncentration på luftburna partiklar vid brand i elektronikskrot återfanns höga koncentrationer av zink, bly, koppar, krom och nickel (Lönnermark & Blomqvist, 2005a). Liknande undersökning genomfördes vid brand i bildäck där höga halter av zink, nickel, krom, bly och barium återfanns på de luftburna partiklarna (Lönnermark & Blomqvist, 2005b).

2.2.3 Bedömningsgrunder för koncentration PAH och metaller i släckvatten

Jämförelse med riktvärden och bedömningsgrunder är viktigt för att få en uppfattning om släckvattnets effekter på miljön. Då bedömningsvärden inte finns tillgängliga för

alla föroreningar som förekommer i släckvatten kan en kombination av olika riktvärden behöva användas. I tidigare studier av föroreningsinnehåll i släckvatten har föroreningskoncentrationer jämförts med bedömningsgrunder för grundvatten och ytvatten.

I naturvårdsverkets rapport *Metodik för inventering av förorenade områden* (Naturvårdsverket, 1999) anges indelningen av tillstånd för grundvatten utifrån summa Cancerogena PAH samt summa Övriga PAH (Tabell 3). Indelningen är baserad på riktvärden från förorenade bensinstationer.

Tabell 3. Bedömning av grundvatten utifrån summa cancerogena samt summa icke cancerogena PAH (Naturvårdsverket, 1999)

Bedömningsgrunder för förorenat grundvatten: Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)				
	Mindre allvarligt	Måttligt allvarligt	Allvarligt	Mycket allvarligt
Cancerogena PAH (µg/l)	< 0,2	0,2-0,6	0,6-2	> 2
Övriga PAH (µg/l)	< 10	10-30	30-100	> 100

För bedömning av metallkoncentrationer i släckvatten har tidigare studier av släckvatten jämfört uppmätta koncentrationer med bedömningsgrunder utformade för ytvatten. Det finns då två olika bedömningsgrunder som är aktuella och bedömningsvärdena skiljer sig i vissa fall åt:

- Bedömningsgrunder baserade på kanadensiska vattenkvalitetskriterier, vilka är framtagna utifrån toxisk inverkan på akvatiska organismer (Tabell 4)
- Bedömningsgrunder för ytvatten framtagna utifrån projektet ”Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag” (Tabell 5)

Tabell 4. Bedömningsgrunder för förorenade ytvatten baserat på Kanadensiska vattenkvalitetskriterier (Naturvårdsverket, 1999)

Bedömningsgrunder för förorenat ytvatten baserat på kanadensiska vattenkvalitetskriterier: Metaller				
	Mindre allvarligt	Måttligt allvarligt	Allvarligt	Mycket allvarligt
Arsenik (µg/l)	< 50	50-150	150-500	> 500
Bly (µg/l)	< 1	1-3	3-10	> 10
Kadmium (µg/l)	< 0,01	0,01-0,03	0,03-0,1	> 0,1
Koppar (µg/l)	< 4	4-12	12-40	> 40
Nickel (µg/l)	< 150	150-450	450-1500	> 1500
Zink (µg/l)	< 30	30-90	90-300	> 300

Tabell 5. Bedömningsgrunder för förorenade ytvatten baserat på projektet Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag (Naturvårdsverket, 1999)

Bedömningsgrunder för förorenat ytvatten baserat på projektet Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag: Metaller				
	Mindre allvarligt	Måttligt allvarligt	Allvarligt	Mycket allvarligt
Arsenik (µg/l)	< 15	15-45	45-150	> 150
Bly (µg/l)	< 3	3-10	10-30	> 30
Kadmium (µg/l)	< 0,3	0,3-1	1-3	> 3
Koppar (µg/l)	< 9	9-30	30-90	> 90
Krom (µg/l)	< 15	15-45	45-150	> 150
Nickel (µg/l)	< 45	45-140	140-450	> 450
Zink (µg/l)	< 60	60-180	180-600	> 600

3 FÖRORENINGSTRANSPORT MED PARTIKLAR I MARK OCH GRUNDVATTEN

För att förstå och förutsäga föroreningsspridning från släckvatten i mark och grundvatten krävs det att partiklarnas inverkan på föroreningstransport utreds. Vid studier av föroreningstransport i den vattenmättade zonen har man tidigare använt sig av ett så kallat tvåfasset för att beskriva spridningen av föroreningar. Tvåfasset utgörs av en mobil vätskefas och en immobil fast fas. Genom att studera hur dessa två faser interagerar med varandra har spridningen av föroreningar förutspåtts. Undersökningar har dock visat att det i flera fall återfunnits föroreningar betydligt längre från föroreningsskällan än vad som kunnat förklaras med tvåfasset. En tredje fas har därför förts in i beskrivningen av föroreningstransport, *den mobila fasta fasen* (McGechan & Lewis, 2002).

Den mobila fasta fasen utgörs av partiklar som kan interagera med de båda andra faserna. I tvåfasset kan lösta reaktiva föroreningar adsorberas till den immobil fasta fasen, vilket leder till en inbromsning i spridningen av föroreningar. I trefasset kan dessa lösta reaktiva föroreningar även adsorberas till partiklar som är rörliga och på så sätt transporteras med den mobila vätskefasen utan interaktion med den immobil fasta fasen. Tidigare studier indikerar att transport med den mobila fasta fasen i vissa fall kan ske med en högre hastighet än den lösta fasens hastighet (McGechan & Lewis, 2002).

Klassificeringen av den mobila fasta fasen varierar, men vanligt är att inkludera partiklar i storlek 1 nm till 1 µm alternativt 1 nm till 10 µm (McGechan & Lewis, 2002). Partiklar i storleksordningen 1 nm till 1 µm finfördelade i ett system (vätska, gas eller fast) kallas kolloider. Kolloider har vanligtvis en stor specifik ytarea i förhållande till deras massa, vilket gör dem till intressanta föroreningstransportörer (McGechan & Lewis, 2002).

För att kolloidfrämjad transport av föroreningar ska kunna ske finns tre kriterium som måste uppfyllas (Ryan & Elimelech, 1996):

1. Det måste finnas kolloider
2. Föroreningar måste bindas till kolloiderna
3. Transport av kolloidbundna föroreningar måste ske

3.1 KRITERIUM 1: DET MÅSTE FINNAS KOLLOIDER

För att kriterium 1 ska uppfyllas krävs det att kolloider antingen frigörs inom ett system eller tillförs till ett system samt att den kolloida lösningen är stabil. En kolloid lösning sägs vara stabil så länge som de repellerande krafterna mellan kolloiderna är större än de attraherande krafterna (Domenico & Schwartz, 1998). De attraherande krafterna som verkar är van der Waals-krafter och de repulsiva krafterna är elektrostatiska krafter från det elektriska dubbelskiktet. Om de attraherande krafterna är större än de repulsiva krafterna kommer kolloiderna att börja flockulera och kan med tiden bilda aggregat. Vid aggregatbildning blir systemet ostabilt och aggregaten kan då bland annat påverkas av gravitationskrafter och sedimentera (Domenico & Schwartz, 1998). Stabiliteten i en lösning med kolloider styrs av samma mekanismer som styr interaktionen mellan partiklar och den immobil fasta fasen. Stabiliteten samt interaktionen mellan partiklar och den immobil fasta fasen förklaras med hjälp av DVLO-teorin.

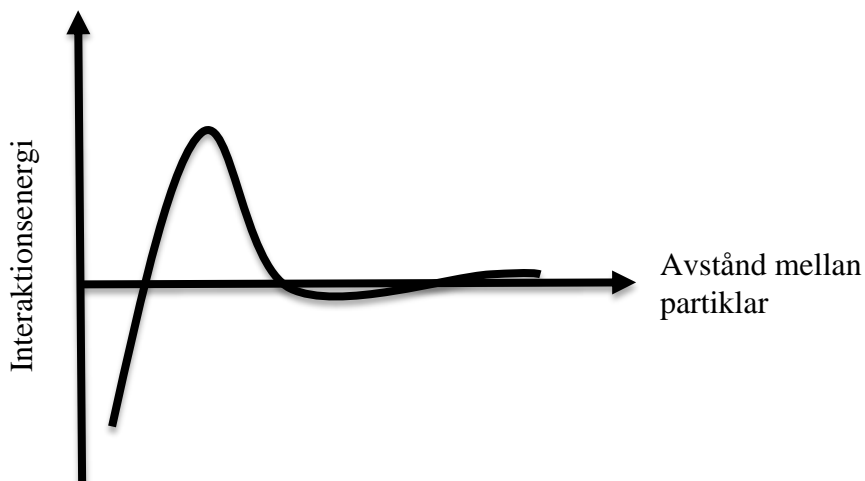
3.1.1 DVLO-teori och zetapotential

Utanför en fast laddad partikel i lösning kommer en ansamling av lösningens joner att återfinnas, det elektriska dubbelskiktet. Detta skikt består av joner med motsatt laddning mot partikelytan. Skiktet runtom partikeln består av två delar, dels ett inre lager kallat Sternlagret, dels ett yttre lager kallat diffusa lagret. I Sternlagret är jonerna hårt bundna till partikeln medan de i det diffusa lagret hålls kvar lösare (Malvern Instruments, u.å). Inom det diffusa lagret finns två delar som särskiljs av en gräns, ett så kallat skjuvplan. Inom denna gräns beter sig jonerna och partikeln som en enhet, där jonerna följer partikeln i dess rörelse. Utanför gränsen är de elektrostatiske krafterna för svaga för att jonerna ska följa partikeln när den rör sig. Detta innebär att när partikeln är i rörelse kommer en potentialskillnad mellan vätskan den befinner sig i och skjuvplanet att uppstå, kallad zetapotential (Malvern Instruments, u.å).

Zetapotential kan användas som indikator på stabiliteten hos ett system, eftersom den repellerande kraftens storlek är beroende av zetapotentialen. Om absolutbeloppet av zetapotentialen är stort för alla partiklar i en kolloidlösning indikerar det att repulsionskrafterna mellan två lika laddade partiklar är starka. I motsats kommer små repellerande krafter att verka om absolutbeloppet för zetapotentialen är litet (Malvern Instruments, u.å.).

Stabiliteten i en kolloidlösning förklaras av DVLO-teorin (döpt efter skaparna Derjaguin, Verwy, Landau och Overbeek) som beskriver hur partikelstabiliteten i en lösning beror på partiklarnas totala interaktionsenergi. Den totala interaktionsenergin beräknas som summan repellerande energi och attraherande energi. Detta samband gäller för interaktionen mellan två partiklar i lösning men även mellan en partikel och den immobil fasta fasen (Bin, m.fl., 2011).

Interaktionsenergin mellan två partiklar är beroende av avståndet mellan de två partikelytorna. För att partiklar ska aggregera krävs att tillräckligt mycket energi skapas när partiklarna kolliderar för att övervinna den repellerande elektrostatiske energin som uppstår när de elektriska dubbelskikten överlappar varandra. Det finns två energiminima där partiklarna antingen kan aggregera eller frisättas, primära och sekundära energiminima. Mellan dessa finns ett primärt energimaximum (Figur 1). Storleken på minimum och maximum påverkas av lösningens kemi. För att två partiklar ska aggregera krävs att de krockar med tillräckligt stor energi för att överkomma energimaximum. De två partiklarna kan då komma nära nog för att binda in vid det primära energiminimumet. Även vid det sekundära minimumet kan partiklar aggregera men dessa bindningar är dock betydligt svagare och partiklarna frigörs därför lättare igen (Bin, m.fl., 2011). I marksystemet finns ett antal mekanismer som ger upphov till att partiklar kommer i kontakt med den immobil fasta fasen. De viktigaste är tröghetskrafter, uppfångning, sedimentation, elektrostatiske krafter, Brownsk diffusion och silning (Bin, m.fl., 2011). Dessa mekanismer diskuteras närmare i Kapitel 3.3.



Figur 1. Schematisk bild av interaktionsenergis beroende av avståndet mellan två partiklar

Den totala interaktionsenergin beräknas som summan av den repellerande och attraherande energin. Att beräkna den repellerande och attraherande energin är möjligt om egenskaper hos partiklarna som interagerar (eller partiklar och den immobila fasta fasen) är kända liksom egenskaper hos den lösning som de befinner sig i. Ekvationerna varierar beroende på vilken form partiklarna har och är därför beroende på vilken typ av partikel som studeras. Vid studie av exempelvis interaktionen mellan kiselsand och en sfärformad partikel kan ekvationen för sfär- och skivgeometri användas (Sharma, m.fl., 2008). Den repellerande energin, på grund av elektrostatiska krafter, beräknas då enligt ekvation (1)

$$\Delta G_R = 64\pi\epsilon R \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 \Gamma_1 \Gamma_2 \exp(-\kappa h) \quad (1)$$

där ΔG_R är den elektrostatiska interaktionsenergin och ϵ är lösningens dielektriska permittivitet (lösningens förmåga att påverka ett elektriskt fält). R är partikelradien, k är Boltsmanns konstant, T är den absoluta temperaturen, z är antalet valenselektroner och e är elektronladdning. h är avståndet mellan den sfärformade partikeln och kiselsanden och κ är inversen av Debye-Huckel längden (mått på hur långt partikelns elektriska krafter verkar). Debye-Huckel längden, κ , beräknas enligt ekvation (2)

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum n_j z_j^2}{\epsilon kT}} \quad (2)$$

där n_j är antalet joner i lösningen z_j är jonernas valensnummer. Γ_i definieras enligt ekvation (3)

$$\Gamma_i = \tanh h \left(\frac{ze\Psi_{0,i}}{4kT}\right) \quad (3)$$

där $\Psi_{0,i}$ är ytpotentialen (ofta i form av zetapotential). Den attraherande energin, på grund av van der Waals krafter, beräknas enligt ekvation (4)

$$\Delta G_A = -\frac{AR}{6h} \left[1 - \frac{5,32h}{\lambda_0} \ln \left(1 + \frac{\lambda_0}{5,32h}\right)\right] \quad (4)$$

där ΔG_A är interaktionsenergin på grund av van der Waals krafter. A är Hamakers konstant vilket är en funktion av krafterna mellan två kroppar (i det här fallet en sfär och en skiva) och λ_0 är en karakteristisk våglängd som ofta antas vara 100 nm (Gregory, 1981). ΔG_R och ΔG_A summeras sedan för att erhålla den totala interaktionsenergin mellan den sfärformade partikeln och kiselsanden.

Som tidigare nämnts är energiminimum och maximum för partikelinteraktion beroende av lösningens kemiska egenskaper. Jonstyrka och pH i lösningen är faktorer som påverkar de repellerande krafterna och därmed systemets stabilitet. Detta innebär att jonstyrka och pH även påverkar interaktionen mellan en partikel och den immobiliserade fasta fasen.

Zetapotentialens pH-beroende

Ytladdningen hos en partikel är pH-beroende vilket innebär att zetapotentialen är pH-beroende. En partikel som har reaktiva syra- eller basytgrupper, exempelvis karboxylgrupper (COOH) eller hydroxylgrupper (OH) kommer att ha en stark pH-beroende laddning. Om en karboxylgrupp dissocierar ($\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$) kommer partikelytan att bli negativt laddad. I likhet kommer en basytgrupp att kunna ge upphov till en positiv ytladdning (Malvern Instruments, u.å.). Genom att variera pH i en lösning med kolloider kommer ytladdningen hos partiklarna att variera enligt syrabasjämvikt där:

- en partikel med negativ ytladdning kommer att få ännu mer negativ laddning om pH höjs och en mindre negativ laddning om pH sänks.
- en partikel med positiv ytladdning kommer att få ännu mer positiv laddning om pH sänks och en mindre positiv laddning om pH höjs.

Vid ett visst pH-värde kommer ytladdningen att vara noll för en partikel. Detsamma gäller då zeta-potentialen. Det pH-värde som ger upphov till en zetapotential på noll kallas isoelektriska punkten. Vid pH-värdet för den isoelektriska punkten kommer partiklarna inte att kunna motstå aggregering, det vill säga inga repellerande krafter verkar (Malvern Instruments, u.å.).

Jonernas påverkan på zetapotentialen

Vilken typ av joner som finns i en lösning med kolloider kommer att påverka tjockleken på kolloidernas elektriska dubbelskikt och på så sätt den repellerande kraften. En flervärd jon, kommer på grund den högre laddning, att attraheras hårdare till en laddad partikelyta. Detta innebär att tjockleken på det elektriska dubbelskiktet blir mindre, vilket gör att partiklarna kan komma närmare varandra och lättare binda samman (Eriksson, m.fl., 2011).

Även koncentrationen av joner i en lösning med kolloider påverkar zetapotentialen. Vid en höjd koncentration av joner i lösning kommer det elektriska dubbelskiktet hos kolloiderna att minska i tjocklek (Malvern Instruments, u.å.). En del av det vatten som finns i elektriska dubbelskiktet kommer att transporteras ut i vätskan för att späda den höjda koncentrationen av joner, vilket resulterar i att det elektriska dubbelskiktet krymper. Precis som i fallet med flervärda joner kommer då partiklarna lättare att aggregera. Jonernas koncentration kan avläsas med hjälp av konduktivitet, vilket är ett mått på halten lösta joner i vattnet (Eriksson, m.fl., 2011)

3.2 KRITERIUM 2: FÖRORENINGAR MÅSTE BINDAS TILL KOLLOIDER

Förorenande kolloider kan antingen uppträda som äkta kolloider eller pseudokolloider (McGechan & Lewis, 2002). För äkta kolloider uppfylls kriterium 2 automatiskt då dessa kolloider verkar förorenande i sig. För pseudokolloider krävs det att kolloiderna binder till sig föroreningar för att kriterium 2 ska uppfyllas.

Kolloider har en stor yta i förhållande till deras volym vilket gör dem till bra adsorbenter av föroreningar. Föroreningar med låg löslighet kan därför adsorberas i hög koncentration på ytan av en kolloidal partikel. Föroreningar binder till partiklarna med hjälp av adsorptionsmekanismer som jonbyte och ytcomplexbindning. Vid jonbyte attraheras en jon med motsatt laddning till en partikelyta av elektrostatiska krafter. De elektrostatiska krafterna är inte starka nog för att avhydratisera jonen och jonen behåller sitt omgivande skal av vattenmolekyler. Detta gör att den inte kommer nära partikeln utan finns adsorberad utanför Sternskiktet, i det diffusa lagret. På grund av den svaga bindningen kan denna typ av jon relativt lätt bytas mot en annan jon, så kallat jonbyte. Vid ytcomplexbindning bildar joner komplex med ytgrupper som finns på partikelytorna. Denna typ av adsorption är betydligt starkare än jonbyte (Gustafsson, m.fl., 2008).

Hur föroreningarna binds till kolloiderna är viktigt att veta för att kunna förutsäga hur föroreningarna kommer att transporteras. Bindningsstyrkan mellan kolloidpartikel och förorening kommer att avgöra hur länge föroreningen förblir partikelbunden. Enligt jämviktsprincipen kommer jonerna alltid att sträva efter jämvikt mellan adsorberad förorening och löst förorening, vilket innebär att när koncentrationen av lösta föroreningar minskar kommer föroreningen att frigöras från partikeln. Denna jämvikt är beroende av styrkan mellan partikel och förorening, ju starkare bindningen är desto längre tid tar det innan jämvikt infinner sig (Ryan & Elimelech, 1996).

3.3 KRITERIUM 3: TRANSPORT AV KOLLOIDEBUNDNA FÖRORENINGAR MÅSTE SKE

Det finns ett antal faktorer som påverkar hur partiklar i grundvatten transporteras. Fyra olika mekanismer kan identifieras som viktiga när man betraktar partikeltransport i vattenmättade porösa medier (Berkowitz, m.fl., 2008):

- Advektion
- Dispersion
- Silning
- Fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner

För att förstå med vilken hastighet och hur långt en partikel kommer att transporteras måste dessa fyra mekanismer beaktas. De två första mekanismerna styr grundvattnets hastighet som på så sätt styr spridningen av partiklar. De två senare mekanismerna skapar en retention eller immobilisering av partiklar på grund av interaktioner med den immobiliserade fasta fasen. I den här studien har framför allt de två senare mekanismernas påverkan på släckvattenpartiklars transport i mark och grundvatten undersökts.

3.3.1 Advektion

När grundvatten flödar genom mark förs massa i form av joner, molekyler och partiklar med vattnet. Transporten som sker med grundvattnet, i dess riktning och med dess

medelhastighet, kallas advektion. Advektion är den transport av massa som sker endast på grund av vattnets flöde (Berkowitz, m.fl., 2008).

3.3.2 Dispersion

En viktig faktor för spridningen av partiklar i mark- och grundvatten är hydrodynamisk dispersion, även kallat mekanisk dispersion. Hydrodynamisk dispersion uppkommer då vatten strömmar med varierande hastighet genom markens porsystem. Beroende på porernas storlek kommer vattnets hastighet variera, där makroporer resulterar i högre hastigheter än mikroporer. I porernas centrum flödar vattnet snabbare än längs med porväggarna, vilket också ger upphov till hastighetsvariationer (Messing, 2010).

Kolloider tenderar att transporteras i stora porer och dessutom i mitten av porerna, vilket gör att de kan få en snabb spridning i marken. Deras benägenhet att transporteras i stora porer beror på att deras storlek utesluter dem från de mindre porerna, så kallad storleksexkluderingsseffekt (Rumynin, 2011).

3.3.3 Silning

Med silning menas att porerna i marken är för små för att partiklarna ska kunna transporteras via dem, det vill säga att pordiametern är mindre än partikeldiametern. Silning kan utgöra en viktig faktor för immobiliseringen av partiklar. Dess inverkan på transporten är beroende av markmediets porstorlek och de transporterade partiklarnas diameter. I många marktyper är kolloider för små för att påverkas väsentligt av denna mekanism. Dock kan det vara viktigt att beakta silning om partiklarna är stora eller pordiametern i marken väldigt liten (Domenico & Schwartz, 1998).

3.3.4 Fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner

Fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner uppstår när partiklar på olika sätt interagerar med den immobiliserade fasta fasen och retarderas eller permanent binds fast på grund av elektrostatiske krafter (Kapitel 3.1) (Berkowitz, m.fl., 2008). För att partiklarna ska kunna bindas in krävs det att avståndet mellan mobila partiklar och den immobiliserade fasta fasen blir så pass litet att de attraherande krafterna kan verka. Avståndet mellan partiklar och den immobiliserade fasta fasen påverkas av ett antal olika mekanismer. Inom den klassiska partikelfiltreringsteorin finns tre huvudmekanismer (McGechan & Lewis, 2002):

- Brownsk diffusion
- Sedimentation
- Uppfångning

De två första mekanismerna leder till att partiklarna inte längre följer vattnets strömningslinjer och avståndet mellan partiklar och markmediet minskar. Teorin för själva inbindningen till den immobiliserade fasta fasen har tidigare förklarats i Kapitel 3.1 och kommer därför inte diskuteras närmare i detta kapitel. I detta kapitel diskuteras endast de mekanismer som ger upphov till fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner.

Brownsk diffusion

I vatten är kolloider i ständig rörelse. Rörelsen uppkommer ifrån krockar med vattenmolekyler som vibrerar. Rörelsen kallas Brownsk rörelse och innebär att partiklar i vätska kommer att ha en ständig, oregelbunden rörelse där partiklarna rör sig snabbare ju mindre de är. Rörelsen är ständigt pågående så länge partiklarna är suspenderade. Effekten av Brownsk rörelse blir en koncentrationsutjämning där molekyler diffunderar

från områden med hög koncentration till områden med låg koncentration (Berkowitz, m.fl., 2008). Detta kallas Brownsk diffusion eller molekylär diffusion. Diffusionen är beroende av bland annat temperaturförändringar i vätskan. En temperaturförändring i vätskan kommer att påverka vätskans viskositet och på så sätt partiklarnas rörelse (Mazo, 2002).

Brownsk diffusion ger upphov till krockar mellan partiklar eller mellan partiklar och den immobiliserade fasta fasen. Detta är en av de mekanismer som bidrar till att avståndet minskar och att partiklar retarderas eller immobiliseras.

Sedimentation

Gravitationskraft som verkar på partiklar kan ge upphov till sedimentation och att partiklarna inte längre följer vattnets strömningslinjer utan avböjer. Detta kan leda till kontakt med den immobiliserade fasta fasen. Hur stor sedimentationsfaktorn är i en lösning med partiklar beror på lösningens densitet, partiklarnas densitet samt partiklarnas diameter, egenskaper som är avgörande för partiklarnas fallhastighet i en lösning. För små partiklar, som kolloider, är fallhastigheten oftast låg på grund av liten partikeldiameter och partikeldensitet vilket gör att sedimentation ofta är försumbar (McGechan & Lewis, 2002).

Uppfångning

Uppfångning är när en partikel som följer vattnets strömningslinjer kommer närmare än 1 partikelradie till den immobiliserade fasta fasen (McGechan & Lewis, 2002). Avståndet kommer då vara så pass litet att partikeln kan påverkas av elektrostatiska krafter och kunna binda in till den immobiliserade fasta fasen.

4 METOD OCH GENOMFÖRANDE

För att förstå hur brandgenererade partiklar i släckvatten kan påverka förorenings-spridningen i mark och grundvatten är det viktigt att fastställa partiklarnas egenskaper. Partiklarnas fysiska och kemiska egenskaper, såsom storlek och ytladdning, kommer att påverka partikeltransporten och på så vis spridningen av partikelbundna föroreningar. Om ett släckvatten innehåller stora volymer av små partiklar kommer exempelvis silning att bli mindre viktigt för partiklarnas spridning i mark än om släckvattnet främst innehåller stora partiklar. Istället kan fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner vara viktigare att beakta, där partiklarnas ytladdning inverkar. Då partiklarnas transportbenägenhet är beroende av partiklarnas egenskaper kommer även förorenings-spridningen vara beroende av partikelegenskaperna. Om föroreningarna exempelvis tenderar att adsorberas av partiklar som fasthålls i marken begränsas förorenings-spridningen.

För att öka förståelsen för brandgenererade partiklar i släckvatten samt deras påverkan på spridningen av PAH och metaller genomfördes en fallstudie där släckvatten från en enskild brand undersöktes. Detta kan ses som ett första steg för att förstå hur släckvattenpartiklar påverkar förorenings-spridning. Det ger även information om vilka egenskaper som kan vara relevanta att undersöka i framtida studier för en mer generell förståelse av släckvattenpartiklars påverkan på förorenings-spridning.

Analysen samt experiment genomfördes med det insamlade släckvattnet. Släckvattenpartiklarnas storleksfördelning och zetapotential undersöktes, egenskaper som utifrån tidigare presenterad litteratur identifierats som viktiga för föroreningstransport med partiklar. Därefter undersöktes koncentrationen PAH och metaller i släckvattnet. Utifrån dessa analyser undersöktes hur koncentrationen PAH och metaller varierade med partikelstorlek. Samtliga analyser var till för att öka förståelsen för vilka transportmekanismer som kunde tänkas påverka förorenings-spridningen med partiklar.

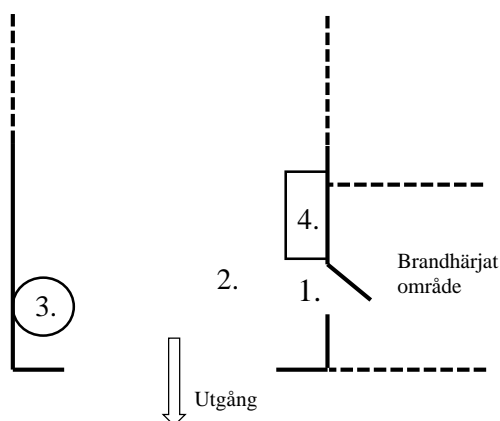
Efter analyserna genomfördes transportexperiment i form av en kolonnuppställning där släckvattenpartiklarnas transportbenägenhet undersöktes under givna förhållanden. Transportexperimenten genomfördes med de partiklar som tidigare undersökts för att utreda hur de kända partikelegenskaperna påverkade transportbenägenheten.

4.1 PLATS- OCH PROVTAGNINGSBESKRIVNING AV SLÄCKVATTEN

Under hösten 2013 inträffade en brand i en butiks- och lagerlokal för kakel och diverse verktyg i Uppsala. Den del av byggnaden som var mest utsatt av branden utgjordes av en butiksdel där verktyg i plastförpackningar förvarades och av ett personalrum med kök och trä möbler. Vid släckning av branden användes uppskattningsvis cirka 50 m³ släckvatten och inga tillsatser användes i vattnet (Carlsson, muntlig källa 2013). Källor på plats upplevde att mycket skum bildades i det avrinnande vattnet vid kontakt med materialet på plats. Markytan i och omkring byggnaden utgjordes främst av hårdgjorda ytor vilket resulterade i att släckvatten som ej avdunstade i branden till viss del blev kvar på platsen.

Brandplatsen besöktes för provtagning cirka en vecka efter branden. Vatten från brandplatsen samlades in vid 4 olika punkter i lokalen i närheten av de mest brandutsatta delarna (Figur 2 och Tabell 6). Provplats 1 var i dörröppningen till den

lokal där branden skett. Provplats 2 var på golvet utanför lokalen som brandhärjats. Provplats 3 var från en hink med uppsamlat vatten som stod i närheten av provplats 2. Provplats 4 var belägen i närheten av provplats 2, intill en vägg där cement i pulverform fanns lagrat. Samtliga provpunkter var under tak och på hårdgjord yta. Proverna förvarades efter provtagning i glas- och plastflaskor fram tills det att analyser genomfördes.



Figur 2. Skiss över provtagningsplats för släckvattenprover 1, 2, 3 och 4.

Tabell 6. Beskrivning av släckvattenprover från brand i lager- och butikslokal under hösten 2013

Provplats	Provid.	Beskrivning
1	1	Vätska provtagen vid dörr in till brandpåverkad lokal
2	2	Vätska provtagen på golvet utanför brandpåverkad lokal
3	3	Vätska provtagen från hink placerad utanför brandpåverkad lokal.
4	4	Vätska provtagen vid vägg belägen i närheten av ingång till brandpåverkad lokal.

4.2 MÄTNING AV PARTIKELSTORLEKSFÖRDELNING

Storleken på partiklar i släckvatten kan bland annat påverka deras benägenhet att transporteras genom marken. För att undersöka storleken på partiklar genomfördes mätningar av partikelstorleksfördelningen i släckvattenproverna.

4.2.1 Experimentell teori

Partiklar är inte perfekt sfäriska och för att uppskatta deras storlek måste approximationer om deras form göras. Ofta görs detta med hjälp av en tänkt sfär, så kallad ekvivalenssfär. Ekvivalenssfären uppskattas utifrån en bestämd egenskap hos partikeln exempelvis dess yta, volym eller massa. Den uppskattade diametern blir då den diameter som en ekvivalenssfär skulle ha med samma bestämda egenskap som partikeln har (Malvern Instruments, 2012) (Rawle, u.å.). Vilken form en partikel approximeras som kan påverka mätresultaten. Exempelvis kan en partikel som är cylindriskt formad få en missvisande beräknad medeldiameter om denna approximeras som en sfär.

För att förstå vilken storlek partiklar har i en lösning är det viktigt att studera storleksfördelningen och inte bara medel- eller medianvärdet. Exempelvis kan en lösning med övervägande andel små partiklar men med några få stora partiklar få ett missvisande storleksmedelvärde. Ett tydligt sätt att representera storleksfördelningen hos en icke normalfördelad fördelning är med percentiler, där de vanligaste är 10-, 50- och 90-percentiler (Malvern Instruments, 2012). Percentilerna är oftast volymbaserade vid partikelstorleksfördelningar och representerar diameter hos partiklarna där 10, 50 respektive 90 % av partikelvolymen befinner sig under denna diameter.

Det finns flera olika metoder för att mäta partikelstorleksfördelning i en vätska. En av dessa är laserdifraktionsanalys, som bygger på att intensiteten och vinkeln med vilken en partikel reflekterar ljus beror på dess storlek. Vinkeln som ljuset reflekteras med blir större ju mindre partikeln är. Genom att belysa partiklar med laser och sedan fånga upp reflektionen med detektorer kan partikelns storlek beräknas. Vid denna typ av mätteknik erhålls en volymbaserad partikelstorleksfördelning. En annan mätmetod är dynamisk ljusspridning (DLS) där partiklarnas ständiga rörelse på grund av Brownsk rörelse utnyttjas. När en laserstråle träffar en partikel i rörelse kommer strålens intensitet att ändras. Laserstrålen fångas sedan upp av en detektor och förändringen i intensiteten mäts. Utifrån detta kan partikelns storlek beräknas. Vilken mätmetod som lämpar sig att utnyttja beror på partikelstorleken samt storleksfördelningen i ett prov (Malvern Instruments, 2012).

4.2.2 Experimentellt genomförande

För att kunna genomföra partikelstorleksanalyser på släckvattnet krävdes en första filtrering av släckvattenproverna för att utesluta stora partiklar. Ett nylonfilter med porstorlek på 25 μm valdes för filtrering. För att filtrera vattnet valdes tryckfiltrering där ett vakuumtryck drev vattenproverna genom filtret. Samtliga prover skakades noga innan filtrering. Vid filtreringen observerades skumbildning från samtliga prover, speciellt för prov 4 (Figur 3).



Figur 3. Till vänster: Filtrering av prov 4 vilket gav upphov till kraftig skumning. Till höger: De fyra filtrerade vattenproverna à 100 ml.

För mätning av partikelstorleksfördelning i prov 1, 2 och 3 användes laserdifraktionsanalys (Mastersizer 3000, Malvern Instruments). Instrumentet som användes kunde mäta upp partiklar i storlekintervallet 0,01-3500 μm . Då kännedom om vad partiklarna bestod av saknades antogs partiklarna vara opaka enligt Fraunhofers approximation, det vill säga ogenomträngliga för ljus. Detta innebär att en partikel endast kan absorbera, reflektera eller sprida ljus. Fraunhofers approximation är mest lämpligt för större partiklar i storleksordning $\geq 20 \mu\text{m}$. I tidigare undersökningar har

approximationen visat att volymen små partiklar i vissa fall kan bli överrepresenterad (Horiba, u.å.). Partiklarnas form antogs vara sfärisk.

Vid mätningar med laserdiffraktionsanalys observerades aggregering i prov 1. Provet behandlades därför med ultraljud i 2 minuter i ett försök att frisätta partiklarna. Efter detta analyserades partikelstorleksfördelningen i provet på nytt.

För prov 4 var de flesta partiklar för små för att uppmätas med laserdiffraktionsanalys och provet innehöll dessutom ett fåtal stora partiklar som störde mätningen. Partikelstorleksfördelningen mättes därför med DLS (Zetasizer Nano, Malvern Instruments) där mätintervallet för partikelstorlek var 0,3 nm till 10 µm. Denna mätning blev dock inte tillförlitlig då stora partiklar störde mätmetoden.

4.3 MÄTNING AV pH, KONDUKTIVITET OCH ZETAPOTENTIAL

För att förstå hur släckvattenpartiklar kan tänkas interagera med varandra samt med den immobiliserade fasta fasen krävs kunskap om släckvattenpartiklarnas ytladdning. Deras ytladdning påverkar aggregeringen mellan partiklarna samt deras interaktion med marken. Ytladdning kan vara svårt att mäta och ersätts ofta därför av mätning av zetapotential. Då ytladdningen är beroende av zetapotentialen ger denna mätning information om partiklarnas laddning.

4.3.1 Experimentell teori

Zetapotentialen är starkt beroende av pH och konduktivitet och varierar med pH- och konduktivitetsförhållandena i en lösning. Detta innebär att vid mätningar av zetapotentialen måste dessa två faktorer vara kända.

För att mäta zetapotentialen hos partiklar i en vätska kan tekniken elektrofores utnyttjas. Elektrofores bygger på att när en spänning tillförs två elektroder i en lösning med laddade partiklar kommer de laddade partiklarna att röra sig till den motsatta polen. Partiklarnas hastighet när de rör sig till polerna kan mätas på olika sätt. Ett av sätten är med laser doppler elektrofores. Denna mätmetod utnyttjar dopplereffekten, det vill säga att när ett objekt rör sig mot/ifrån en vågkälla ökar/minskar vågornas frekvens. Genom att mäta frekvensskillnaden på utgående respektive ingående frekvens kan deras zetapotential beräknas (Malvern Instruments, u.å.).

4.3.2 Experimentellt genomförande

Utrustningen som användes för mätningar av zetapotentialen bygger på att partiklarna inte sedimenterar utan hålls flytande av brownsk rörelse. Proverna som användes för mätning av pH, konduktivitet och zetapotential filtrerades därför med ett 25 µm nylonfilter. pH och konduktivitet uppmättes i samtliga prov.

Zetapotentialen mättes i prov 1, 2, 3 och 4 med hjälp av laser doppler elektrofores (Zetasizer Nano, Malvern Instruments). Instrumenteringen som användes kunde uppmäta zetapotentialen för partiklar i storleksintervallet 3,8 nm till 100 µm. För varje prov genomfördes 20 mätningar och medelvärdet för zetapotentialen från dessa mätningar erhöles.

4.4 FÖRORENINGSINNEHÅLL

För att förorenings-spridning från släckvatten ska vara beroende av släckvattenpartiklar krävs det att föroreningar existerar samt att dessa partikelbinds. Vilken partikelstorlek som föroreningarna binds till är även viktigt då olika partikelstorlekar påverkas av olika transportmekanismer. Är föroreningarna främst bundna till stora partiklar kan detta leda till att förorenings-spridningen med partiklar begränsas av exempelvis silning.

4.4.1 Experimentell teori

Analys av föroreningskoncentrationer i partikulära lösningar kan genomföras på flera olika sätt. I denna studie har totalkoncentrationer av PAH och metaller analyserats. Analyserna utfördes av ett externt laboratorium (ALcontrol Laboratories).

GC/MS (gaskromatografi/massspektroskopi) användes för analys av PAH och för analys av metaller användes ICP/MS (Induktivt kopplad plasma med masspektroskopi) med syrauppslutning enligt ISO 17294.

Gaskromatografi i kombination med masspektroskopi innebär att man med kromatografisk metod delar upp provet för att sedan mäta de olika fraktionerna med spektroskopi. Gaskromatografen förgasar komponenterna i ett prov som sedan separeras i fraktioner när gasen passerar en kolonn. Dessa fraktioner utsätts sedan för en elektronström i masspektrometern, som joniserar och splittrar de gasformiga fragmenten. Fragmentens massa och laddning används sedan för att bestämma molekylerna (Simonsen, 2005).

Induktivt kopplad plasma med masspektroskopi är en metod som bygger på att grundämnen överförs till jonform med hjälp av plasma och jonernas massa och laddning utnyttjas sedan för att bestämma ämne (ALS Life Sciences, u.å.). Att metoden kombineras med syrauppslutning innebär att ett prov syrabehandlas innan mätning. Detta frigör partikelbundna metaller så att totalhalten metaller kan uppmätas.

4.4.2 Experimentellt genomförande

På samtliga prover, undantaget prov 3, genomfördes en föroreningsanalys på ofiltrerade prover. I analyserna som genomfördes mättes dels koncentrationerna av 16 PAH och dels koncentrationerna av 10 metaller.

Utifrån analysresultaten från ofiltrerade prov 1, 2 och 4 samt tillgängliga provvolymerna valdes prov 1 och 2 ut för fortsatta analyser. Prov 1 innehöll störst koncentrationer av PAH och användes därför för vidare koncentrationsanalyser av PAH. Då prov 1 hade en begränsad vattenvolym användes prov 2 för fortsatta metallanalyser.

För att få en uppfattning om vilka partikelstorlekar som PAH och metallerna kunde återfinnas bundna till, filterades de två proverna med ett 11 µm filter. Storleken på filter valdes utifrån definitionen på kolloider, som kan ses som viktiga för att förstå föroreningstransport med partiklar. Innan filtrering av prov 1 och 2 ultraljudbehandlades proverna i 15 minuter vardera för att minska aggregering som hade skett under förvaring av proverna. På grund av porstorleken hos filtret satte filtret snabbt igen och för att undvika att partiklar under 11 µm fastnade i filtret användes nya filter efter varje 50 ml provlösning. Släckvattnet som filterats analyserades därefter.

De partiklar över 11 µm som filtrerats ut användes sedan för att skapa en ny provlösning. Detta gjordes för att undersöka koncentrationen PAH och metaller på de större partiklarna. Filtren med partiklar som filtrerats ut ultraljudbehandlades tillsammans med ca 75 ml avjoniserat vatten för att frisätta partiklarna i vattnet. Vätskan återfördes till en flaska där lösningen späddes med motsvarande mängd vatten som de hade filtrerats ut ur, för att motsvara ursprungskoncentrationen av de större partiklarna i släckvatten. Proverna analyserades sedan (Tabell 7).

Tabell 7. Genomförda metall- och PAH analyser på prov 1, 2, 3 och 4

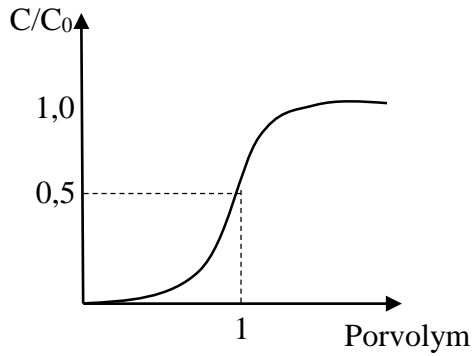
Analys	Prov 1	Prov 2	Prov 3	Prov 4
<i>PAH:</i>				
Ofiltrerat prov	x	x		x
Filtrerat prov ≤ 11 µm	x			
Filtrerat prov > 11 µm	x			
<i>Metaller:</i>				
Ofiltrerat prov	x	x		x
Filtrerat prov ≤ 11 µm		x		
Filtrerat prov > 11 µm		x		

4.5 KOLONNFÖRSÖK

Med bakgrund av de tidigare undersökningarna rörande storleksfördelning, zetapotential och föroreningsinnehåll genomfördes kolonnförsök för att undersöka släckvattenpartiklarnas transportbenägenhet i kontrollerad miljö. Försöken genomfördes under vattenmättade förhållanden i en kolonn packad med kiselsand. För att minimera inverkan från orenheter i sanden syratvättades denna före användning. Innan kolonnförsök med släckvatten genomfördes, användes ett spårämnen för att kontrollera den experimentella uppställningen. Därefter genomfördes kolonnförsök med släckvatten innehållande två olika storleksintervall av partiklar.

4.5.1 Experimentell teori

Kolonnförsök kan utnyttjas för att undersöka en lösnings transportbenägenhet i ett bestämt medium. Lösningen kan undersökas under en rad olika förhållanden där pH, lösningens flöde och medium i kolonnen är några av de många parametrar som kan varieras. Vid kolonnförsök transporteras lösningen via ett medium och skillnaden mellan initialkoncentrationen (C_0) och den utkommande koncentrationen (C) mäts. Vad som då erhålls är koncentration som en funktion av tiden. Ofta presenteras detta i en dimensionslös genombrottskurva (Figur 4). C/C_0 är kvoten mellan uppmätt koncentration och initialkoncentration och porvolym är ett mått på hur många gånger porerna har vätskefyllts. I ett homogent system med konstant flöde, där endast dispersion verkar, skulle en genombrottskurva anta en s-form. Vid 1 porvolym är då förhållandet mellan koncentrationen och initialkoncentrationen 0,5 (detta gäller när endast dispersion verkar) (Domenico & Schwartz, 1998).



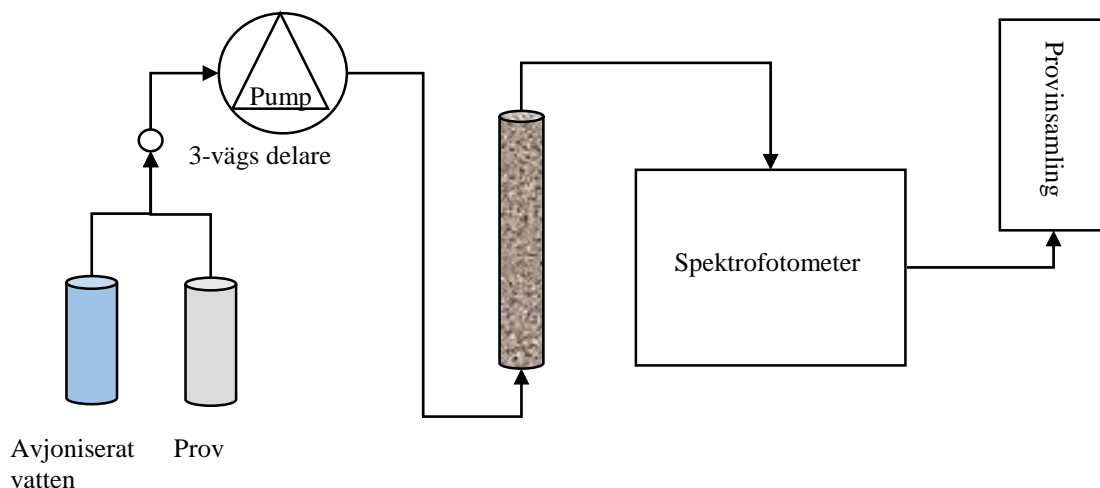
Figur 4. Genombrottskurva i ett homogent system som endast påverkas av dispersion.

4.5.2 Experimentellt genomförande

För att undersöka partiklarnas benägenhet att transporteras genom mark vid vattenmättade förhållanden genomfördes transportförsök i kolonn. Mediet som användes var kiselsand. Försöken genomfördes med konstant flöde. På grund av små provvolymerna från övriga provplatser genomfördes transportförsök endast med släckvatten provtaget vid provplats 2. Absorbans användes som mått på lösningens partikelkoncentration då lösningens ursprungskoncentration av partiklar var okänd.

Experimentuppställning

Kolonnförsök genomfördes med hjälp av en plexiglaskolonn som var 15 cm lång och hade en diameter på 2,5 cm. Försökuppställningen bestod av en flaska med avjoniserat vatten samt en flaska med provlösning där en 3-vägsdelare reglerade från vilken flaska vätska skulle pumpas (Figur 5). Från flaskorna leddes sedan önskad vätska, via en pump, till kolonnen. Vätskan pumpades från den sandfyllda kolonnens botten till toppen där det leddes vidare till en spektrofotometer (DR 5000, Hach Lange AB). I spektrofotometern mättes den inkommande vätskans absorbans. Vätskan leddes sedan vidare till en provinsamlare (CF-2, Spectrum Labs) där provet sparades.



Figur 5. Experimentell uppställning för kolonnförsök.

Förberedelse av kiselsand inför kolonnförsök

För kolonnförsöken valdes kiselsand med kornstorlek 250-400 μm som den immobila fasta fasen. Sanden filterades först för att fastställa storleksintervallet och tvättades sedan med syra för att försäkra att inga orenheter förekom (Huang & Weber, 2004).

Tvättningsproceduren bestod av att 2 kg sand noga omblandades med 16 ml 37 % saltsyra och 2 liter vatten. Blandningen fick stå i 30 minuter och sanden sköljdes sedan upprepade gånger i avjoniserat vatten. Efter det tillsattes 80 ml väteperoxid (30%) samt 1,4 liter vatten till sanden och väteperoxidlösningen fick verka i 1 timme. Var tionde minut skakades blandningen. Efter 1 timme sköljdes sanden noga med avjoniserat vatten upprepade gånger. Sanden överfördes sedan till ugnssäkra behållare och placerades i ugn 24 timmar vid 105 °C. Vid packning av kolonnen användes våtpackningsmetod, där sanden i omgångar fördes ner i kolonnen samtidigt som den vattenfylldes. Kolonnen fylldes först med ca 3 cm vatten nedifrån varpå ca 1,5 cm sand tillfördes. Sanden knackades sedan på plats med lätta slag på utsidan av kolonnen. Proceduren upprepades tills hela kolonnen var sand- och vattenfylld. Ompackning av kolonnen med ny sand genomfördes inför varje nytt kolonnförsök.

Vätskans flöde i kolonn

Vätskans flöde valdes utifrån tre utgångspunkter:

- Minimum 4 porvolym prov skulle passera kolonnen per körning
- Experimenttiden för en körning fick ej överstiga 1 dag
- Minimum 2 porvolym avjoniserat vatten skulle passera kolonnen per körning

För att bestämma flödet krävdes det att provolymer hos kiselsanden packad i kolonnen var känd. Porvolym definieras enligt ekvation (5)

$$V_p = V\eta \quad (5)$$

där V_p är porvolym (cm^3), V volymen av kolonnen (cm^3) och η porositet. För att erhålla porositeten beräknades skrymdensiteten enligt ekvation (6)

$$\rho_b = \frac{M_s}{V_{TOT}} \quad (6)$$

där ρ_b är torrskrymdensitet (g/cm^3), M_s är massan jord (g) och V_{TOT} den totala volymen vatten och jord (cm^3). Porositeten beräknades sedan enligt ekvation (7)

$$\eta = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (7)$$

där ρ_s är jordpartiklarnas densitet vilket för kiselsand är $2,65 \text{ g}/\text{cm}^3$. Beräknade värden presenteras i Tabell 8.

Tabell 8. Skrymdensitet, porositet och porvolym för sand använd i kolumnexperiment

Egenskap	Värde	Enhet
Kolonnens längd	15,0	cm
Kolonnens diameter	2,50	cm
Kolonnens volym	73,6	cm ³
Massa sand	120	g
Sandpartiklarnas densitet	2,65	g/cm ³
Skrymdensitet	1,63	g/cm ³
Porositet	0,385	
Porvolym	28,3	cm ³

För att fyra porvolym skulle passera kolonnen krävdes det att ca 113 cm³ av provet hann flöda igenom. Dessutom krävdes det att tid skulle finnas för systemet att sköljas igenom med avjoniserat vatten. Med ett flöde på 0,5 cm³/min skulle det ta 56,6 minuter per porvolym, vilket för 4 provvolym skulle innebära ca 4 timmar. Det fanns då ca 4 timmar över för att skölja kolonnen med 4 porvolym med avjoniserat vatten.

Spårämnesförsök

För att kontrollera experimentuppställningen och identifiera eventuella fel i uppställningen genomfördes två spårämnesförsök med spårämnet Brilliant blue (20 mg/l). Ett spårämne är i det här fallet ett ämne som inte interagerar med sanden. Det betyder att den initiala massan av ämnet kommer transporteras genom kolonnen utan att fastna på sandkornen, det vill säga att efter att 1 porvolym har passerat kolonnen bör uppmätt absorbans motsvara 0,5 gånger initialabsorbansen.

Våglängden (λ) för vilken absorbansen skulle uppmättas valdes till 408 nm. Sanden packades i kolonnen med våtpackningsmetod. Spårämneslösningen pumpades genom kolonnen i 4 timmar och sedan pumpades avjoniserat vatten genom kolonnen i 3 ½ timme. Absorbans som en funktion av tid uppmättes både automatiskt och manuellt med spektrofotometern.

Tiden det tog för provlösning att transporteras från provflaska till spektrofotometern var inte bara beroende av kolonnen utan även av transportsträckan mellan flaska och kolonn och kolonn och spektrofotometer (Figur 5). Den extra transporttiden resulterar i en förskjutning i absorbans-porvolymförhållandet. Med hjälp av antagandet att den uppmätt absorbansen vid 1 porvolym motsvarar 0,5 gånger initialabsorbansen kan denna förskjutning identifieras. Genom att identifiera vid vilken tid den uppmätta absorbansen motsvarade halva initialabsorbansen och sedan subtrahera tiden det tog för en porvolym att passera kolonnen kunde den extra transporttiden identifieras. Denna tid subtraherades sedan från samtliga mätdata för att erhålla det korrekta absorbans-porvolymförhållandet.

Släckvattnet

Kolonnförsöken med släckvattnet genomfördes med samma metod som spårämnesförsöken. Dock användes en magnetorrörare i släckvattnet för att försäkra att inga partiklar sedimenterade innan de pumpades till kolonnen. Två omgångar med

släckvatten undersöktes, släckvatten med partiklar under eller lika med 11 μm och släckvatten med partiklar under eller lika med 100 μm . Innan proven filtrerades ultraljudsbehandlades släckvattnet för att försäkra att partiklarna frisattes från eventuella aggregat. Två försök genomfördes på vardera prov för att undersöka reproducerbarheten.

För att välja vid vilken våglängd absorbansen i släckvattnet skulle uppmätas genomfördes absorbansmätning på släckvattnet vid olika våglängder och en våglängd som motsvarade en hög absorbans i provet valdes. Våglängden sattes till 332 nm. För att kunna mäta initialabsorbansen i provet med partiklar $\leq 100 \mu\text{m}$ krävdes det att provet först späddes med avjoniserat vatten då absorbansen var för hög för mätutrustningen. Ursprungskoncentrationen beräknades sedan enligt ekvation (8).

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (8)$$

På de två släckvattenproverna ($\leq 11 \mu\text{m}$ och $\leq 100 \mu\text{m}$) uppmättes konduktiviteten som en funktion av tiden på utgående lösning från kolonnen. Mätningen genomfördes för att kontrollera de lösta laddade jonernas transport genom kolonnen (Appendix).

När släckvattnet transporterades genom kolonnen förekom en pH-ändring där det lägre pH hos det avjoniserade vattnet byttes mot det högre pH i släckvattnet. För att få en uppfattning om hur interaktionsenergin i kolonnen mellan kiselsanden och släckvattenpartiklarna påverkades av detta beräknades den totala interaktionsenergin för partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ med hjälp av ekvationen för sfär- och skivgeometri (Sharma, m.fl., 2008). Flera av de olika parametrar som behövdes för beräkningarna saknades och antaganden gjordes därför för dessa värden (kapitel 5.5). Beräkningarna är därför en grov uppskattning av interaktionsenergin mellan släckvattenpartiklarna och kiselsanden men kan ge indikationer om hur förhållandena ser ut.

5 RESULTAT

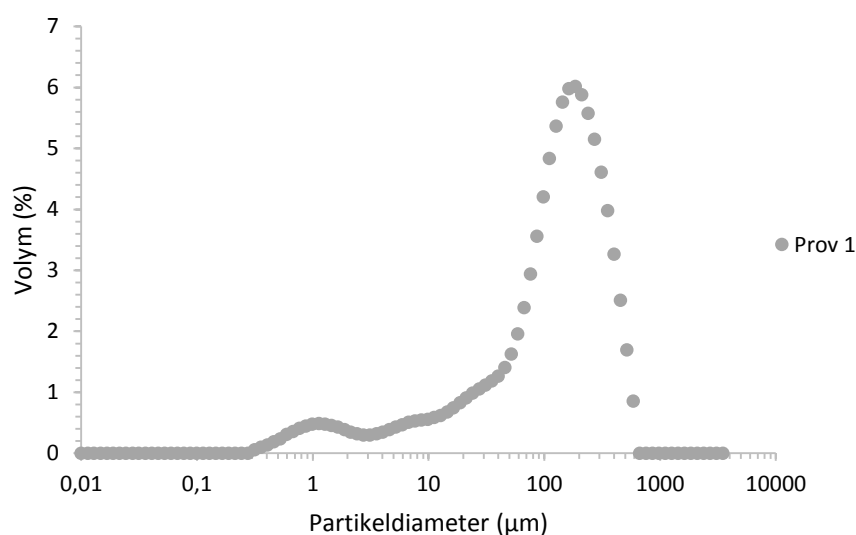
Flera undersökningar genomfördes för att kartlägga släckvattenpartiklarnas fysiska och kemiska egenskaper, deras interaktion med föroreningar i släckvatten samt deras benägenhet att transporteras genom ett homogent fast medium i kontrollerad miljö. Rådata från undersökningarna återfinns i Appendix.

5.1 PARTIKELSTORLEKSFÖRDELNING

Mätningarna av partikelstorlek genomfördes med hjälp av laserdiffraktionsanalys på prov 1, 2, 3 samt med DLS på prov 4. Resultaten från mätningar på prov 4 var dock inte tillförlitliga på grund av stora partiklar som störde mätningarna och resultaten presenteras därför inte.

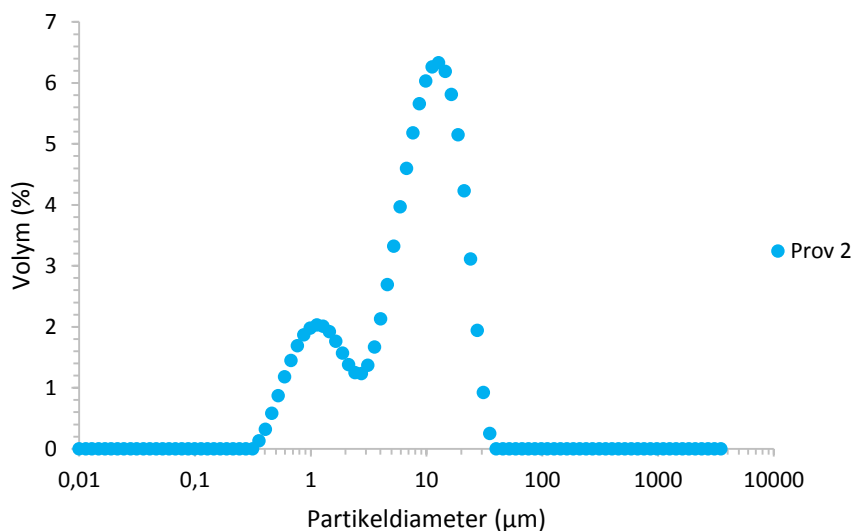
Vid mätning av partikelstorleksfördelning i prov 1 erhöles en storleksfördelning med $D_v10 = 10,3 \mu\text{m}$, $D_v50 = 148 \mu\text{m}$ och $D_v90 = 379 \mu\text{m}$ (Figur 6). Detta innebär att en stor spridning av partikelstorlek återfanns i prov 1, där några stora partiklar utgjorde en stor andel av partikelvolymen i lösningen. Ett lokalt volymmaximum erhöles dessutom vid partikeldiametern $1,13 \mu\text{m}$.

Efter ultraljudsbehandling observerades en större andel partiklar med diameter i storleksordning $0,4\text{-}3 \mu\text{m}$ och en mindre andel partiklar runt $100\text{-}1200 \mu\text{m}$. Detta kan förklaras med att partikelaggregat slogs sönder vid ultraljudsbehandlingen. Trots tidigare filtrering med $25 \mu\text{m}$ filter erhöles maximum av volymen (%) vid partikeldiametern $186 \mu\text{m}$. Den snabba aggregering som måste skett för att förklara detta maximum observerades även visuellt då stora partikelaggregat kunde ses i provet.



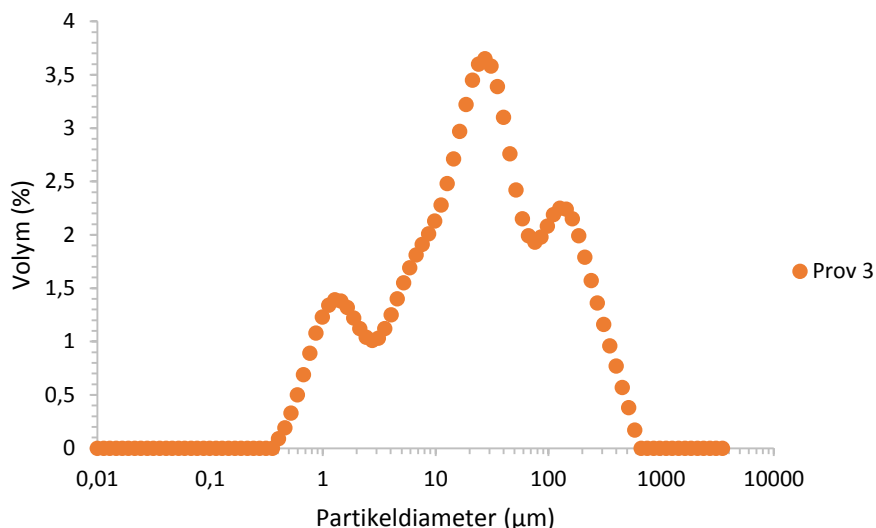
Figur 6. Partikelstorleksfördelning genomförd med laserdiffraktionsanalys i prov 1 efter filtrering med $25 \mu\text{m}$ filter samt ultraljudsbehandling i 2 minuter.

I prov 2 observerades två lokala volymmmaximum vid partikeldiameter 1,13 μm och 12,7 μm (Figur 7). Medianen för den volymbaserade diametern (D_{v50}) låg på 9,05 μm vilket innebär att 50 % av den totala partikelvolymen hade en approximerad diameter lika med eller under 9,05 μm . D_{v10} uppmättes till 1,12 μm och D_{v90} till 21,5 μm vilket betyder att storleksspridningen i prov 2 var mindre än i prov 1. Att 10 % av partikelvolymen utgjordes av partiklar med diameter 1,12 μm eller mindre innebär att prov 2 innehöll en väsentlig andel små partiklar, mindre än 1,12 μm .



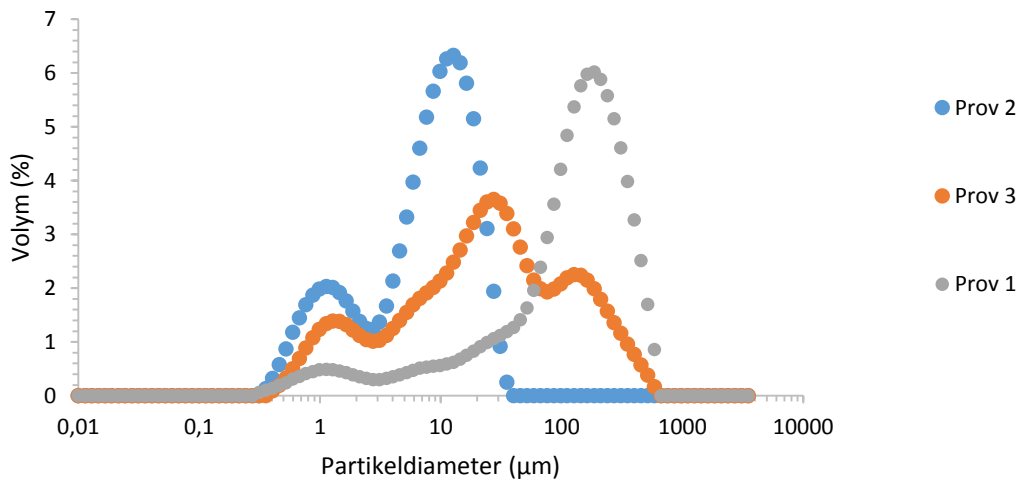
Figur 7. Partikelstorleksfördelning genomförd med laserdiffraktionsanalys i prov 2 efter filtrering med 25 μm filter.

I prov 3 kunde 3 volymmmaximum observeras vid partikeldiameter 1,28, 27,4 samt 127 μm (Figur 8). Maximum vid 100 μm utgörs dock ofta av luftbubblor och toppen var därför troligtvis missvisande för partikelstorleksfördelningen (Persson, muntlig källa 2013). Den volymbaserade medianen för partikeldiametern var 26 μm där 50 % av volymen partiklar hade en approximerad diameter lika med eller under 26 μm . D_{v90} utgjordes av en partikeldiameter på 194 μm , men på grund av luftbubblor var värdet förmodligen påverkat. D_{v10} utgjordes av partiklar med en diameter på 1,8 μm eller mindre och i likhet med prov 2 fanns en betydande andel små partiklar i lösningen.



Figur 8. Partikelstorleksfördelning genomförd med laserdiffraktionsanalys i prov 3 efter filtrering med 25 µm filter.

En jämförelse mellan de tre olika proverna visade att samtliga hade en ansamling av partiklar i storleksordning ca 0,4-3 µm (Figur 9). En aggregering hade skett i samtliga prover då alla innehöll partiklar större än 25 µm. Det är okänt vid vilken partikelstorlek som aggregering har skett och även värdena under 25 µm måste därför behandlas som osäkra.



Figur 9. Partikelstorleksfördelning genomförd med laserdiffraktionsanalys i prov 1, 2 och 3 efter filtrering med 25 µm filter.

5.2 pH, KONDUKTIVITET OCH ZETAPOTENTIAL

I alla prover mättes pH, konduktivitet och zetapotential (Tabell 9). Proverna uppvisade ett högt pH, särskilt prov 4. Konduktiviteten varierade lite mellan prov 1, 2 och 3 medan prov 4 uppvisade en högre konduktivitet. Samtliga prover hade ett negativ medelvärde för zetapotentialen vilket betyder att partiklarna hade en negativ ytladdning.

Mätningarna av zetapotentialen visade på en skillnad i negativ laddning mellan de olika proverna där prov 1 och 3 hade mest negativ zetapotential. De var även de prover med lägst pH.

Tabell 9. Zetapotential, pH och konduktivitet för prov 1, 2, 3 och 4

Provid	pH	Konduktivitet (mS/cm)	Zetapotential (mV)
1	8,64	4,06	-10,1
2	10,6	3,83	-5,76
3	7,72	3,02	-10,7
4	12,38	10,5	-5,84

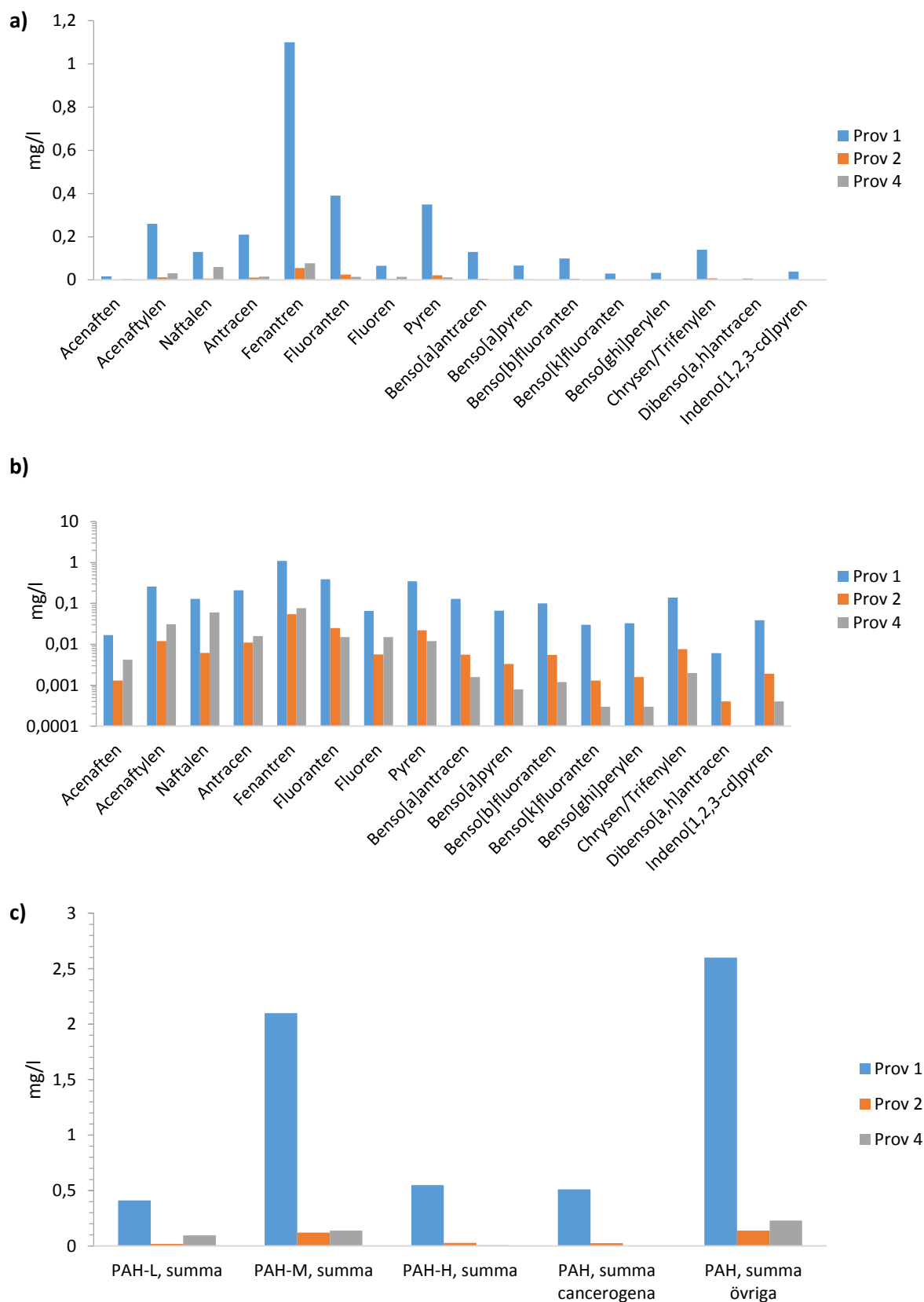
5.3 KONCENTRATION POLYCYKLISKA AROMATISKA KOLVÄTEN

Mätningar av koncentration PAH genomfördes på prov 1,2 och 4 ofiltrerade (Figur 10). I prov 1, närmast det område som hade brunnit, erhöles högst totalkoncentrationer PAH där fenantren, fluoranten, pyren och acenaftylen återfanns i störst koncentrationer. Samtliga av dessa är PAH som klassas som Övriga PAH och har även i tidigare undersökningar av släckvatten funnits i höga koncentrationer.

Det var främst ämnen med medelhög molekylvikt som återfanns i prov 1, 2 och 4. Prov 2 innehöll generellt högre koncentration av ämnen med hög molekylvikt jämfört med prov 4 medan prov 4 innehöll mer av ämnen med låg molekylvikt. Koncentrationen av ämnen med låg molekylvikt (acenaften, acenaftylen och naftalen) var överlag relativt låg jämfört med tidigare studier av släckvatten.

För en uppfattning av de uppmätta värdenas storlek kan en jämförelse med Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för grundvatten göras (kapitel 2.2.3). Vad som bör observeras vid jämförelserna är att dessa endast kan användas för en uppskattning av släckvattnets toxicitet utspätt och ej för en korrekt bedömning av vattnets påverkan i miljön. Om släckvattnet når grund- eller ytvatten kommer en utspädning att ske som gör att lägre koncentrationer kommer att erhållas.

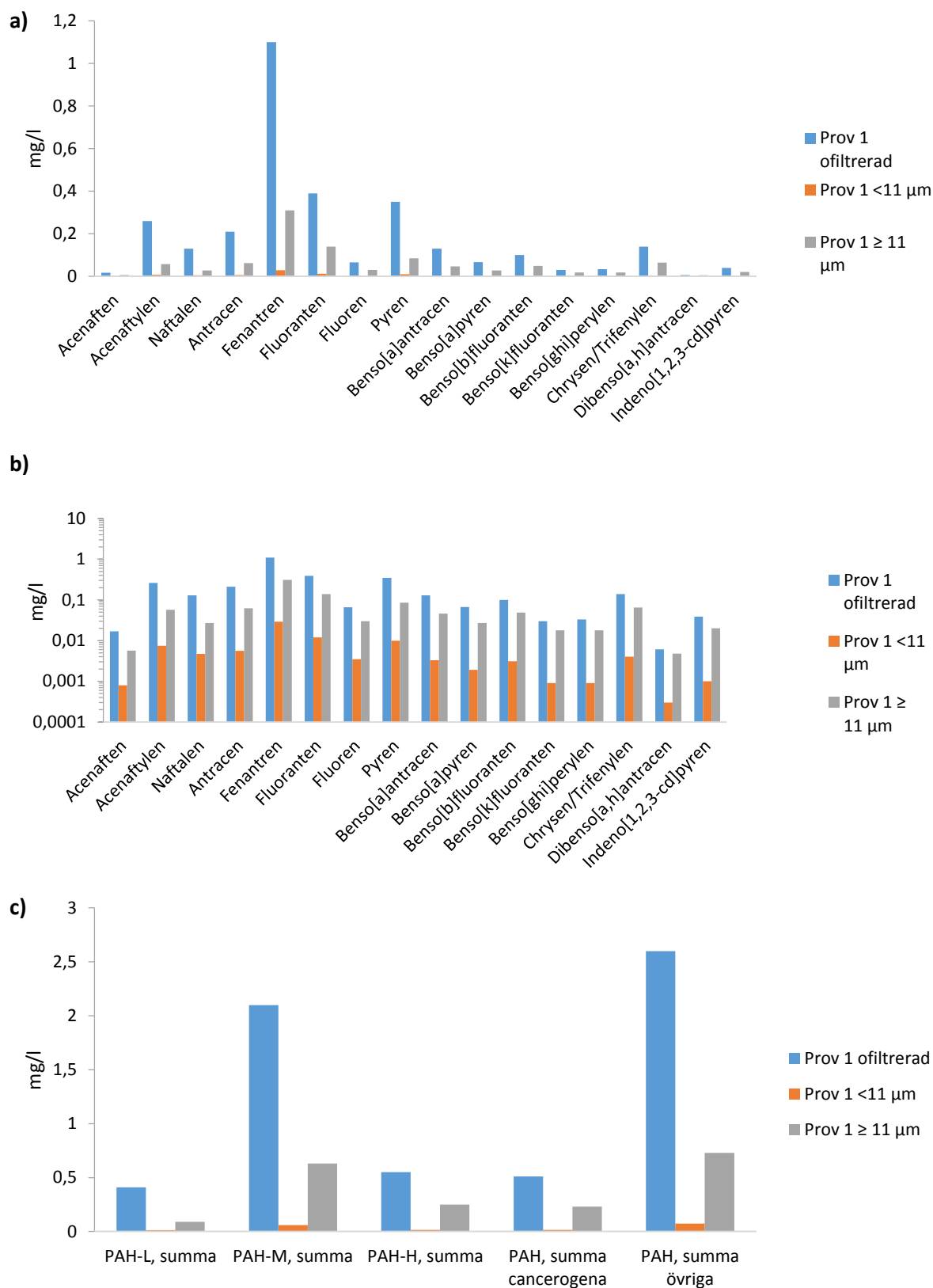
Summan av Cancerogena PAH motsvarade bedömningsgrunderna Mycket Allvarligt (> 2 µg/l) för alla prover (Kapitel 2.2.3). Även summan Övriga PAH motsvarade tillståndet Mycket Allvarligt (> 0,1 µg/l) i samtliga prover.



Figur 10. a) Totalkoncentration (mg/l) av polycykliska aromatiska kolväten i ofiltrerat prov 1, 2 och 4. **b)** Samma som i a) men med koncentration presenterad i logaritmisk skala. **c)** Sammanställning av summan låg (L)-, medel (M)- och högmolekylära (H) PAH samt summa cancerogena och övriga i ofiltrerat prov 1, 2 och 3.

Prov 1 filtrerades och PAH-koncentrationen i lösningen med partiklar under eller lika med 11 µm samt större än 11 µm analyserades (Figur 11). Koncentrationen av samtliga PAH var högre i lösningen med partiklar > 11 µm i jämförelse med partiklar ≤ 11 µm. Koncentrationerna Cancerogena PAH i lösningen med partiklar ≤ 11 µm motsvarade dock ändå tillståndet Mycket Allvarligt i Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för grundvatten (kapitel 2.2.3). För Övriga PAH motsvarade koncentrationerna i lösningen med partiklar ≤ 11 µm tillståndet Allvarligt (30-100 µg/l) medan det för partiklar > 11 µm motsvarade tillståndet Mycket Allvarligt.

Från resultaten kan det observeras att summan av koncentration PAH i de två filtrerade proverna ej motsvarade koncentrationen i det ofiltrerade provet. Detta diskuteras närmare i Kapitel 6.

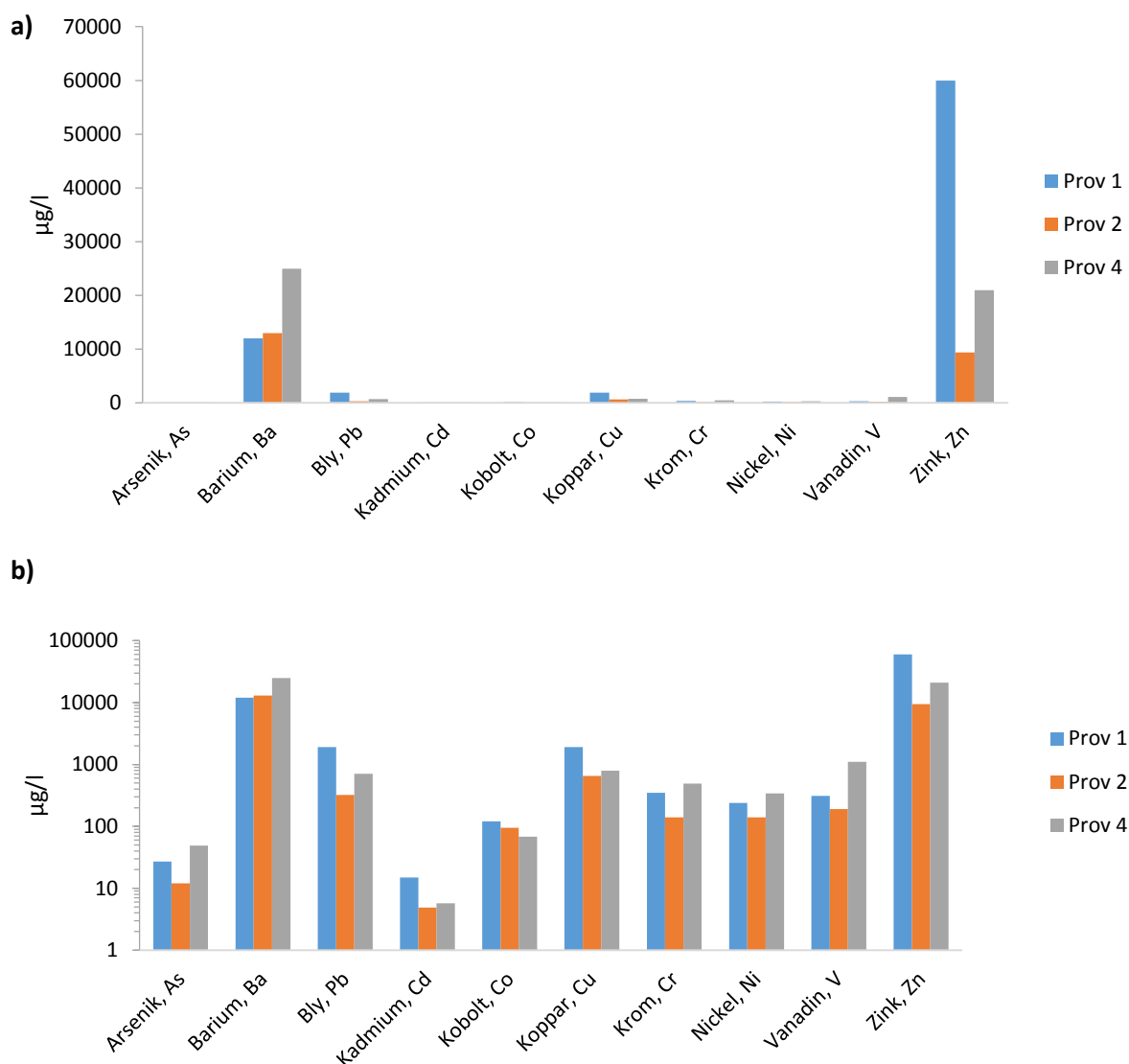


Figur 11. a) Jämförelse av totalkoncentration (mg/l) av PAH i prov 1 ofiltrerat respektive filtrerat med 11 µm filter. **b)** Samma som i a) men med koncentration presenterad i logaritmisk skala. **c)** Sammanställning av summan låg (L)-, medel (M)- och högmolekylära (H) PAH samt summa cancerogena och övriga i prov 1 ofiltrerat samt filtrerat.

5.4 KONCENTRATION METALLER

Koncentrationen av 10 olika metaller bestämdes i ofiltrerade prov 1, 2 och 4. Samtliga metaller återfanns i detekterbara nivåer (Appendix, Tabell A7) med högst halter i prov 1 och 4 (Figur 12). Barium och zink speciellt, men även bly, koppar och vanadin, återfanns i höga koncentrationer. Bly och zink är metaller som i tidigare studier av släckvatten återfunnits i höga koncentrationer.

I jämförelse med Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för ytvatten (Kapitel 2.2.3) översteg koncentrationerna för bly, kadmium, koppar och zink kraftigt bedömningsvärdena för tillståndet Mycket Allvarligt (Tabell 10). Även krom återfanns i höga koncentrationer motsvarande tillståndsbedömningen Allvarligt till Mycket Allvarligt. Bland de metaller som det fanns bedömningsvärden för var arsenikkoncentrationerna de enda som bedömdes som Mindre Allvarligt i nästan alla prover.



Figur 12. a) Totalkoncentration ($\mu\text{g/l}$) av 10 metaller i prov 1, 2 och 4. **b)** Samma som i a) men med koncentration presenterad i logaritmisk skala..

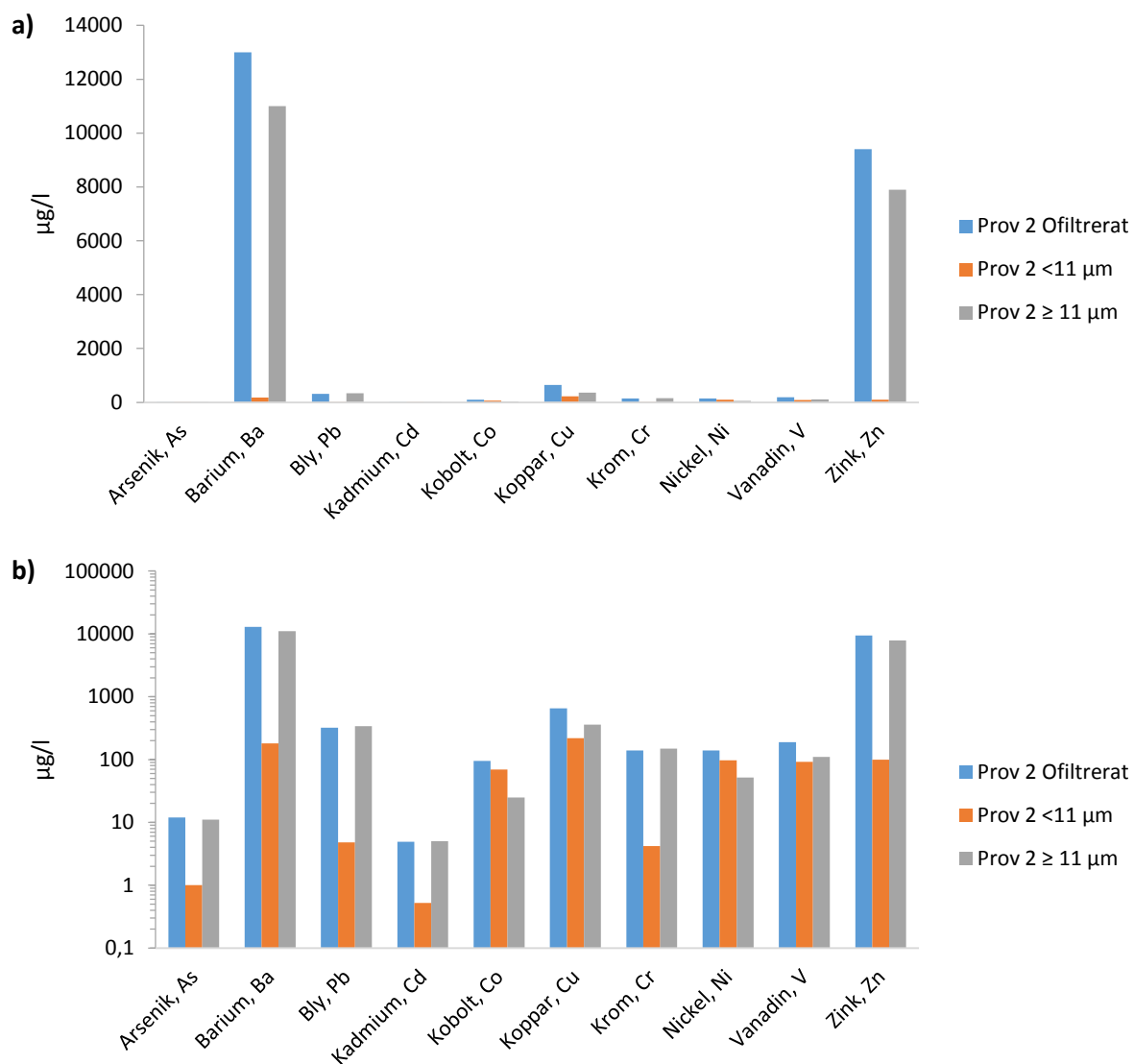
Tabell 10. Klassificering av metallhalter i släckvattenprov 1, 2 och 4 utifrån Bedömningsgrunder för förorenade ytvatten baserat på Kanadensiska vattenkvalitetskriterier samt Bedömningsgrunder för förorenade ytvatten baserat på rapporten "Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag" (Naturvårdsverket, 1999)

Ämne	Prov	Bedömningsgrunder utifrån Kanadensiska vattenkvalitetskriterier	Bedömningsgrunder framtagna utifrån rapporten "Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag"
Arsenik	1	Mindre allvarligt	Måttligt allvarligt
	2	Mindre allvarligt	Mindre allvarligt
	4	Mindre allvarligt	Allvarligt
Bly	1	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
	2	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
	4	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
Kadmium	1	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
	2	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
	4	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
Koppar	1	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
	2	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
	4	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
Krom	1	-	Mycket Allvarligt
	2	-	Allvarligt
	4	-	Mycket Allvarligt
Nickel	1	Måttligt allvarligt	Allvarligt
	2	Mindre allvarligt	Måttligt allvarligt/Allvarligt
	4	Allvarligt	Allvarligt
Zink	1	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
	2	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
	4	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt

I jämförelse mellan de filtrerade proven återfanns högst koncentrationer av metaller i provet med partiklar > 11 µm, undantaget nickel och kobolt (Figur 13). Dessa två metaller fanns i högre koncentration i provet med partiklar ≤ 11 µm.

I jämförelse med Naturvårdsverkets bedömningsgrunder skiljde sig tillståndet åt i vissa fall beroende på vilken bedömningsgrund som användes (kapitel 2.2.3). Det kan dock konstateras att flera metaller uppmättes i koncentrationer som enligt bedömningsgrunderna skulle kunna ge konsekvenser om släckvattnet nådde akvatiska miljöer utan att spädas ut (Tabell 11). Det var främst i lösningen med partiklar > 11 µm där tillståndet bedömdes som Mycket Allvarligt enligt båda bedömningsgrunderna.

Liksom vid mätningarna av PAH motsvarade summan koncentration metaller i de två filtrerade proverna ej koncentrationen för det ofiltrerade provet, vilket diskuteras i Kapitel 6.



Figur 13. a) Jämförelse av totalkoncentration (µg/l) av 10 metaller i prov 2 ofiltrerat respektive filtrerat med 11 µm filter. **b)** Samma som i a) men med koncentration presenterad i logaritmisk skala.

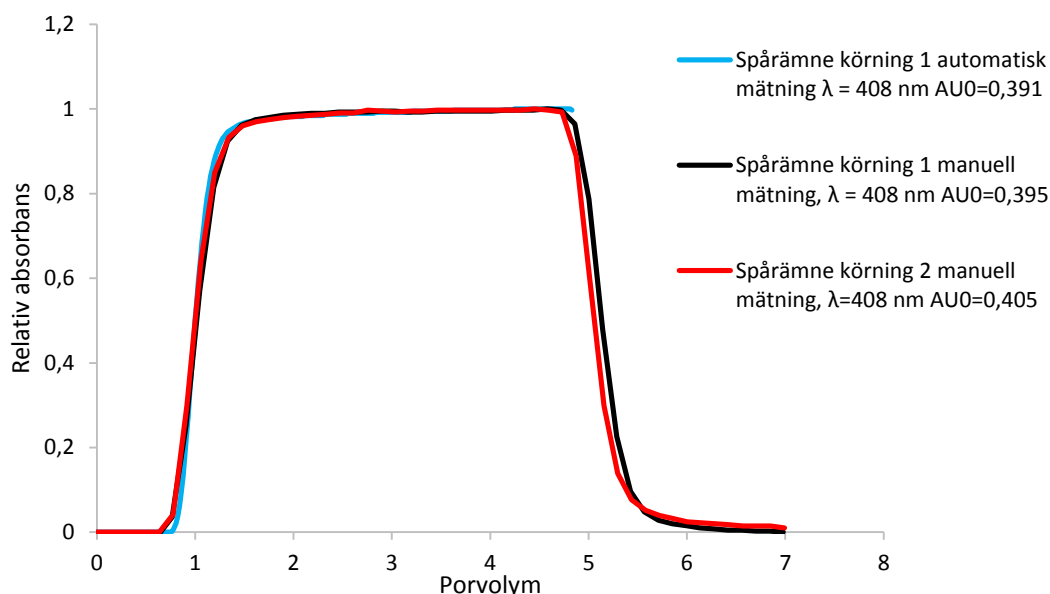
Tabell 11. Klassificering av metallhalter i släckvattenprov 2 utifrån Bedömningsgrunder för förorenade ytvatten baserat på Kanadensiska vattenkvalitetskriterier samt Bedömningsgrunder för förorenade ytvatten baserat på rapporten "Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag" (Naturvårdsverket, 1999)

Ämne	Partikelstorlek	Bedömningsgrunder utifrån Kanadensiska vattenkvalitetskriterier	Bedömningsgrunder framtagna utifrån rapporten "Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag"
Arsenik	$\leq 11 \mu\text{m}$	Mindre allvarligt	Mindre allvarligt
	$> 11 \mu\text{m}$	Mindre allvarligt	Mindre allvarligt
Bly	$\leq 11 \mu\text{m}$	Allvarligt	Måttligt Allvarligt
	$> 11 \mu\text{m}$	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
Kadmium	$\leq 11 \mu\text{m}$	Mycket Allvarligt	Måttligt Allvarligt
	$> 11 \mu\text{m}$	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
Koppar	$\leq 11 \mu\text{m}$	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
	$> 11 \mu\text{m}$	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt
Krom	$\leq 11 \mu\text{m}$	-	Mindre Allvarligt
	$> 11 \mu\text{m}$	-	Allvarligt
Nickel	$\leq 11 \mu\text{m}$	Mindre allvarligt	Måttligt Allvarligt
	$> 11 \mu\text{m}$	Mindre allvarligt	Måttligt Allvarligt
Zink	$\leq 11 \mu\text{m}$	Allvarligt	Måttligt Allvarligt
	$> 11 \mu\text{m}$	Mycket Allvarligt	Mycket Allvarligt

5.5 TRANSPORTEXPERIMENT I SANDPACKAD KOLONN

Spårämnesförsök genomfördes för att undersöka den experimentella uppställningen samt för att identifiera den extra transporttid som uppställningen bidrog med. Mätningarna visade att kolonnuppställningen ledde till en fördröjning i absorptions- och volymförhållandet på cirka 26 minuter med de automatiska mätningarna och cirka 44 minuter med de manuella mätningarna. Tiden har subtraherats från samtliga presenterade resultat.

Spårämnesförsöken uppvisade den teoretiska s-kurvan för ämnen som ej interagerar med sanden utan endast påverkas av dispersion (Figur 14).



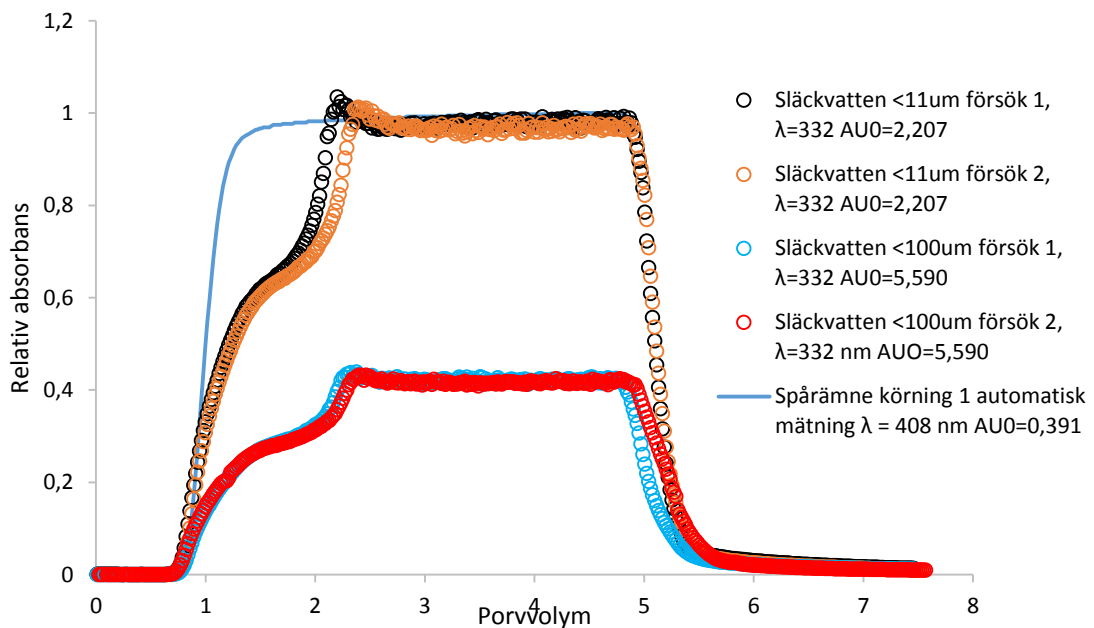
Figur 14. Spårämnesförsök med Brilliant Blue under två körningar med automatiska samt manuella mätningar.

För att undersöka transportbenägenheten hos släckvattnet undersöktes prov 2 med partiklar under eller lika med $11\ \mu\text{m}$ samt under eller lika med $100\ \mu\text{m}$. Resultaten visade ett annorlunda beteende hos släckvattenpartiklarna än spårämnet vid transport genom kolonnen.

I släckvattnet med partiklar $\leq 11\ \mu\text{m}$ erhöles en relativ absorptions lika med 1 vid 2,3 porvolym, det vill säga att alla partiklar transporterades genom kolonnen (Figur 15). Dock erhöles en maximal relativ absorptions som översteg 1 vid ca 2 porvolym. Detta innebär att den utgående koncentrationen var högre än den ingående koncentrationen. Ökningen i den relativa absorptionsen avtog innan maximum i relativa absorptionsen nåddes, vilket skulle kunna indikera en tillfällig immobilisering av partiklarna. Båda försöken som genomfördes på släckvattnet med partiklar $\leq 11\ \mu\text{m}$ visade på ett likartat beteende vilket tyder på reproducerbarhet i experimenten.

Släckvattnet innehållande partiklar $\leq 100\ \mu\text{m}$ hade en relativ absorptions på cirka 0,4 (Figur 15). Detta värde under 1 innebär att absorptionsen mellan ingående och utgående lösning skiljde sig, där den utgående lösningen hade en lägre absorptions. En del av de ingående partiklarna stannade alltså kvar i kolonnen permanent under experimentets gång. Mellan ca 1 och 2 porvolym uppstod en minskning i ökningen av den relativa absorptionsen vartefter ett maximum i den relativa absorptionsen erhöles vid cirka 2 porvolym. Därefter stabiliserade sig den relativa absorptionsen. Beteendet indikerar en tillfällig immobilisering av partiklar. Båda försöken uppvisade en likartad kurva vilket tyder på att experimentet var reproducerbart.

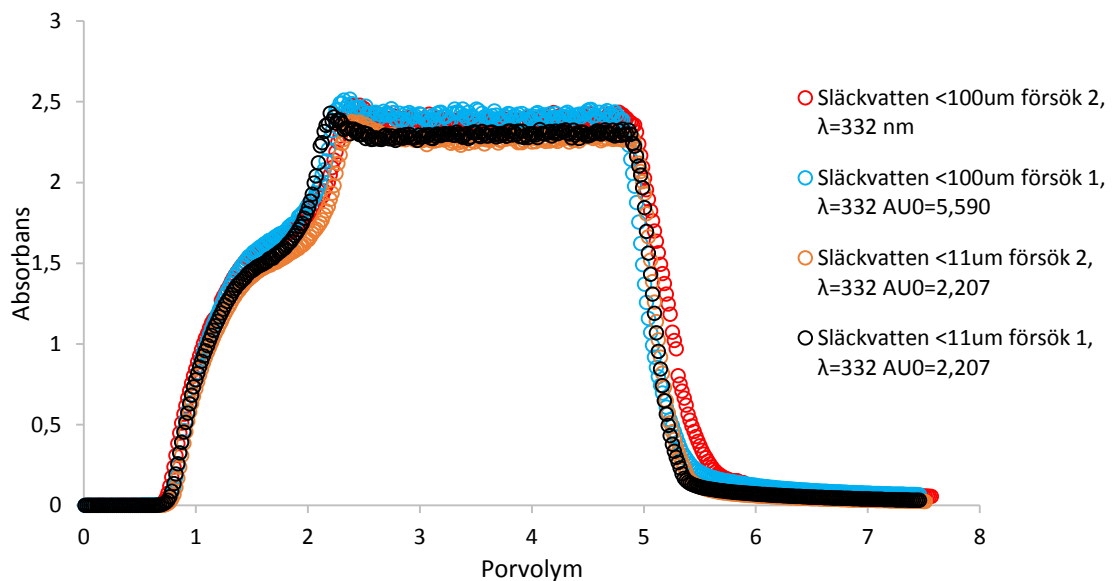
I jämförelse mellan de två provlösningarna uppvisade kurvorna en likartad form, men värdena för den relativa absorptionsen skiljde sig. I lösningen med partiklar $\leq 11\ \mu\text{m}$ transporterades alla partiklar genom kolonnen medan de i lösningen med partiklar $\leq 100\ \mu\text{m}$ till viss del stannade kvar. I båda fallen tycktes en tillfällig deposition av partiklar ske mellan 1 och 2 porvolym vartefter ett maximum i partikelkoncentration erhöles.



Figur 15. Relativ absorptions som funktion av porvolym i prov 2 med släckvattenpartiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ samt $\leq 100 \mu\text{m}$.

Vid jämförelse av de olika lösningarnas absoluta absorptions i utgående lösning från kolonnen skiljde sig den maximala absorptions endast lite mellan provlösningen med partiklar $\leq 100 \mu\text{m}$ och $\leq 11 \mu\text{m}$ (Figur 16). Båda provlösningarna uppvisade liknande maximal absorptions på utgående lösning trots skillnaden i initialabsorptions. En liknande volym partiklar transporterades alltså genom kolonnen oavsett om lösningen innehöll partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ eller $\leq 100 \mu\text{m}$.

Släckvattenpartiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ och $\leq 100 \mu\text{m}$



Figur 16. Absorptions i utgående vatten som funktion av porvolym i prov 2 med släckvattenpartiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ samt $\leq 100 \mu\text{m}$.

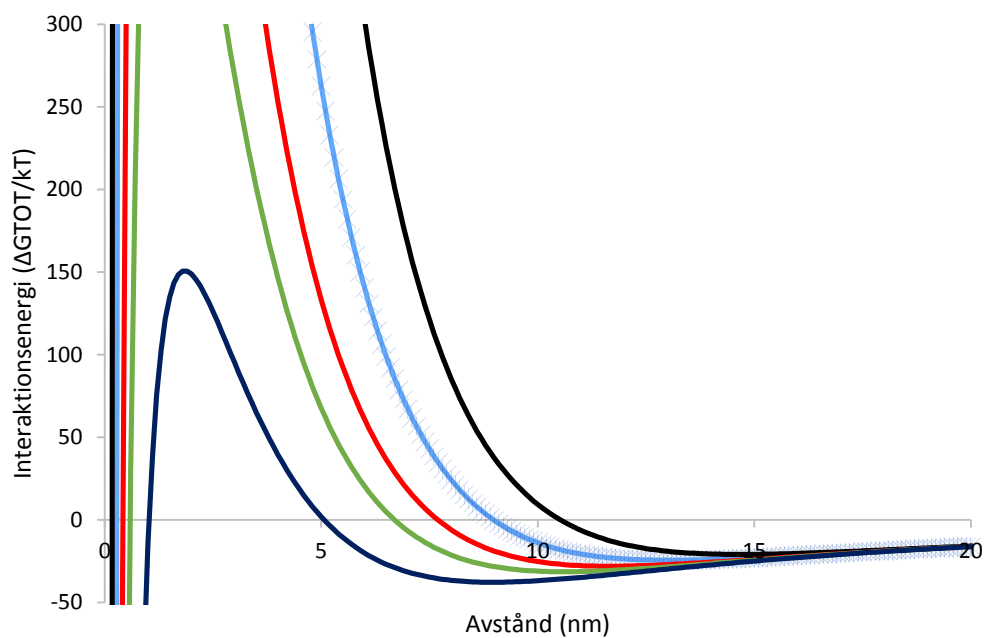
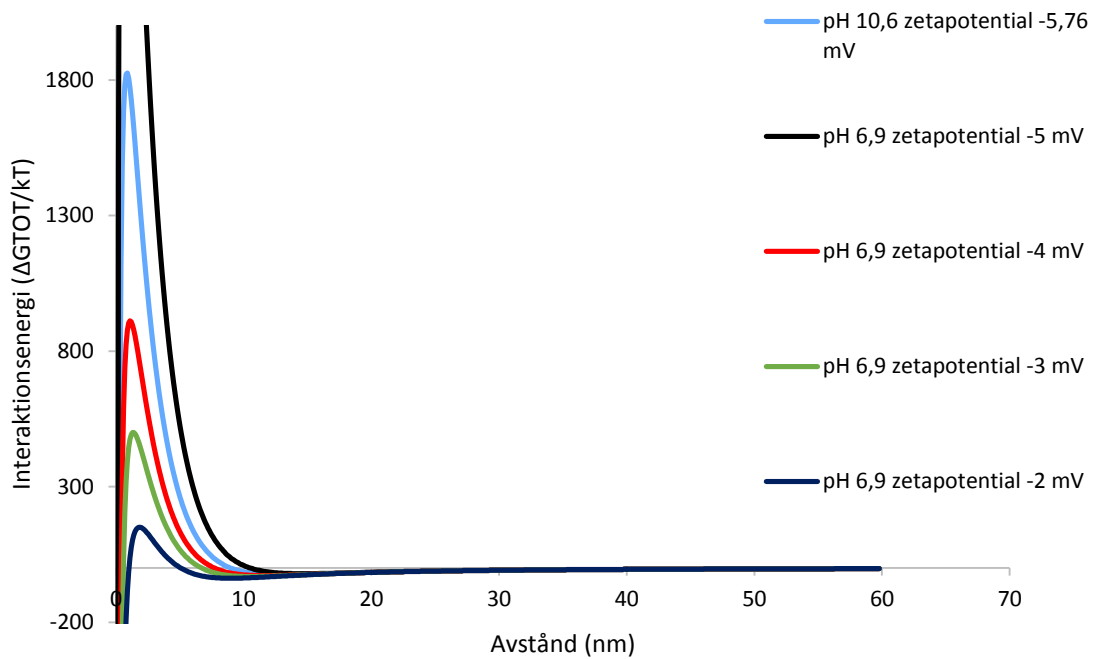
Resultaten från kolonnförsöken indikerade att en tillfällig immobilisering av partiklar skedde mellan cirka 1-2 porvolym. En möjlig förklaring till detta skulle kunna vara en pH-ändring i kolonnen när det avjoniserade vattnet byttes mot släckvatten (detta diskuteras närmare i Kapitel 6). För att undersöka hur de repellerande och attraherande krafterna mellan släckvattenpartiklar och kiselsand påverkades av en pH-ändring genomfördes beräkningar för den totala interaktionsenergin vid olika pH-värden. För beräkningar av totala interaktionsenergin som en funktion av avståndet mellan partiklar och sanden användes ekvation (1)-(4) med värden från Tabell 1. Samtliga värden är en grov uppskattning och resultaten kan endast användas som en indikation på storleken av den totala interaktionsenergin.

Interaktionsenergin beräknades för släckvatten innehållande partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ där medelpartikelradien antogs vara 7000 nm utifrån resultaten för partikelstorleksfördelningen i prov 2. Då släckvattenpartiklarnas zetapotential som en funktion av pH var okänd antogs potentialen minska när pH sänktes. Zetapotentialen för kiselsanden som funktion av pH erhöles från en tidigare undersökning (Sharma, m.fl., accepterad 2014). Den dielektriska permittiviteten beräknades som produkten av permittivitet i vakuum gånger relativ permittivitet i destillerat vatten. Antalet joner i lösning beräknades från uppmätt konduktivitet i släckvattnet med antagandet att lösningens joner var Na^+ och Cl^- . Längden av interaktion sattes till 100 nm och Hamakers konstant antogs vara $3,84 \cdot 10^{-21} \text{ J}$.

Tabell 12. Värden för beräkning av totala interaktionsenergin mellan kiselsand och släckvattenpartiklar i prov 2 med partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$

Värden för beräkning av interaktionsenergi		
Dielektrisk permittivitet, ϵ ($\text{C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$)	$7,17 \cdot 10^{-10}$	
Elektronladdning, e (C)	$1,6 \cdot 10^{-19}$	
Boltzmanns konstant, k (J K^{-1})	$1,38 \cdot 10^{-23}$	
Absolut temperatur, T (K)	293	
Partikelradie, R (nm)	7000	
Antalet valenselektroner, z	1	
Antalet joner, n_i (antal $\cdot \text{m}^{-3}$)	$1,78 \cdot 10^{25}$	
Hamakers konstant, A (J)	$3,84 \cdot 10^{-21}$	
Längden av interaktion, λ_0 (nm)	100	
pH	6,9	9,254
Zetapotential sand, $\Psi_{0,1}$ (mV)	-51,96	-54,25
Zetapotential släckvattenpartiklar, $\Psi_{0,2}$ (mV)	Antaget mellan -2 till -5	-5,76

Beräknade värden för totala interaktionsenergin (ΔG_{tot}) presenteras som den dimensionslösa kvoten mellan ΔG_{tot} och Boltzmanns konstant (k) och absoluta temperaturen (T) (Figur 17). Resultaten visade att det maximala energimaximumet kraftigt minskade när pH blev lägre. Avståndet som partiklarna och sanden kunde befinna sig ifrån varandra för att uppnå primära energiminimumet blev större ju mindre negativ zetapotentialen var. Det sekundära minimumet blev större ju närmare zetapotentialen var 0, det vill säga att ett större sekundärt minimum existerade för lägre pH. Detta gällde utifrån antagandet att zetapotentialen närmade sig 0 när pH sänktes och att inga andra parametrar påverkades av en pH-ändring.



Figur 17. Interaktionsenergin mellan kiselsand och släckvattenpartiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ i prov 2 med antagna värden om zeta potentialens pH-beroende för släckvattenpartiklar.

6 DISKUSSION

För att förstå hur partiklar och partikelbundna föroreningar i släckvatten kan transporteras i mark och grundvatten krävs det som ett första steg att partiklarnas egenskaper utreds. I denna studie har en fallstudie genomförts där släckvatten från en enskild brand undersökts. Studiens syfte har varit att undersöka de kemiska och fysiska egenskaper partiklar i släckvatten uppvisar samt hur partikelegenskaperna påverkar föroreningstransport. Med en ökad förståelse för partiklarnas inverkan på föroreningsspridning kan konsekvenserna av att släckvatten når mark och grundvatten förutses bättre.

Då partikelgenerering vid brand är beroende av specifika brandförhållanden är det svårt att ge en generell bild av partikelegenskaper vid brand efter undersökningar av släckvatten från en enskild brand. Diskussionen som följer är därför baserad på de släckvattenpartiklar som har analyserats i den här studien om inget annat anges. För en mer generell tillämpning av partiklarnas egenskaper och eventuella transport krävs att mer underlag tas fram.

6.1 MÄTNINGAR AV SLÄCKVATTENPARTIKLARNAS KEMISKA OCH FYSISKA EGENSKAPER

Partiklars egenskaper, såsom storlek och ytladdning, kommer att påverka deras transportbenägenhet och på så vis föroreningsspridning av partikelbundna föroreningar. I denna studie har analys genomförts för att undersöka släckvattenpartiklars storleksfördelning, deras zetapotential samt koncentration PAH och metaller. Analysresultaten visade att släckvattnet som undersöktes innehöll ett stort spann av partikelstorlekar, att medelzetapotentialen hos partiklarna var negativ och att PAH och metaller överlag återfanns i högst koncentrationer på partiklar med en diameter över 11 μm .

6.1.1 Partikelstorleksfördelning

Mätningar av partikelstorleksfördelning genomfördes för att skapa förståelse för vid vilket storleksintervall släckvattenpartiklarna återfanns. Släckvattnet som undersöktes hade filtrerats med ett 25 μm filter före mätningarna. Resultaten från mätningarna uppvisade ett stort storleksspann av partiklar, där partiklar större än 25 μm förekom. Detta kan endast förklaras av att partiklar hade aggregerat i provlösningarna innan mätningarna. I prov 2 visade resultaten en mindre andel partiklar över 25 μm än i de övriga proverna. Det är dock fortfarande möjligt att aggregering hade skett, bland de mindre partiklarna vilket inte går att utläsa från resultaten. Vad som kan observeras från resultaten är att det fanns en ansamling av partiklar i storleksordning 0,4-3 μm . Hur stor denna volym hade varit samt volymen partiklar under 0,4 μm vid en ultraljudsbehandling av släckvattnet före mätning är svårt att ange. Förmodligen hade fler partiklar återfunnits i detta intervall, vilket observerades bland annat vid ultraljudsbehandling på prov 1.

Att partiklarnas storlek beräknades utifrån Fraunhofers approximation kan innebära en felkälla för mätningarna av de mindre partiklarna. Approximationen lämpar sig bäst för större partiklar och partiklar som är opaka. Vid mätningar av mindre partiklar eller transparenta partiklar måste data behandlas som osäker då volymen små partiklar kan bli överrepresenterad. Partiklarnas antagna sfäriska form kan även ha påverkat uppskattad diameter då kännedom om partiklarnas form saknades.

6.1.2 Partiklarnas zetapotential

För att förstå hur partiklarna i släckvattnet skulle kunna interagera med marken undersöktes deras zetapotential. Partiklarnas zetapotential uppmättes och medelvärdet för zetapotentialen var negativt för samtliga prover. Zetapotentialen uppmättes i släckvattenproverna vid ett högt pH. Det höga pH som släckvattnet uppvisade, speciellt i prov 4, kan tänkas bero på de material som funnits på brandområdet där bland annat cementpåsar läckt ut i vattnet.

Att den uppmätta zetapotentialen hos släckvattenpartiklarna var negativ har betydelse för partiklarnas interaktion med ett fast medium. För att partiklarna ska kunna binda till marken måste den attraherande energin vara större än den repellerande energin. Om energimaximumet är stort och repellerande krafter dominerar kommer partiklarna vara mindre benägna att binda in till markmediet på grund av fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner. Silning kan då bli en viktig faktor för en begränsad förorenings-spridning. Detta är av stor vikt för att förstå hur partiklarna kan komma att transporteras genom vattenmättad mark och grundvatten.

Mätinstrumentet som användes för analys av zetapotentialen var anpassat för mätning av partiklar i storleksintervallet 3,8 nm till 100 μm . Då partiklar $> 100 \mu\text{m}$ fanns i både prov 1 och 3 (prov 4 osäkert) innebär det att alla partiklar inte deltog i mätningen. Hur zetapotentialen hade ändrats om ultraljudsbehandling hade applicerats före mätning, så att endast partiklar $\leq 25 \mu\text{m}$ hade funnits i provet, är osäkert.

Att partiklarna hade aggregerat vid mätningar av zetapotentialen kan ha påverkat det erhållna mätvärdet. Hur värdet har påverkats är dock okänt. Då zetapotentialen som uppmättes var ett medelvärde är det möjligt att några av partiklarna hade en positiv zetapotential. Detta skulle då kunna förklara den snabba aggregeringen som skedde. I transportförsöket med partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ transporterades dock alla partiklar igenom kolonnen. Kiselsand har en negativ ytladdning och om positivt laddade partiklar förekom borde dessa ha fastnat i kolonnen på grund av fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner. Det vill säga att om positivt laddade partiklar fanns i denna lösning borde värdet för den relativa absorbansen varit lägre än 1.

6.1.3 Koncentration PAH och metaller

Koncentrationen PAH och metaller i släckvattnet undersöktes i ofiltrerat vatten samt filtrerat vatten. Undersökningarna genomfördes för att se om detekterbara halter återfanns i proverna samt, i så fall, hur koncentrationen PAH och metaller varierade med partikelstorlek. Resultaten från mätningarna av de filtrerade proverna visar att koncentrationen av PAH och metaller (undantaget nickel och kobolt) var som störst hos lösningen med partiklar $> 11 \mu\text{m}$. Då mängd partiklar i lösningarna var okänd innebär det att koncentration per partikel inte går att jämföra mellan lösningarna. Dock kan det konstateras att det fanns en väsentlig del av de större partiklarna i vattnet som adsorberade metaller och PAH.

En av de mekanismer som påverkar förorenings-transport med partiklar är silning. Hur stor inverkan silning har på transporten beror dels på markmediets porstorlek, dels på partiklarnas diameter. Att PAH och metaller återfanns i höga koncentrationer på de större partiklarna innebär att silning kan vara en viktig faktor att beakta för en eventuell förorenings-transport med partiklar.

I mätningar av koncentrationen PAH och metaller i släckvattenproverna erhöles detekterbara halter i samtliga prover. Koncentrationerna som uppmättes var dock påverkade av att vattnet provtogs en vecka efter brandtillfället. Avdunstning av vatten kan ha gett förhöjda koncentrationer av partikelbundna ämnena samtidigt som lågmolekylära ämnen kan ha avgått till luften. Detta kan bland annat förklara varför de lågmolekylära ämnena återfanns i lägre koncentrationer jämfört med tidigare studier.

Vad som kan observeras från resultaten är att summan av koncentrationen PAH/metaller för prover med partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ och $> 11 \mu\text{m}$ inte motsvarade koncentrationen i det ofiltrerade provet. Vad detta beror på är inte helt klart men förluster tycks ha skett under filtreringsprocessen. Eventuellt fastnade vissa partiklar, trots ultraljudsbehandlingen, i filtret och återfördes inte till den nya lösningen.

6.2 SLÄCKVATTENPARTIKLARNAS TRANSPORTBENÄGENHET I SANDPACKAD KOLONN

Kolonnförsök genomfördes i denna studie för att öka förståelsen för vad de kemiska och fysiska egenskaper som partiklarna uppvisade innebar för deras transportbenägenhet i ett bestämt fast medium. Vid kolonnförsöken som genomfördes för att undersöka släckvattenpartiklarnas transport genom kiselsand erhöles flera viktiga resultat:

- Alla partiklar i lösningen med partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ transporterades ut ur kolonnen med kiselsand
- I lösningen med partiklar $\leq 100 \mu\text{m}$ skedde en permanent immobilisering av en stor andel av partiklarna
- Maximala absoluta absorbansen mellan provet med partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ samt $\leq 100 \mu\text{m}$ skiljde sig lite medan den maximala relativa absorbansen skiljde sig mycket
- En tillfällig immobilisering av partiklarna tycktes ske i både lösningen med partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ och $\leq 100 \mu\text{m}$
- Den maximala relativa absorbansen översteg 1 för lösningen med partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$

I lösningen med partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ stabiliserades den relativa absorbansen till cirka 1. Att den maximala relativa absorbansen var 1 innebär att samtliga partiklar transporterades genom kolonnen och att ingen permanent immobilisering skedde. Detta indikerar att inga fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner förekom mellan släckvattenpartiklarna och kiselsanden samt att ingen silning påverkade transporten.

I lösningen med partiklar $\leq 100 \mu\text{m}$ erhöles en maximal relativ absorbans < 1 vilket betyder att partiklar fastnade i kolonnen. Att partiklarna permanent immobiliserades innebär att fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner och/eller silning skedde. I jämförelse mellan lösningarna med partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ och $\leq 100 \mu\text{m}$ erhöles liknande maximal absolut absorbans medan den relativa absorbansen skiljde sig. Detta indikerar att det främst var partiklar runt $11 \mu\text{m}$ och mindre som kunde transporteras genom kiselsanden.

Resultaten indikerade att en tillfällig immobilisering av partiklar skedde mellan cirka 1 och 2 porvolym. En möjlig förklaring till detta beteende hos partiklarna, vilket även skulle kunna förklara den maximala relativa absorbansen, är en förändring i pH. Vid ett lägre pH erhöles en mindre negativ zetapotential enligt teorin.

Kolonnen mättades först med avjoniserat vatten med ett pH runt 7. När släckvattnet sedan transporterades genom kolonnen blandades detta med det avjoniserade vattnet vilket ledde till ett lägre pH än hos det ursprungliga släckvattnet. En mindre negativ zetapotential skulle då kunna leda till en tillfällig immobilisering av partiklarna. När 2 porvolymmer hade passerat kolonnen hade ett fullständigt utbyte av det avjoniserade vattnet mot släckvatten gjorts och zetapotentialen hos partiklarna kunde öka igen. Ett överskott av partiklar kunde då frigöras vilket kan förklara den maximala relativa absorptionsen.

En grov uppskattning av interaktionsenergin visade att ett större sekundärt minimum existerade för ett lägre pH (med antagande om zetapotentialens pH-beroende). Detta skulle då betyda att partiklarna lättare kunde binda in till sanden i det sekundära minimumet när pH sänktes. När pH sedan höjdes minskade storleken på det sekundära minimumet och partiklarna frisattes. Beräkningarna för interaktionsenergin innehöll flera antaganden och kan endast användas som en indikation på hur förhållandet såg ut. För en mer exakt beräkning krävs mer information om partiklarnas och lösningens egenskaper.

6.3 SLÄCKVATTENPARTIKLARNAS PÅVERKAN PÅ FÖRORENINGSSPRIDNING I MARK OCH GRUNDVATTEN

Utifrån de egenskaper som partiklarna uppvisade samt resultaten från transportförsöken kan släckvattenpartiklarnas påverkan på föroreningsspridning i vattenmättad mark och grundvatten förstås bättre. För att förutse en föroreningstransport med partiklar ifrån släckvatten kan de tre kriterium för kolloidfrämjad transport av föroreningar användas.

Kriterium 1 innebär att kolloider måste finnas för att en transport ska kunna ske. I släckvattnet återfanns partiklar i ett brett storleksspann med såväl stora som små partiklar. Partikelstorleksmätningarna visade att kolloider återfanns i samtliga prover som analyserades. Stabiliteten i lösningen visade sig dock vara liten då partiklarna snabbt aggregerade. Om släckvattnet lämnas under en längre tid utan att infiltrera marken kan det därför påverka partikelstorleksfördelningen i vattnet. Andelen stora partiklar/partikelaggregat kan då bli större. Vilka av partiklarna som bildar aggregaten är dock osäkert och möjligt är att en andel kolloider fortfarande skulle finnas.

Kriterium 2 innebär att föroreningar måste bindas till kolloiderna för att en kolloidfrämjad transport ska ske. PAH och metaller återfanns bundna till partiklar både under och över 11 μm . Koncentrationerna som uppmättes var generellt högst i lösningen med de större partiklarna. Även i lösningen med de mindre partiklarna förekom dock koncentrationer som överskred Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för Mycket Allvarligt.

Kriterium 3 innebär att en transport av de kolloidbundna föroreningarna måste ske. Partiklarnas negativa medelzetapotential kommer innebära att attraherande krafter, större än de repellerande, måste verka samt att energi måste tillföras systemet för att partiklarna ska binda till ett negativt fast medium. Om energimaximumet är stort och repellerande krafter dominerar kommer partiklarna vara mindre benägna att binda in till markmediet på grund av fysiokemiska partikel-och ytinteraktioner. Transporten i marken skulle då regleras av silning, det vill säga att partikeltransporten skulle vara beroende av markmediets porstorlek och partiklarnas diameter.

I kolonnförsöket var det främst små partiklar ($\leq 11 \mu\text{m}$) som transporterades igenom. Detta indikerar att, i mark med liknande egenskaper och förhållanden som i kiselsanden, skulle partikeltransporten kunna ske utan påverkan av fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner. Den avgörande mekanismen för partikeltransport av partiklar med en diameter $\leq 11 \mu\text{m}$ i vattenmättad mark och grundvatten skulle då vara silning. Släckvattenpartiklarnas transport och på så sätt föroreningsspridningen skulle då vara beroende av markmediets porstorlek samt partiklarnas diameter.

Partiklar $> 11 \mu\text{m}$, där höga koncentrationer PAH och metaller fanns adsorberat, immobiliserades i kolonnförsöken. Detta betyder att fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner och/eller silning verkade på de större partiklarna. Vilken av dessa mekanismer som påverkar immobiliseringen mest går inte att bestämma utifrån de resultat som har erhållits i den här studien. Vad som kan konstateras är att vid immobilisering av de större partiklarna skulle stora mängder PAH och metaller kunna kvarhållas i marken och föroreningsspridning begränsas. Den snabba aggregeringen i proverna visar att partiklarna är benägna att aggregera med varandra. Om partiklarna hinner aggregera innan infiltrering i vattenmättad mark och grundvatten skulle en större andel av partiklarna kunna immobiliseras. Föroreningsspridningen skulle då begränsas än mer.

Zetapotentialens pH-beroende skulle kunna leda till att fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner blir viktigare för fasthållningen av partiklar. Om pH sänks när släckvattnet blandas med naturligt vatten med lägre pH kan zetapotentialen ändras och partiklarna tendera att vara mer benägna att binda till markmediet. Även de mindre partiklarna ($\leq 11 \mu\text{m}$) skulle då kunna immobiliseras.

För de prover där inga transportförsök genomfördes kan det spekuleras i hur partiklarna hade reagerat i ett naturligt vattenmättat fast medium. Samtliga av de andra 3 proverna hade ett högre uppmätt medelvärde för zetapotentialen (mer negativ) och borde därför ha större repellerande krafter som verkar mellan partiklarna och ett negativt laddat fast medium. Prov 1 och 3 hade som mest negativ zetapotential men även lägst pH. Det är därför möjligt att de, till skillnad från prov 2, inte skulle få en stor zetapotentialförändring i naturligt vatten (neutralt pH). De skulle då kunna uppvisa ett annat beteende, där ingen tillfällig eller permanent immobilisering är möjlig.

Sammanfattningsvis kan det konstateras att både kriterium 1 och kriterium 2 uppfylls (för både stora och små partiklar). För kriterium 3 tycks två fall finnas, där de mindre partiklarna $\leq 11 \mu\text{m}$ är mycket transportbenägna och de större partiklarna $> 11 \mu\text{m}$ mindre transportbenägna. Att de små partiklarna uppvisade en hög transportbenägenhet innebär att dessa skulle kunna transporteras långt i mark och grundvatten och deras inverkan på föroreningsspridning skulle då bli stor. De större partiklarna uppvisade en mindre transportbenägenhet och spridningen av dessa skulle då kunna bli begränsad. Då de större partiklarna hade högst koncentration av PAH och metaller kan detta innebära att föroreningsspridningen skulle kunna begränsas något.

6.4 FRAMTIDA FORSKNING

Det finns vissa aspekter som efter denna studie skulle behöva utredas mer för att klargöra hur föroreningsspridningen med partiklar kan ske i mark och grundvatten. För att skapa en fullständig bild över vilka mekanismer (silning och/eller fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner) som styr släckvattenpartiklarnas transport och på så vis föroreningspridning under olika förhållanden, behöver vidare undersökningar genomföras för zetapotentialens beroende av pH och jonstyrka, zetapotentialens variation med partikelstorlek samt partiklarnas transport i mark med olika porstorlek.

Påverkan från släckmedel på föroreningarnas benägenhet att partikelbinda samt på partiklarnas ytladdning kan vara aktuellt att undersöka. Partiklarnas ytladdning, liksom deras tendens att aggregera, kan tänkas påverkas av tillsatser till släckvattnet.

På längre sikt krävs det att data från flera olika typer av bränder inhämtas för att en mer generell förståelse ska kunna skapas för släckvattenpartiklarnas påverkan på föroreningstransport. Undersökningar av hur partiklarna bryts ner och hur detta påverkar föroreningskoncentrationerna är att rekommendera för att förstå partiklarnas föroreningspåverkan långsiktigt.

7 SLUTSATS

Några av de viktigaste egenskaperna hos partiklar som påverkar deras transportbenägenhet i vattenmättad mark och grundvatten är deras ytladdning samt deras storlek. Dessa två egenskaper inverkar hur partikeltransporten påverkas av mekanismerna fysiokemisk partikel- och ytinteraktion samt silning. Hur benägna partiklarna är att transporteras kommer att avgöra förorenings-spridningen av partikelbundna föroreningar.

I den genomförda studien har partiklar i släckvatten från en enskild brand undersökts. Medelvärde för släckvattenpartiklarnas zetapotential var negativ. Släckvattenproverna som undersöktes innehöll höga koncentrationer av PAH och metaller. Då partiklarna filterades till två storleksfraktioner; större och mindre än 11 μm , återfanns högst koncentration PAH och metaller i släckvatten med partiklar $> 11 \mu\text{m}$. I kolonnförsök transporterades partiklar med diameter $\leq 11 \mu\text{m}$ genom kiselsand medan större partiklar immobiliserades. Detta innebär att partiklarna med högst koncentration PAH och metaller stannade kvar i kolonnen.

Mätningarna och transportförsöken indikerar att partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$, i mark med liknande egenskaper som kiselsanden vid kolonnförsöken, skulle kunna transporteras utan påverkan av fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner. Den avgörande mekanismen för partikeltransport av partiklar med en diameter $\leq 11 \mu\text{m}$ i vattenmättad mark och grundvatten skulle då vara silning. Släckvattenpartiklarnas transport och på så sätt förorenings-spridningen blir då beroende av markmediets porstorlek samt partiklarnas diameter. Transportförsöken för partiklar $> 11 \mu\text{m}$ pekade på att fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner och/eller silning permanent immobiliserade de större partiklarna. Vid immobilisering av de större partiklarna skulle förorenings-spridning kunna begränsas.

För att skapa en fullständig bild över vilka mekanismer (silning och/eller fysiokemiska partikel- och ytinteraktioner) som styr släckvattenpartiklarnas transport och på så vis förorenings-spridning under olika förhållanden, behöver vidare undersökningar genomföras för bl.a. zetapotentialens beroende av pH och jonstyrka, zetapotentialens variation med partikelstorlek samt partiklarnas transport i mark med olika porstorlek.

8 REFERENSER

ALS Life Sciences, u.å.. *Analysteknik*.

<http://www.alsglobal.se/als-scandinavia/analystekniker> [2014-01-21].

Berkowitz, B., Dror, I. & Yaron, B., 2008. *Contaminant Geochemistry - Interactions and Transport in the Subsurface Environment*. Berlin: Springer.

Bin, G., Cao, X., Dong, Y., Luo, Y., Ma, L. Q. , 2011. Colloid Deposition and Release in Soils and Their Association With Heavy Metals. *Critical reviews in Environmental science and Technology*, 41(4), s. 336-372.

Blomqvist, P., Lönnermark, A. & Simonson, M., 2004. *Miljöbelastning vid bränder och andra olyckor - Utvärdering av provtagning och analyser*. Karlstad: Räddningsverket.

Blomqvist, P., Simonson McNamee, M., Stec, A.A., Gylestam, D., Karlsson, D., 2010. *Characterisation of fire generated particles, BRANDFORSK project 700-0601* (SP rapport 2010:01), Sveriges Provnings och Forskningsinstitut (SP).

Butler, K. M. & Mulholland, G. W., 2004. Generation and transport of smoke components. *Fire Technology*, 40(2), s. 149-176.

Domenico, P. A. & Schwartz, F. W., 1998. *Physical and Chemical Hydrogeology*. 2 uppl. New York: John Wiley & Sons.

Eriksson, J., Dahlin, S., Nilsson, I. & Simonsson, M., 2011. *Marklära*. 1 uppl. Lund: Studentlitteratur.

Gregory, J., 1981. Approximate expressions for retarded van der waals interaction. *Journal of Colloid And Interface Science*, 83(1), s. 138-145.

Gustafsson, J. P., Jacks, G., Simonsson, M. & Nilsson, I., 2008. *Mark- och vattenkemi - Teori*, Stockholm: Institutionen för mark- och vattenteknik, KTH.

Hertzberg, T., 2001. *Partiklar från bränder - Förstudie*, Sveriges Provnings och Forskningsinstitut (SP).

Tillgänglig: <http://rib.msb.se/Filer/pdf%5C16963.pdf> [2013-12-20].

Hertzberg, T. & Blomqvist, P., 2003. Particles from fire - a screening of common materials found in buildings. *Fire and Materials*, Volym 27, s. 295-314.

Horiba, u.å.. *A guidebook to particle size analysis*.

Tillgänglig:

https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/eMag/PSA/Guidebook/pdf/PSA_Guidebook.pdf [2013-11-29].

Huang, Q. & Weber, W. J., 2004. Peroxidase-Catalyzed Coupling of Phenol on the Presence of Model Inorganic and Organic Solid Phases. *Environmental Science & Technology*, 38(19), s. 5238-5245.

- Larsson, I. & Lönnermark, A., 2002. *Utsläpp från bränder - Analyser av brandgaser och släckvatten, BRANDFORSK projekt 707-021* (SP rapport 2002:24), Sveriges Provnings och Forskningsinstitut (SP).
- Lönnermark, A. & Blomqvist, P., 2005a. *Emissions from fires in electrical and electronics waste*, Borås: Sveriges Provnings och Forskningsinstitut (SP).
- Lönnermark, A. & Blomqvist, P., 2005b. *Emissions from Tyre Fires*, Borås: Sveriges Provnings och Forskningsinstitut (SP).
- Malvern Instruments, u.å. *Zeta Potential - An introduction in 30 minues*.
<http://www3.nd.edu/~rroeder/ame60647/slides/zeta.pdf> [2013-10-25].
- Malvern Instruments, 2012. *A Basic Guide to Particle Characterazation*.
 Tillgänglig:
[http://golik.co.il/Data/ABasicGuidtoParticleCharacterization\(2\)_1962085150.pdf](http://golik.co.il/Data/ABasicGuidtoParticleCharacterization(2)_1962085150.pdf)
 [2013-11-23].
- Mazo, R. M., 2002. *Brownian Motion - Fluctations, Dynamics and Applications*. New York: Oxford University Press.
- McCarthy, J. F. & Zachara, J. M., 1989. Subsurface Transport of Contaminants - Mobile Colloids in the Subsurface Environment May Alter the Transport of Contaminants. *Environmental Science & Technology*, 23(5), s. 496-502.
- McGechan, M. B. & Lewis, D. R., 2002. SW - Soil and Water: Transport of Particulate and Colloid-sorbed Contaminants through Soil, Part 1: General Principles. *Biosystems engineering*, 83(3), s. 255-273.
- Messing, I., 2010. *Markfysikens grunder*, Uppsala: Institutionen för mark och miljö, SLU.
- Myndigheten för samhällsskydd och beredskap (MSB), 2012. *Bränder*
<http://ida.msb.se/ida2#page=a0060> [2014-01-21].
- Naturvårdsverket, 1999. *Metodik för inventering av förorenade områden - Bedömningsgrunder för miljö kvalitet - Vägledning, Rapport 4918 för insamling av underlagsdata*, Värnamo: Naturvårdsverket.
- Nisbet, I. C. & LaGoy, P. K., 1992. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Refulatory Toxicology and Pharmacology*, Volym 16, s. 290-300.
- Noiton, D., Fowles, J. & Davies, H., 2001. *The Ecotoxicity of Fire-Water Runoff Part II - Analytical results*, New Zealand Fire Service Commission.
- Norberg, P. & Lithner, D., 2013. *Rening och destruktion av kontaminerat släckvatten*, Myndigheten för samhällsskydd och beredskap (MSB).

Rawle, A., u.å. *Basic principles of particle size analysis*. Worcestershire: Malvern Instruments.

Tillgänglig:

<http://www.atomikateknik.com/pdf/Basic%20principles%20of%20particle%20size%20analysis.pdf> [2013-12-20]

Rumynin, V. G., 2011. Colloid-Facilitated Solute Transport in Aquifers. i: *Subsurface Solute Transport Models and Case Histories - With Applications to Radionuclide Migration*. Springer, s. 715-735.

Ruokojärvi, P., Aatamila, M. & Ruuskanen, J., 2000. Toxic chlorinated and polyaromatic hydrocarbons in simulated house fires. *Chemosphere*, 41(6), ss. 825-828.

Ryan, J. N. & Elimelech, M., 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volym 107, s. 1-56.

Sharma, P., Abdou, H. & Flury, M., 2008. Effect of Lower Boundary Condition and Flotation on Colloid Mobilization in Unsaturated Sandy Sediments. *Vadose Zone Journal*, 7(3), s. 930-940.

Sharma, P., Bao, D. & Fagerlund, F., accepterad 2014. Deposition and mobilization of functionalized multiwall carbon nanotubes under varying porous media sizes and solution chemistry. *Environ. Eng. Sci.*, Accepted.. *Environmental Engineering Science*.

Simonsen, F., 2005. *Analysteknik - Instrument och Metoder*. Lund: Studentlitteratur.

Sterner, O., 2003. *Förgiftningar och miljöhot*. 1:6 uppl. Lund: Studentlitteratur AB.

Särdqvist, S., 2006. *Vatten och andra släckmedel*. 2 uppl., Räddningsverket.

Muntliga källor:

Carlsson, Gunnar, 2013. Avdelningschef Förebyggande, *Brandförsvaret Uppsala kommun*

Persson, Thomas, 2013. Kontaktperson, *Malvern Instruments Nordic AB*

APPENDIX

PARTIKELSTORLEKSFÖRDELNING

Tabell A 1. Partikelstorleksfördelning genomförd med laserdiffraktionsanalys i prov 1, 2 och 3 efter filtrering med 25 µm filter

Prov 1		Prov 2		Prov 3	
Storlek (µm)	Volym (%)	Storlek (µm)	Volym (%)	Storlek (µm)	Volym (%)
0,01	0	0,01	0	0,01	0
0,0114	0	0,0114	0	0,0114	0
0,0129	0	0,0129	0	0,0129	0
0,0147	0	0,0147	0	0,0147	0
0,0167	0	0,0167	0	0,0167	0
0,0189	0	0,0189	0	0,0189	0
0,0215	0	0,0215	0	0,0215	0
0,0244	0	0,0244	0	0,0244	0
0,0278	0	0,0278	0	0,0278	0
0,0315	0	0,0315	0	0,0315	0
0,0358	0	0,0358	0	0,0358	0
0,0407	0	0,0407	0	0,0407	0
0,0463	0	0,0463	0	0,0463	0
0,0526	0	0,0526	0	0,0526	0
0,0597	0	0,0597	0	0,0597	0
0,0679	0	0,0679	0	0,0679	0
0,0771	0	0,0771	0	0,0771	0
0,0876	0	0,0876	0	0,0876	0
0,0995	0	0,0995	0	0,0995	0
0,113	0	0,113	0	0,113	0
0,128	0	0,128	0	0,128	0
0,146	0	0,146	0	0,146	0
0,166	0	0,166	0	0,166	0
0,188	0	0,188	0	0,188	0
0,214	0	0,214	0	0,214	0
0,243	0	0,243	0	0,243	0
0,276	0	0,276	0	0,276	0
0,314	0,06	0,314	0	0,314	0
0,357	0,1	0,357	0,13	0,357	0
0,405	0,14	0,405	0,32	0,405	0,09
0,46	0,19	0,46	0,58	0,46	0,19
0,523	0,24	0,523	0,87	0,523	0,33
0,594	0,31	0,594	1,18	0,594	0,5
0,675	0,36	0,675	1,45	0,675	0,69
0,767	0,41	0,767	1,69	0,767	0,89

Prov 1		Prov 2		Prov 3	
Storlek (μm)	Volym (%)	Storlek (μm)	Volym (%)	Storlek (μm)	Volym (%)
0,872	0,45	0,872	1,87	0,872	1,08
0,991	0,48	0,991	1,98	0,991	1,23
1,13	0,49	1,13	2,03	1,13	1,34
1,28	0,48	1,28	2,01	1,28	1,39
1,45	0,46	1,45	1,92	1,45	1,38
1,65	0,43	1,65	1,76	1,65	1,32
1,88	0,39	1,88	1,57	1,88	1,22
2,13	0,35	2,13	1,38	2,13	1,12
2,42	0,32	2,42	1,25	2,42	1,04
2,75	0,3	2,75	1,23	2,75	1,01
3,12	0,3	3,12	1,37	3,12	1,03
3,55	0,32	3,55	1,67	3,55	1,12
4,03	0,35	4,03	2,13	4,03	1,25
4,58	0,39	4,58	2,69	4,58	1,4
5,21	0,43	5,21	3,32	5,21	1,55
5,92	0,47	5,92	3,97	5,92	1,69
6,72	0,51	6,72	4,6	6,72	1,81
7,64	0,53	7,64	5,18	7,64	1,91
8,68	0,55	8,68	5,66	8,68	2,01
9,86	0,56	9,86	6,03	9,86	2,13
11,2	0,59	11,2	6,26	11,2	2,28
12,7	0,62	12,7	6,33	12,7	2,48
14,5	0,68	14,5	6,19	14,5	2,71
16,4	0,75	16,4	5,81	16,4	2,97
18,7	0,83	18,7	5,15	18,7	3,22
21,2	0,91	21,2	4,23	21,2	3,45
24,1	0,99	24,1	3,11	24,1	3,6
27,4	1,06	27,4	1,94	27,4	3,65
31,1	1,12	31,1	0,92	31,1	3,58
35,3	1,19	35,3	0,25	35,3	3,39
40,1	1,27	40,1	0	40,1	3,1
45,6	1,41	45,6	0	45,6	2,76
51,8	1,63	51,8	0	51,8	2,42
58,9	1,96	58,9	0	58,9	2,15
66,9	2,39	66,9	0	66,9	1,99
76	2,94	76	0	76	1,93
86,4	3,56	86,4	0	86,4	1,98
98,1	4,21	98,1	0	98,1	2,08
111	4,84	111	0	111	2,19
127	5,37	127	0	127	2,25
144	5,76	144	0	144	2,24
163	5,98	163	0	163	2,15

Prov 1		Prov 2		Prov 3	
Storlek (µm)	Volym (%)	Storlek (µm)	Volym (%)	Storlek (µm)	Volym (%)
186	6,02	186	0	186	1,99
211	5,88	211	0	211	1,79
240	5,58	240	0	240	1,57
272	5,15	272	0	272	1,36
310	4,61	310	0	310	1,16
352	3,98	352	0	352	0,96
400	3,27	400	0	400	0,77
454	2,51	454	0	454	0,57
516	1,7	516	0	516	0,38
586	0,86	586	0	586	0,17
666	0	666	0	666	0
756	0	756	0	756	0
859	0	859	0	859	0
976	0	976	0	976	0
1110	0	1110	0	1110	0
1260	0	1260	0	1260	0
1430	0	1430	0	1430	0
1630	0	1630	0	1630	0
1850	0	1850	0	1850	0
2100	0	2100	0	2100	0
2390	0	2390	0	2390	0
2710	0	2710	0	2710	0
3080	0	3080	0	3080	0
3500	0	3500	0	3500	0

KONCENTRATION POLYCYKLISKA AROMATISKA KOLVÄTEN

Tabell A 2. Totalkoncentration (mg/l) av polycykliska aromatiska kolväten i ofiltrerat prov 1, 2 och 4

Förening	Prov 1		Prov 2		Prov 4	
	Resultat (mg/l)	Mät-osäkerhet (mg/l)	Resultat (mg/l)	Mät-osäkerhet (mg/l)	Resultat (mg/l)	Mät-osäkerhet (mg/l)
Acenaften	0,017	± 0,0034	0,0013	± 0,0003	0,0042	± 0,0008
Acenaftylen	0,26	± 0,052	0,012	± 0,0024	0,031	± 0,0062
Naftalen	0,13	± 0,026	0,0062	± 0,0012	0,06	± 0,012
Antracen	0,21	± 0,042	0,011	± 0,0022	0,016	± 0,0032
Fenantren	1,1	± 0,22	0,055	± 0,011	0,077	± 0,015
Fluoranten	0,39	± 0,078	0,025	± 0,0050	0,015	± 0,0030
Fluoren	0,066	± 0,013	0,0057	± 0,0011	0,015	± 0,0030
Pyren	0,35	± 0,07	0,022	± 0,0044	0,012	± 0,0024
Benso[a] antracen	0,13	± 0,026	0,0056	± 0,0011	0,0016	± 0,0003
Benso[a] pyren	0,067	± 0,013	0,0033	± 0,0007	0,0008	± 0,0002
Benso[b] fluoranten	0,1	± 0,02	0,0055	± 0,0011	0,0012	± 0,0002
Benso[k] fluoranten	0,03	± 0,006	0,0013	± 0,0003	0,0003	± 0,0001
Benso[ghi] perylene	0,033	± 0,0066	0,0016	± 0,0003	0,0003	± 0,0001
Chrysen/ Trifenylene	0,14	± 0,028	0,0076	± 0,0015	0,002	± 0,0004
Dibenso [a,h] antracen	0,0061	± 0,0012	0,0004	± 0,0001	< 0,0001	± 0,00003
Indeno [1,2,3-cd] pyren	0,039	± 0,0078	0,0019	± 0,0004	0,0004	± 0,0001
PAH-L, summa	0,41		0,02		0,095	
PAH-M, summa	2,1		0,12		0,14	
PAH-H, summa	0,55		0,027		0,0066	
PAH, summa	0,51		0,026		0,0063	
cancerogen PAH, summa	2,6		0,14		0,23	
övriga						

Tabell A 3. Totalkoncentration (mg/l) av polycykliska aromatiska kolväten i prov 1 ofiltrerat respektive filtrerat med 11 µm filter

Förening	Prov 1 ofiltrerat		Prov 1 < 11 µm		Prov 1 ≥ 11 µm	
	Resultat (mg/l)	Mät-osäkerhet (mg/l)	Resultat (mg/l)	Mät-osäkerhet (mg/l)	Resultat (mg/l)	Mät-osäkerhet (mg/l)
Acenaften	0,017	± 0,0034	0,0008	± 0,0002	0,0057	± 0,0011
Acenaftylen	0,26	± 0,052	0,0075	± 0,0015	0,057	± 0,011
Naftalen	0,13	± 0,026	0,0047	± 0,0009	0,027	± 0,0054
Antracen	0,21	± 0,042	0,0056	± 0,0011	0,062	± 0,012
Fenantren	1,1	± 0,22	0,029	± 0,0058	0,31	± 0,062
Fluoranten	0,39	± 0,078	0,012	± 0,0024	0,14	± 0,028
Fluoren	0,066	± 0,013	0,0035	± 0,0007	0,03	± 0,0060
Pyren	0,35	± 0,07	0,0099	± 0,0020	0,085	± 0,017
Benso[a] antracen	0,13	± 0,026	0,0033	± 0,0007	0,046	± 0,0092
Benso[a] pyren	0,067	± 0,013	0,0019	± 0,0004	0,027	± 0,0054
Benso[b] fluoranten	0,1	± 0,02	0,0031	± 0,0006	0,049	± 0,0098
Benso[k] fluoranten	0,03	± 0,006	0,0009	± 0,0002	0,018	± 0,0036
Benso[ghi] perylen	0,033	± 0,0066	0,0009	± 0,0002	0,018	± 0,0036
Chrysen/ Trifenylen	0,14	± 0,028	0,004	± 0,0008	0,065	± 0,013
Dibenso [a,h] antracen	0,0061	± 0,0012	0,0003	± 0,0001	0,0048	± 0,0010
Indeno [1,2,3-cd] pyren	0,039	± 0,0078	0,001	± 0,0002	0,02	± 0,0040
PAH-L, summa	0,41		0,013		0,09	
PAH-M, summa	2,1		0,06		0,63	
PAH-H, summa	0,55		0,015		0,25	
PAH, summa cancerogen	0,51		0,015		0,23	
PAH, summa övriga	2,6		0,074		0,73	

Tabell A 4. Rapporteringsgräns för 16 uppmätta polycykliska aromatiska kolväten

Förening	Rapporteringsgräns (µg/l)
Acenaften	0,1
Acenaftylen	0,1
Naftalen	0,1
Antracen	0,1
Fenantren	0,1
Fluoranten	0,1
Fluoren	0,1
Pyren	0,1
Benso[a]antracen	0,1
Benso[a]pyren	0,1
Benso[b]fluoranten	0,1
Benso[k]fluoranten	0,1
Benso[ghi]perylen	0,1
Chrysen/Trifenylen	0,1
Dibenso[a,h]antracen	0,1
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,1
PAH-L, summa	0,1
PAH-M, summa	0,2
PAH-H, summa	0,3
PAH, summa cancerogena	0,1
PAH, summa övriga	1

KONCENTRATION METALLER

Tabell A 5. Totalkoncentration (µg/l) av 10 metaller i prov 1, 2 och 4

Ämne	Prov 1		Prov 2		Prov 4	
	Resultat (µg/l)	Mät-osäkerhet (µg/l)	Resultat (µg/l)	Mät-osäkerhet (µg/l)	Resultat (µg/l)	Mät-osäkerhet (µg/l)
Arsenik	27	± 6,8	12	± 3,0	49	± 12
Barium	12000	± 3000	13000	± 3300	25000	± 6300
Bly	1900	± 480	320	± 80	710	± 180
Kadmium	15	± 3,8	4,9	± 1,2	5,7	± 1,4
Kobolt	120	± 30	95	± 24	68	± 17
Koppar	1900	± 480	650	± 160	790	± 200
Krom	350	± 88	140	± 35	490	± 120
Nickel	240	± 60	140	± 35	340	± 85
Vanadin	310	± 78	190	± 48	1100	± 280
Zink	60000	± 15000	9400	± 2400	21000	± 5300

Tabell A 6. Totalkoncentration ($\mu\text{g/l}$) av 10 metaller i prov 2 ofiltrerat respektive filtrerat med 11 μm filter

Ämne	Prov 2 Ofiltrerat		Prov 2 < 11 μm		Prov 2 \geq 11 μm	
	Resultat ($\mu\text{g/l}$)	Mät-osäkerhet ($\mu\text{g/l}$)	Resultat ($\mu\text{g/l}$)	Mät-osäkerhet ($\mu\text{g/l}$)	Resultat ($\mu\text{g/l}$)	Mät-osäkerhet ($\mu\text{g/l}$)
Arsenik	12	$\pm 3,0$	1	$\pm 0,25$	11	$\pm 2,8$
Barium	13000	± 3300	180	± 45	11000	± 2800
Bly	320	± 80	4,8	$\pm 1,2$	340	± 85
Kadmium	4,9	$\pm 1,2$	0,52	$\pm 0,13$	5	$\pm 1,3$
Kobolt	95	± 24	69	± 17	25	$\pm 6,3$
Koppar	650	± 160	220	± 55	360	± 90
Krom	140	± 35	4,2	$\pm 1,1$	150	± 38
Nickel	140	± 35	97	± 24	52	± 13
Vanadin	190	± 48	92	± 23	110	± 28
Zink	9400	± 2400	100	± 25	7900	± 2000

Tabell A 7. Rapporteringsgränser för uppmätta metaller

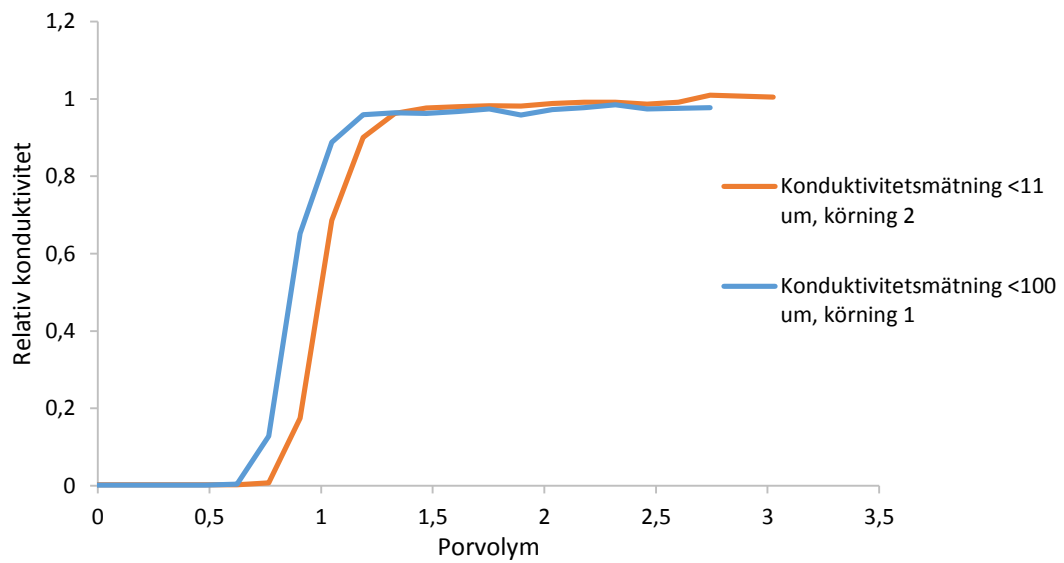
Ämne	Rapporteringsgräns ($\mu\text{g/l}$)	Ämne	Rapporteringsgräns ($\mu\text{g/l}$)
Arsenik	0,2	Koppar	0,5
Barium	10	Krom	0,5
Bly	0,2	Nickel	0,5
Kadmium	0,02	Vanadin	0,5
Kobolt	0,05	Zink	3

TRANSPORTEEXPERIMENT I SANDPACKAD KOLONN

Tabell A 8. Mätvärden från kolonnförsök med släckvatten i kiselsand 250-400 μm med partiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ samt med partiklar $\leq 100 \mu\text{m}$

	Släckvatten körning 1 < 11 μm	Släckvatten körning 2 < 11 μm	Släckvatten körning 1 < 100 μm	Släckvatten körning 2 < 100 μm
Initialabsorbans	2,21	2,21	5,59	5,59
Maximal absorbans	2,43	2,38	2,52	2,48
Maximal relativ absorbans	1,03	1,01	0,439	0,432
Initialkonduktivitet ($\mu\text{S/cm}$)	4660	4660	5230	5230
Maximal konduktivitet ($\mu\text{S/cm}$)	-	4700	5150	-
Maximal relativ konduktivitet	-	1,01	0,985	-

Konduktivetsmätning prov 2 $\leq 11 \mu\text{m}$ och $\leq 100 \mu\text{m}$



Figur A 1. Relativ konduktivitet som funktion av porvolym i prov 2 med släckvattenpartiklar $\leq 11 \mu\text{m}$ samt $\leq 100 \mu\text{m}$.