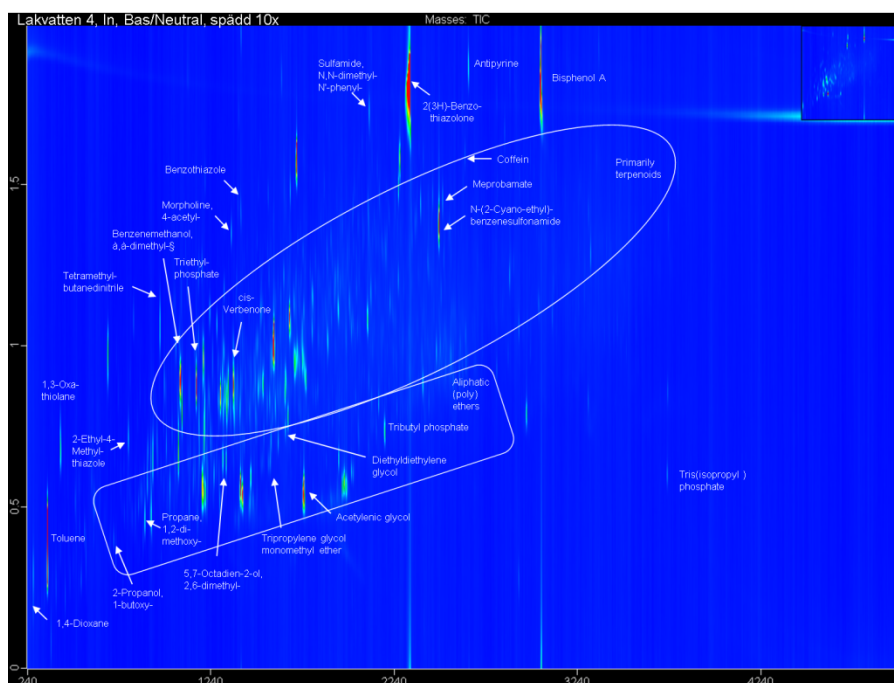


# RAPPORT

NATURVÅRDSVERKET

## Screening av organiska ämnen i lakvatten

UPPDRAGSNUMMER 1270479000



SLUTVERSION

MALMÖ

2013-05-03

SWECO ENVIRONMENT AB  
SÖDRA REGIONEN

1 (81)

**Sweco**  
Hans Michelsensgatan 2  
Box 286  
SE-201 22 Malmö, Sverige  
Telefon +46 (0)40 167000  
Fax +46 (0)40 154347  
www.sweco.se

Sweco Environment AB  
Org.nr 556346-0327  
Styrelsens säte: Stockholm

En del av Sweco-koncernen

Martijn van Praagh  
Malmö  
Telefon direkt +46 (0)40 167216  
Mobil +46 (0)761334344  
martijn.van.praagh@sweco.se

# INNEHÅLLSFÖRTECKNING

|                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Sammanfattning</b>                                       | <b>6</b>  |
| <b>1 Inledning</b>                                          | <b>8</b>  |
| 1.1 Bakgrund                                                | 8         |
| 1.2 Mål                                                     | 9         |
| <b>2 Övergripande projektplan</b>                           | <b>10</b> |
| <b>3 Val av deponier</b>                                    | <b>12</b> |
| 3.1 Typer av deponier                                       | 12        |
| 3.2 Metodik för val av deponier                             | 12        |
| 3.3 Utvalda deponier och typ av lakvatten                   | 15        |
| 3.4 Regional förtätning och tillkommande deponier           | 16        |
| <b>4 Provtagningsstrategi och provtagningsmetoder</b>       | <b>17</b> |
| 4.1 Översikt                                                | 17        |
| 4.2 Provtagningspunkter                                     | 18        |
| 4.3 Provtagning av vatten                                   | 19        |
| 4.4 Provtagning av fasta matriser                           | 19        |
| 4.5 Biota                                                   | 20        |
| 4.6 Prov- och analysomfattning                              | 20        |
| <b>5 Provhantering, provberedning/extraktion och analys</b> | <b>20</b> |
| 5.1 Övergripande Provhantering                              | 20        |
| 5.2 Provberedning/extraktion av vattenprov                  | 20        |
| 5.3 Filter                                                  | 23        |
| 5.4 Sediment- och slamprover                                | 23        |
| 5.5 Biologiska prover                                       | 23        |
| 5.6 Derivatisering                                          | 24        |
| <b>6 Kemiska analyser</b>                                   | <b>24</b> |
| 6.1 Bred analytisk screening och semikvantifiering (fas 1)  | 24        |
| 6.2 Riktad analytisk screening och kvantifiering (fas 2)    | 25        |
| 6.2.1 Urval av ämnen från fas 1                             | 25        |
| 6.2.2 Kvantifiering                                         | 25        |
| 6.2.3 Allmänekemiska parametrar                             | 25        |
| <b>7 Ekotoxikologiska och biokemiska effektmätningar</b>    | <b>26</b> |
| 7.1 Metoder                                                 | 26        |

2 (81)

RAPPORT  
2013-05-03

SCREENING AV ORGANISKA ÄMNEN I LAKVATTEN

|           |                                                                      |           |
|-----------|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 7.1.1     | Microtox                                                             | 26        |
| 7.1.2     | Östrogena-, androgena-, och dioxinlika ämnen                         | 26        |
| 7.2       | Typer av prover och studier av effektmätningar                       | 27        |
| 7.2.1     | Reningseffektivitet                                                  | 27        |
| 7.2.2     | Samverkanseffekter                                                   | 28        |
| 7.3       | Extraherbara östrogena ämnen efter rening                            | 29        |
| <b>8</b>  | <b>Utvärdering av allmänkemiska parametrar</b>                       | <b>29</b> |
| <b>9</b>  | <b>Resultat organiska ämnen i lakvatten och recipienter</b>          | <b>30</b> |
| 9.1       | Breda screeninganalyser (fas 1)                                      | 30        |
| 9.2       | PBT-klassning och urval av ämnen från fas 1                          | 32        |
| 9.3       | Riktade kemiska analyser (fas 2)                                     | 33        |
| 9.3.1     | Inkommande och utgående lakvatten                                    | 33        |
| 9.3.2     | Skilnader i utgående lakvatten mellan gamla och nya deponier         | 35        |
| 9.3.3     | Halter i recipienter                                                 | 37        |
| 9.3.4     | Ämnen i fas 2 som inte har analysresultat                            | 37        |
| 9.4       | Rangordning av ämnen                                                 | 39        |
| 9.4.1     | Halt utgående lakvatten                                              | 39        |
| 9.4.2     | Halt i recipient                                                     | 40        |
| 9.4.3     | Summerad rangordning av viktiga organiska ämnen i lakvatten          | 41        |
| 9.5       | Effektbedömning för recipient                                        | 42        |
| 9.6       | Jämförelse med andra källor                                          | 44        |
| <b>10</b> | <b>Utvärdering av effektmätningar</b>                                | <b>46</b> |
| 10.1      | Reningseffektivitet - Effektmätningar i ingående och utgående vatten | 46        |
| 10.1.1    | Akut toxicitet – Microtox                                            | 46        |
| 10.1.2    | Dioxinlik effekt från stabila och mindre stabila ämnen (DR-CALUX a)  | 47        |
| 10.1.3    | Dioxinlik effekt från stabila ämnen (DR-CALUX b)                     | 49        |
| 10.1.4    | Östrogena ämnen (ER-CALUX) och androgena ämnen (AR-CALUX)            | 49        |
| 10.1.5    | Slutsatser reningseffektivitet m.a.p. effektmätningar                | 50        |
| 10.2      | Samverkanseffekter och totaltoxicitet av organiska ämnen             | 51        |
| 10.2.1    | Översikt                                                             | 51        |
| 10.2.2    | Microtox på sammanslaget (total)prov                                 | 51        |
| 10.2.3    | Microtox - samverkanseffekter                                        | 52        |
| 10.2.4    | Östrogena och androgena ämnen - samverkanseffekter                   | 56        |
| 10.2.5    | Dioxinlika ämnen - samverkanseffekter                                | 57        |
| 10.2.6    | Screening av delfraktioner                                           | 59        |
| 10.2.7    | Slutsatser samverkanseffekter och dioxinlika effekter                | 60        |
| <b>11</b> | <b>Reningseffektivitet</b>                                           | <b>61</b> |
| 11.1      | Reningsgrad för utvalda ämnen fas 1                                  | 61        |

## INNEHÅLLSFÖRTECKNING

|           |                                                                                       |           |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 11.2      | Reningsgrad för utvalda ämnen fas 2                                                   | 62        |
| 11.2.1    | Reningsgrad av persistenta ämnen fas 2                                                | 66        |
| 11.3      | Möjligheter till förbättrad rening                                                    | 70        |
| 11.4      | Betydelse av resultaten för kontrollprogram på deponier                               | 70        |
| <b>12</b> | <b>Sammanfattande slutsatser</b>                                                      | <b>71</b> |
| 12.1      | Vilka organiska ämnen förekommer i lakvatten?                                         | 71        |
| 12.2      | Skiljer sig lakvatten från gamla och nya deponier i sitt innehåll av organiska ämnen? | 71        |
| 12.3      | Hur stor är miljöpåverkan från deponier i relation till andra utsläppskällor?         | 71        |
| 12.4      | Vilka lakvattenämnen återfinns i recipienten?                                         | 72        |
| 12.5      | Innebär organiska ämnen i lakvatten risker för recipienter?                           | 73        |
| 12.5.1    | Effekter av totalbelastning                                                           | 73        |
| 12.5.2    | Toxicitet i utgående ej filtrerat lakvatten                                           | 74        |
| 12.5.3    | Toxicitet i fraktionerat utgående lakvatten                                           | 74        |
| 12.5.4    | Samverkanseffekter i utgående lakvatten                                               | 74        |
| 12.5.5    | Riskkvoter i recipient                                                                | 75        |
| 12.5.6    | Slutsatser om recipientrisker med organiska ämnen i lakvatten                         | 76        |
| 12.6      | Vilka är de viktigaste organiska ämnena i utgående lakvatten                          | 76        |
| 12.7      | Hur bör ett kontrollprogram avseende organiska ämnen utformas?                        | 77        |
| 12.8      | Vilka rekommendationer ges angående lokal rening av organiska ämnen i lakvatten       | 78        |
| <b>13</b> | <b>Referenser</b>                                                                     | <b>80</b> |

---

## **Bilagor**

Bilaga 1 – Översikt över provtagningsplatser samt biotaprover för respektive deponi

Bilaga 2 – Typ av provtagningsmetod som använts vid provtagningsplatserna

Bilaga 3 – Prov- och analysomfattning

Bilaga 4 – 2D kromatogram

Bilaga 5 – Fysikalisk-kemiska parametrar hos lakvattnen

Bilaga 6 – Uppmätta halter i fas 1

Bilaga 7 – Namn på ämnesgrupper

Bilaga 8 – Urval av ämnen till kvantitativ analys i fas 2

Bilaga 9 – Statistik halter in och ut alla deponier, fas 2

Bilaga 10 – Halter i olika matriser vid huvuddeponierna

Bilaga 11 – Halter i utgående vatten samt rangordning, alla deponier

Bilaga 12 – Rangordning av förhöjda halter nedströms

Bilaga 13 – Summerad rangordning av ämnen

Bilaga 14 – Toxicitetsbedömning för ämnen med 20 högsta utgående halter vid huvuddeponierna

Bilaga 15 – Reningsgrad för ämnen där ingående halt överstiger minst 100 för minst 2 deponier

Bilaga 16 – Reduktion av allmänekemiska parametrar

## Sammanfattning

I detta projekt har 611 organiska ämnen identifierats och över 300 kvantifierats i lakvatten från upp till 21 deponier i Sverige. Med vissa undantag (t.ex. PFOS, PBDE och dioxin) är det troligt att majoriteten av organiska ämnen som förekommer i lakvatten i Sverige har identifierats med idag tillgänglig analysteknik. Som förväntat förekommer både produktrelaterade ämnen och en lång rad ämnen som är relaterade till biogeokemiska processer i deponierna. Medelhalter för vissa ämnen kan vara typiska för nya respektive gamla deponier, men flertalet av ämnena förekommer oavsett om deponin är aktiv eller avslutad.

Ur ett tillsyns- och riskhänseende är inte det totala antalet ämnen i lakvatten av störst intresse, utan snarare vilka ämnen som förekommer i utgående lakvatten efter rening och i recipient samt vilka ämnen som utgör störst risk för recipienten. I utgående lakvatten till recipient uppmättes ca 200 organiska ämnen över bestämningsgräns, av dessa förekom ca 150 i halter över 0.1 µg/l. Rekommendationer angående vilka ämnesgrupper som bör analyseras i utgående lakvatten för att täcka in de viktigaste ämnena ges i avsnitt 12.6. I recipienterna förekom 120 ämnen i högre halter nedströms deponin i antingen ytvatten, sediment eller biota. Även där var halterna ofta mycket låga (<0.1 µg/l eller µg/kg). Ämnen som ändå förekom i tydligt högre halter nedströms deponin redovisas i kapitel 12.4 tillsammans med förslag på ämnesgrupper som kan analyseras i olika recipientmatriser för att eftersöka dessa ämnen.

Analysen på lakvatten samt toxicitetstester gjordes både på lakvatten före och efter rening. En utvärdering visade att reningseffektiviteten var god till mycket god för de flesta ämnen samt att reningsprocesserna reducerade toxiciteten kraftigt (>90%). Det var också tydligt att mer avancerade reningsanläggningar (t.ex. SBR med efterföljande polering) var mer effektiva i att rena organiska ämnen och bättre reducera toxiciteten jämfört med enklare system (t.ex. i en våtmark).

Trots reduktionen i reningssystemen kan det inte uteslutas att utgående lakvatten innebär en risk för recipienter även om eventuella effekter troligtvis är begränsade givet de låga halterna i utgående lakvatten och i recipienten samt den begränsade toxiciteten i utgående lakvatten. Det bör dock noteras att toxiska effekter, främst dioxinlika effekter, förekom i utgående lakvatten. En begränsad riskbedömning visar att kvoterna mellan halter i utgående lakvatten och den lägsta acceptabla riskkoncentration överstegs kraftigt för ett fåtal ämnen, medan riskkvoten var under 1 i 65 % av fallen. Riskbilden kompliceras samverkans effekter mellan organiska ämnen i utgående lakvatten påvisades i projektet. Samverkans effekterna var begränsade för östrogena och androgena effekter samt Microtox, men tydliga för dioxinlika effekter. Detta innebär möjligtvis att den totala belastningen av ämnen med liknande effekter bör utvärderas snarare än enskilda ämnen.

I projektet har det också gjorts en ansats till att identifiera de viktigaste organiska ämnena i lakvatten. Klassningen av ämnen som viktiga baserades på deras halter i utgående lakvatten och om halt är förhöjda i recipient nedströms deponi. Även om denna rankning kan användas på en övergripande nivå, t.ex. i uppströmsarbetet med att reducera

förekomst av dessa ämnen i samhället, är den inte det viktigaste resultatet när det gäller tillsyn och övervakning vid enskilda deponier. Där är snarare förekomsten i utgående lakvatten och recipient samt förslag på ämnesgrupper att analysera av större vikt.

Vid en jämförelse mellan den totala årliga belastningen på den yttre miljön från deponier kontra utgående vatten vid avloppsreningsverk och slam var deponier generellt en mycket mindre källa av föroreningar till den yttre miljön jämfört med avloppsreningsverk. För något ämne var belastningen likvärdig. Av intresse är också att äldre deponier enligt beräkningen belastar den yttre miljön i betydligt högre grad än nyare deponier. Det sistnämnda bör vara av vikt för tillsynsarbetet i Sverige.

## 1 Inledning

### 1.1 Bakgrund

Antalet aktiva deponier i Sverige har minskat kraftigt de senaste åren. Anledningen är framförallt genomgripande lagändringar: införandet av deponeringsdirektivet i svensk lagstiftning genom deponeringsförordningen (SFS 2001:512), förbud mot deponering av brännbart och organiskt avfall samt skatt på avfall som deponeras. Naturvårdsverket redovisar i sin statistik (2006) 310 aktiva deponier, både under kommunal och privat regi. Idag finns det ungefär ett 70-tal aktiva deponier i Sverige (förutom industrideponier).

Det högst troligt att existerande deponier innehåller en stor del av de kemiska ämnen som har använts i hushåll, företag och offentliga verksamheter under de senaste 100 åren.

Vatten som infiltrerar in i deponierna bildar lakvatten som innehåller en rad organiska och oorganiska ämnen från avfallet. Så länge vatten kan infiltrera uppstår lakvatten, i större mängder under deponiernas aktiva fas, men även långt efter att deponierna har avslutats och sluttäckts. Det är sannolikt att de kemikalierna i deponerat avfall kommer att förekomma i lakvatten under en lång tid framöver.

Undersökningar har genomförts med syfte att karaktärisera Svenska deponiers lakvatten med avseende på dess innehåll av organiska ämnen (Öman m.fl. 2000, Öman m.fl. 2007). Resultaten från dessa mätningar har sedan varit basen för rekommendationer om hur lakvatten skall karaktäriseras och bedömas (Öman m.fl. 2000). Dock utgår mätningarna från ett angreppssätt där man till stora delar riktat analyserar en rad "klassiska" organiska ämnen i lakvatten istället för att förutsättningslöst ställa sig frågan: Vilka som är de vanligast förekommande ämnena i lakvatten från deponier?

Med anledning av ovanstående finansierade Naturvårdsverket år 2010 en förstudie om organiska riskämnen i lakvatten. I denna studie gjordes en litteraturgenomgång av vilka organiska ämnen som påträffats i lakvatten, både internationellt och i studier utförda i Sverige. Resultaten användes i en översiktlig "riskanalys" där farligheten av påträffande ämnen bedömdes med hjälp av dessa ämnens potentiella persistens, potential för Bioackumulering samt Toxicitet (PBT bedömning). Totalt identifierades 930 organiska ämnen som påträffats i lakvatten från deponier i USA, Europa och Asien. 334 av dessa ämnen har dessutom påträffats i lakvatten från Svenska Deponier (mestadels stickprov vid enskilda deponier i studier finansierade av Naturvårdsverket). Av de 930 ämnen som påvisats kunde en PBT-bedömning genomföras för 699. För dessa visades att:

1. Nära hälften av ämnena kunde klassificeras som persistenta eller mycket persistenta.
2. Relativt få ämnen kunde klassificeras som bioackumulerande.
3. Mer än hälften av alla ämnen kunde klassificeras som mycket toxiska eller toxiska.

Andra viktiga slutsatser från litteraturstudien var att:

- Behandlingseffektiviteten och lämpliga behandlingsmetoder i lokala anläggningar är ytterst varierande inom den extremt heterogena grupp av ämnen som kan förekomma i lakvatten.
- Det är troligt att ämnen med toxikologiska samverkanseffekter förekommer i lakvatten.
- Det deponerade materialets sammansättning, regionala skillnader (temperatur och nederbörd), deponiers driftsätt samt deponiålder påverkar lakvattnets innehåll av organiska ämnen. Detta kan innebära att mixen av organiska ämnen är unik för varje deponi.

I Sverige minskar för närvarande andelen deponier som är anslutna till kommunala reningsverk. Anledningar till detta är bl.a. ökade krav från tillsynsmyndigheten eller att verksamhetsutövaren certifierar slammet. Vid en certifiering enligt REVAQ måste verksamhetsutövaren antingen koppla bort lakvatten eller visa att tillkommande lakvatten är "harmlost".

Lokal lakvattenbehandling tillämpas troligen vid ca hälften av dagens aktiva avfallsanläggningar med deponering (enligt siffrorna från Avfall Sverige, Svensk avfallshantering 2012) och kommer att tillämpas i allt högre grad. Det blir således allt viktigare att ha en god kunskap om det potentiella innehållet i lakvatten.

Sammanfattningsvis är kunskapen om det egentliga innehållet av organiska ämnen i lakvatten från svenska deponier begränsad. Det finns inte någon samlad bild av antalet organiska ämnen på deponier eller i vilken omfattning dessa läcker ut med lakvatten.

Lakvatten från deponier har valts ut bl.a. på grund av att Naturvårdsverket i den nationella avfallsplanen (liksom i Baltic Sea Action Plan) konstaterat att kunskapsunderlaget behöver förbättras om såväl innehåll, påverkan som långsiktiga risker med lakvatten. Detta gäller inte minst för organiska miljögifter.

## 1.2 Mål

Målet med denna studie är att:

- A: bestämma vilka organiska ämnesgrupper/ämnen som förekommer i inkommande och utgående lakvatten
- B: fastställa i vilken grad ämnen som återfinns i utgående lakvatten även återfinns i recipienter
- C: fastställa möjliga orsaker till att ämnen inte försvinner i lokala reningssteg
- D: bidra till att utformningen av miljömässigt relevanta och kostnadseffektiva kontrollprogram
- E: stödja en bedömning av miljöpåverkan från deponier i relation till andra utsläppskällor

F: Förbättra kunskapen om hur effektiva olika typer av lokala reningstekniker/behandlingsmetoder är för organiska ämnen.

## 2 Övergripande projektplan

Upplägget baseras på följande huvudprinciper:

- Val av deponier ska framförallt återspegla den idag aktiva deponeringsverksamheten men i viss utsträckning även ta hänsyn till äldre deponering för att få en övergripande bild över organiska riskämnen i lakvatten (se kapitel 3).
- Ett stegvist förfarande används, där varje steg innebär en mer förfinad förståelse av föroreningsbilden i lakvatten och recipienten (se kapitel 4).
- Provtagningen och analystekniker tar i så stor utsträckning som möjligt hänsyn till driftförhållanden på deponier samt till lakvattnets ofta komplexa och potentiellt analysstörande kemikalisk-fysiska egenskaper (se kapitel 4).
- Så långt det är möjligt eftersöka alla ämnen i lakvatten istället för att välja ut vissa ämnesgrupper (se kapitel 5).

Den övergripande strategin för projektet beskrivs i Tabell 2-1 nedan. I tabellen hänvisas till de olika avsnitten där varje moment beskrivs mer i detalj.

**Tabell 2-1. Övergripande arbetsmoment i screeningstudien.**

|       | Steg                                  | Ingående moment                                                                                                                                                                                                               | Hänvisning      |
|-------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Fas 1 | 1 Val av deponier                     | 6 deponier valdes ut baserat på basis av deras förmåga att nå uppsatta mål.                                                                                                                                                   | Kapitel 3       |
|       | 2 Provtagning                         | Provtagning av ingående och utgående lakvatten samt fast matris (sediment/slam) på deponi.                                                                                                                                    | Kapitel 4 och 5 |
|       | 3 Identifiering av förekommande ämnen | GC*GC-MS metoder användes för identifiering av alla förekommande ämnen i lakvatten samt fast matris.                                                                                                                          | Avsnitt 6.1     |
|       | 4 Urval av relevanta ämnen till fas 2 | Statistisk utvärdering och PBT-klassning av ämnen som förekommer i höga halter i minst två lakvatten eller i höga halter i sediment/slam.                                                                                     | Avsnitt 6.2.1   |
| Fas 2 | 5 Förnyad provtagning                 | Provtagning av ingående och utgående lakvatten samt fast matris på deponi. Provtagning av vatten, sediment och biota i recipient.                                                                                             | Kapitel 4 och 5 |
|       | 6 Riktade analyser                    | GC*GC-MS analys för kvantifiering av utvalda ämnen på deponi och i recipient.                                                                                                                                                 | Avsnitt 6.2     |
|       | 7 Toxicitetstester                    | Toxicitet mäts i utgående och ingående lakvatten.                                                                                                                                                                             | Avsnitt 7.2.1   |
|       | 8 Samverkans-effekter                 | Utvärdering av samverkans-effekter genom SPE-fraktionering av lakvattenprov följt av toxicitetstestning på de olika fraktionerna. GC*GC-MS analys för identifiering av förekommande ämnen i fraktioner från en utvald deponi. | Avsnitt 7.2.2   |
|       | 9 Utvärdering                         | Allmänkemiska parametrar                                                                                                                                                                                                      | Kapitel 8       |
|       |                                       | Ämnen som återfinns i lakvatten från deponier                                                                                                                                                                                 | Kapitel 9       |
|       |                                       | Deponiers miljöbelastning i jämförelse med andra källor                                                                                                                                                                       | Avsnitt 9.6     |
|       |                                       | Recipientpåverkan från deponi                                                                                                                                                                                                 | Kapitel 10      |
|       |                                       | Samverkans-effekter                                                                                                                                                                                                           | Avsnitt 10.2    |
|       |                                       | Reningsgrad för olika ämnen och olika typer av reningssteg                                                                                                                                                                    | Kapitel 11      |
|       |                                       | Slutgiltigt fastställande av viktigaste problemämnena                                                                                                                                                                         | Kapitel 12      |
|       |                                       | Rekommendationer för kontrollprogram                                                                                                                                                                                          | Avsnitt 12.7    |

### 3 Val av deponier

En viktig del av projektet har varit att välja ut representativa deponier vilket beskrivs nedan.

#### 3.1 Typer av deponier

Deponier kan delas i två huvudgrupper:

1. *Nedlagda ("gamla") deponier (eng. "dumps")*

Dessa saknar ofta ett insamlingssystem för lakvatten, en avancerad täckning eller ett uppsamlingssystem för gas. Även deponins geografiska position och kunskapen om vad som har deponerats är oftast bristfällig. Lakvattenspridning kan vara diffus, d.v.s. okontrollerad via grundvatten och avfallet som har mottagits är ofta blandat hushålls- och industriavfall.

➔ Deponi 5 och 6 faller inom denna grupp.

2. *Deponier i drift (aktiva) eller avslutade mellan 2001 och 2008 (eng. "sanitary landfill")*

Aktiva deponier är utrustade med en geologisk barriär för att sakta ned det diffusa läckaget till grund- eller ytvatten. Om deponigas uppstår i betydande mängder samlas den liksom lakvatten in och det finns någon form av lakvattenrening (se nedan).

Deponier som avslutats efter 2001 och inte uppfyller alla kraven avseende skyddsåtgärder har eller får en sluttäckning i enlighet med deponeringsförordningens krav. Annat att beakta är:

- Deponierna i denna grupp är antingen deponier för icke-farligt avfall eller farligt avfall med olika krav avseende mottagning av avfall, skyddsåtgärder, kontroll och behandling av lakvatten
- Deponierna bedrivs antingen under kommunal eller privat regi. Deponeringsdirektivet gäller dock oavsett huvudman.

➔ Deponierna 1 - 4 faller inom grupp a eller b.

#### 3.2 Metodik för val av deponier

Ingen deponi liknar någon annan till 100 % vilket även innebär att lakvattnets kemiska sammansättning antas variera (kraftigt) mellan deponier. Därför har det varit viktigt att de deponier som väljs så långt det är möjligt representerar ett antal deponispecifika parametrar för att få ett representativt urval av organiska ämnen i lakvatten i Sverige. För att uppnå detta har följande kriterier varit vägledande vid val av deponier:

*Både hushållsavfall- och industrideponier ska vara representerade*

En övergripande skillnad mellan industri- och hushållsavfall kan vara att industrideponier är monodeponier (eller snarare oligodeponier) med ett fåtal typiska avfall som har mottagits eller mottas. Idag är mängden industriavfall som deponeras större än mängden hushållsavfall. Deponier under kommunal regi innehåller ofta flera olika fraktioner eller deponiceller med både blandat och sorterat hushålls- och industriavfall. Både hushållsavfall och industriavfall ska vara representerade i denna studie, och framförallt

bygg- och rivningsavfall som utgör en misstänkt källa för organiska riskämnen i lakvatten. Mono- eller oligodeponier prioriteras inte i förslaget till screeningstudien för att inte begränsa avfallsslag som omfattas.

*Både icke-farligt och farligt avfall ska vara representerade*

Förr kunde deponier beskrivas som till exempel "schakttipp", "deponi för hushållssopor" eller "deponi för specialavfall". Sedan 2001 måste varje deponi som inte hade avslutats under det året tillhöra en av följande klasser: deponi för inert, icke-farlig eller farligt avfall. Deponier för enbart inert avfall utesluts ur denna studie. Anledningen är att sannolikheten för förekomsten av organiska ämnen bedöms som betydligt lägre. Sådana deponier tar framförallt emot jord, sten tegel och betong och får normalt inte innehålla farliga ämnen eller enbart i relativt låga halter. Dessutom definieras inert avfall i senaste ändringen av deponeringsförordningen (Förordning 2012:371) som avfall som *har en total lakbarhet, ett totalt föroreningsinnehåll och en ekotoxicitet hos lakvattnet som är obetydlig och inte äventyrar kvaliteten på yt- eller grundvatten*.

Både deponier som tar emot icke-farligt avfall och farligt avfall ska vara representerade. Fokus läggs alltså inte enbart på deponier för farligt avfall, även om det kan antas att dessa innehåller fler och större mängder farliga ämnen än deponier för icke-farligt avfall. Deponier för icke-farligt avfall kan dock ta emot visst farligt avfall även efter mottagningskriterierna trädde i kraft i enlighet med föreskrifter (NFS 2004:10) om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall. Dessutom utesluter en klassificering som icke-farligt avfall i enlighet med avfallsförordningen 2011:927 (som ersatte 2001:1063) inte att ett avfall innehåller farliga ämnen som potentiellt kan lakas ut. Anledningen är att avfallets farlighet delvis bedöms mot olika haltgränser av potentiellt farliga ämnen inte mot om farliga ämnen förekommer över huvud taget.

*Deponier under sluttäckning och aktiva deponier ska vara representerade*

Gruppen deponier under avslutning efter 2008 (som sluttäcks idag) är nästa lika stor som den som förblir i drift (ca 100-150 deponier sluttäcks). Dessa deponier har ofta en lakvatteninsamling och ibland en lakvattenrening. Dessutom används i stor utsträckning avfall från industri och förorenade massor till sluttäckningen; En stor del av återvinningen av det farliga avfallet utgjordes av förorenade jordmassor eller avfall från förbränning, som behandlades och användes som täckningsmaterial vid deponier (Avfall Sverige 2010).

*Äldre nedlagda deponier skall vara representerade*

Dessa misstänks utgöra okontrollerade källor till recipienter och därför bör de vara med i denna screeningstudie. Det finns dessutom förmodligen ett stort antal av dessa (se ovan). Eftersom det inte finns insamlingssystem för lakvatten eller reningssystem blir dock omfattningen av provtagning i dessa lägre än på aktiva deponier.

*Stora avfallsmängder ska vara representerade*

Mängden avfall som har mottagits på deponier som ingår i studien är av vikt för att erhålla en någorlunda representativ bild över organiska ämnen från deponier. Det kan inte utgåas ifrån att stora deponier per automatik ger upphov till fler och högre halter av organiska

ämnen i sitt lakvatten, men sannolikheten är större. Dessutom har deponiernas storlek betydelse för att göra en bedömning av den allmänna miljöpåverkan av organiska ämnen i lakvatten i relation till andra utsläppskällor.

För varje kategori av deponi som ska vara representerad väljs den största eller en av de stora deponierna i Sverige om det är lämpligt och förenligt med avseende på de andra målen.

*Aktiva deponier måste ha ett system för insamling av lakvatten*

Att både beskriva och kvantifiera organiska ämnen som läcker diffust från en deponi utan lakvatteninsamling utgör både praktiska och systematiska problem som försvårar en utvärdering. Vi inkluderar aktiva deponier i screeningstudien där det finns gamla och avslutade deponiceller eller -delar. Därigenom kan, om det anses underlätta tolkningen av resultaten, en bild av möjliga bidrag av organiska ämnen till lakvatten från äldre avfall erhållas.

*Olika lokala lakvattenbehandlingssystem ska vara representerade*

De förhärskande lokala behandlingssystemen för lakvatten från deponier i Sverige är förmodligen behandling i en luftad damm följt av överföring till ett mark-växtsystem eller infiltration respektive översilning (se Lakvatten från deponier, fakta 8306, Naturvårdsverket 2008).

Följande lakvattenbehandlingssystem ska ingå i studien:

1. ett ytintensivt system som utnyttjar "naturliga" reningsprocesser, såsom mark-växtsystem, översilning eller anlagd våtmark.
2. ett system som använder sig av ett av ovanstående men dessutom av ett ytterligare reningssteg, t.ex. aktivslam.
3. ett teknologintensivt system som satsvis biologisk rening (SBR) eller kemisk fällning.
4. En förbehandling av lakvatten till exempel genom luftning och sedimentering med anslutande överledning till kommunalt reningsverk är fortfarande den förhärskande lakvattenbehandlingsmetoden (samma referens som ovan). Samma slags behandlingssteg kommer att ingå i denna studie (utjämning och sedimentering krävs i regel för de flesta lakvattenbehandlingssystem). Därigenom inkluderas denna mest utbredda (för)behandlingen i vår studie; vi avser således inte att särskilt inkludera en deponi enbart med denna metod i screeninguppdraget.

*Deponier från olika delar av landet ska (om möjligt) vara representerade*

Geografiska skillnader i industriproduktion och konsumtionsmönster kan resultera i olika innehåll lakvatten. Teoretiskt kan det även finnas geografiska skillnader i hur deponier har byggts och bedrivits. Dessa skillnader spelar dock en underordnad roll sedan införandet av deponeringsdirektivet, eftersom de funktionella kraven är samma och avfallet som går till deponin karakteriseras. Således finns det möjligheter att spåra och kartlägga eventuella skillnader utifrån avfallet som har deponerats, och det behöver inte nödvändigtvis screeningstudien ta hänsyn till för att uppfylla sitt syfte.

Olika temperaturer och mängder nederbörd kan ge skillnader i lakvattensammansättning. Detta anses dock framförallt spela roll för lakvattenbehandlingen som är känslig för temperatur och flödessvängningar än för själva lakvattensammansättningen (se även Swecos litteraturgenomgång om organiska riskämnen i lakvatten i uppdrag av Naturvårdsverket). Det är snarare av intresse för screeningstudien att recipientens olika egenskaper kan variera geografiskt.

*Olika recipienter ska vara representerade, dock inte havet*

Den lokala recipientens egenskaper (storlek, kemiska egenskaper, eutrofiering, sedimentering, flödet, biota, etc.) inverkar på hur organiska ämnen i lakvatten påverkar recipientens kvalitet. Olika typer av recipienter skall således vara representerade i denna screeningstudie, och detta ska i möjligaste mån kombineras med geografiska skillnader (se kriteriet ovan angående deponier från olika delar av landet).

Havet uteslutas som recipient i denna studie p.g.a. att utspädning av organiska föroreningars i vatten och sediment bedöms som alltför stora.

### 3.3 Utvalda deponier och typ av lakvatten

Utvalda deponier har numrerats 1 till 6 och redovisas i Tabell 3-1 med avseende på hur de uppfyller ovanstående kriterier.

**Tabell 3-1. Matris som visar hur de utvalda deponierna uppfyller ovanstående kriterier.**

| Typ                     | Nr | Deponieegenskaper    |            |                  |                 |                            |                                      |                |             |
|-------------------------|----|----------------------|------------|------------------|-----------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------|-------------|
|                         | Nr | Typ av avfall        | Deponityp  | Status           | Avfalls-mängder | Lakvatten-uppsamling       | Behandlingssystem                    | Geografi       | Recipient   |
| Aktiva deponier         | 1  | hushåll och industri | IFA        | aktiv            | relativt stora  | ja                         | Luftad damm, våtmark                 | Norra Sverige  | Sjö         |
|                         | 2  | hushåll och industri | FA+IFA     | Under avslutning | Relativt stor   | ja                         | Utgjämning SBR, polering             | Mellan-sverige | Å och sjö   |
|                         | 3  | hushåll och industri | IFA och FA | Aktiv/sluttäckt  | stora           | ja                         | damm, aktivslam, mark-växt-          | Mellan-Sverige | Grundvatten |
|                         | 4  | hushåll och industri | FA+IFA     | aktiv            | stora           | ja                         | Utgjämning, SBR, fällning + polering | Södra Sverige  | bäck        |
| Äldre nedlagda deponier | 5  | hushåll och industri | FA och IFA | avslutat         | stora           | Ja, läckage från äldre del | Ingen                                | Södra Sverige  | Grundvatten |
|                         | 6  | hushåll och industri | IFA        | avslutat         | små, typiska    | nej, icke fullgod          | Nej, icke fullgod                    | Mellansverige  | Grundvatten |

IFA= icke-farligt avfall, FA=farligt avfall (särskilt för gamla deponier kan IFA och FA enligt i dag gällande avfallsförordning vara missvisande).

I Sverige är deponier sedan flera decennier en del av avfallsanläggningar där avfall hanteras med flera olika metoder (sortering, mellanlagring, kompostering, m.m.). Detta har lett till att det på de flesta deponierna inte är möjligt att insamla icke-uppblandat lakvatten. Detsamma gäller för behandlat lakvatten. Endast på senare år har önskemål och krav ställts på separering av de förorenade vatten som uppkommer vid sådana anläggningar. För deltagande deponier beskriver Tabell 3-2 källor till det lakvatten som insamlas.

**Tabell 3-2. Verksamheter inom avfallsanläggningarna som bidrar till lakvatten vid huvuddeponierna i denna studie.**

| Deponi | Källa som bidrar till lakvatten     | Andel lakvatten |
|--------|-------------------------------------|-----------------|
| 1      | Deponi, kompostering, sortering     | ca 30 %         |
| 2      | Deponi, mellanlagring och sortering | ca 80 %         |
| 3      | Deponi, mellanlagring, behandling   | ca 90 %         |
| 4      | Deponi                              | ca 100 %        |
| 5      | Deponi, delvis utspätt med GV       | <100 %          |
| 6      | Deponi, delvis utspätt med GV       | <100 %          |

### 3.4 Regional förtätning och tillkommande deponier

Efter genomförande av fas 1 (se Tabell 2-1) har enskilda deponiägare och länsstyrelser fått möjlighet att lägga till ytterligare deponier. Länsstyrelsen för Västra Götaland och Dalarna, valde att förtäta screeningstudien med 4 respektive 3 deponier (totalt 15 tillkommande deponier).

Vid tre tillkommande deponier användes bred screening av alla förekommande organiska ämnen (screeningsteknik 1, se avsnitt 6.1). Vid de övriga genomfördes riktade analyser i enlighet med fas 2 (se avsnitt 7.2). I Tabell 3-3 nedan redovisas kort vilka slags deponier som har tillkommit, om det finns lakvattenbehandling samt i så fall vilken behandlingsteknik som används. Observera att lakvattenprov från vissa anläggningar representerade både lakvatten från en gammal deponi, en deponi under sluttäckning och/eller en aktiv deponi och att deponierna kan ha tagit emot olika avfallslag (därför är summorna i tabellens olika delar inte alltid 15).

**Tabell 3-3. Tillkommande deponiers läge och egenskaper**

| <b>Egenskap</b>                               | <b>Antal</b> |
|-----------------------------------------------|--------------|
| <b>Geografiskt läge</b>                       |              |
| Norra                                         | 1            |
| Mellan                                        | 7            |
| Södra                                         | 7            |
| <b>Ålder/status (representerade deponier)</b> |              |
| gammal deponi                                 | 10           |
| deponi under sluttäckning                     | 6            |
| aktiv deponi                                  | 6            |
| <b>Avfall som deponera(t)s</b>                |              |
| Hushållsavfall                                | 10           |
| Industriavfall                                | 8            |
| Farligt Avfall                                | 5            |
| <b>Lakvattenbehandling</b>                    |              |
| ingen                                         | 4            |
| aktivt luftad damm                            | 5            |
| Kemisk Fällning                               | 1            |
| SBR                                           | 0            |
| Översilning/Mark-Växtsystem                   | 3            |
| Våtmark                                       | 1            |
| <b>Recipient</b>                              |              |
| ARV                                           | 8            |
| bäck                                          | 2            |
| sjö                                           | 3            |
| hav                                           | 2            |

## 4 Provtagningsstrategi och provtagningsmetoder

### 4.1 Översikt

Projektet är indelat i två provtagningsomgångar (se Tabell 2-1) där den första syftar till att leverera prover för att förutsättningslöst så många organiska ämnen som möjligt i lakvatten och den andra fokuserar på att kvantifiera de viktigaste ämnena i lakvatten samt recipient.

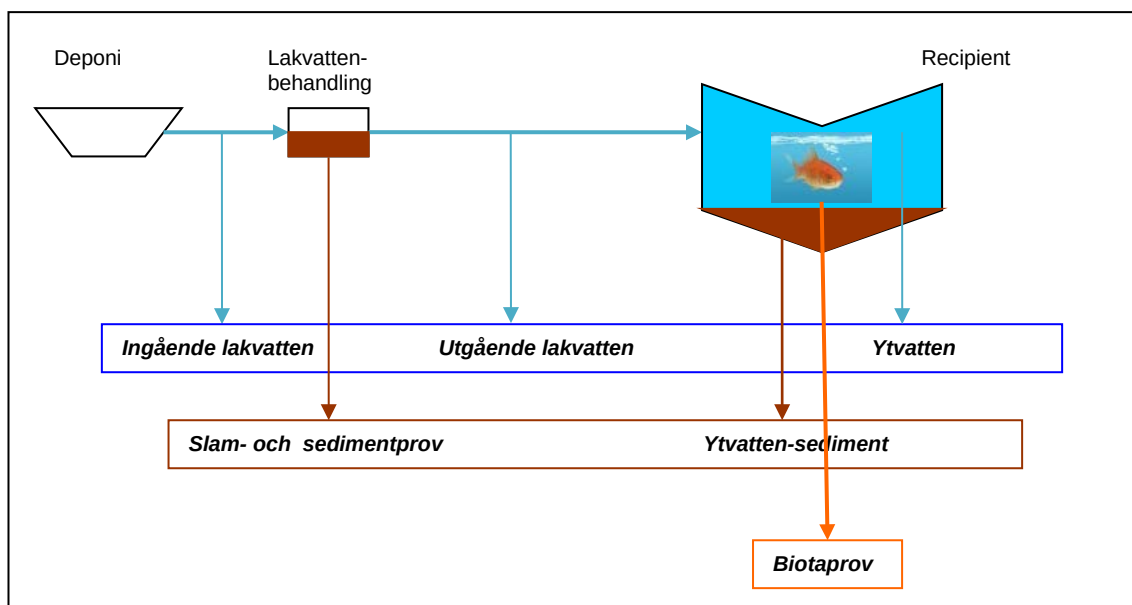
I fas 1 togs således prover närmast källan, det vill säga på inkommande och utgående lakvatten samt fasta matriser i reningsanläggningar (slam eller sediment). I fas 2 togs

prover på in- och utgående lakvatten, fasta matriser i reningsanläggningar samt recipient (vatten, sediment och biota).

Nedan beskrivs provtagningsstrategin för de ursprungliga 6 deponierna. I möjligaste mån har samma strategi använts eller rekommenderats för alla i förtätningen tillkommande deponierna (se avsnitt 3.4)

## 4.2 Provtagningspunkter

Provtagningspunkter har valts så att det lakvatten och de sedimentprover som tas är så representativa som möjligt för de deponier som undersöks. Figur 4-1 ger en schematisk bild över provtagningspunkterna.



**Figur 4-1. Typer av provtagningspunkter (kursiverat) vid deponierna.**

För att säkerställa goda provtagningsrutiner utgick instruktioner till provtagningspersonal som också mottog enhetliga provtagningskärl och material för kylförvaring. Samtliga vattenprover och sediment-/slam prover har kylts och skickats via obruten kylkedja för analys. Vid flödesproportionell eller tidsstyrd provtagning har vattenprover pumpats in i ett kylskåp eller kylbox. Biotaprover har frysts in och sedan skickats i fryst tillstånd för analys.

I Bilaga 1 redovisas en översikt över provtagningsplatser för respektive deponi samt vilka biotaprover som inhämtats.

I Bilaga 2 redovisas vilken typ av provtagningsmetod som används vid provtagningsplatserna.

#### 4.3 Provtagning av vatten

Givet att både lakvatten och ämnen i lakvatten förekommer episodiskt beroende på flödesmönster, infiltrationsmängder samt variabla mikrobiella processer i deponin så är det svårt att med punktprovtagning säkerställa att man verkligen jobbar med representativa prov i ett lakvatten. Därför användes flödes- eller tidsproportionell provtagning när detta var tekniskt möjligt. De flödesproportionella provtagarna mäter flödes hastigheten varefter provtagningsmängden anpassas efter det uppmätta flödet. Tidsproportionella provtagare tas en bestämd provmängd varje tidsenhet. De proportionella proven pumpas kontinuerligt till ett provkärl i en kylförvaring. Vid jämna flöden under provtagningsperioden bör tidsproportionell och flödesproportionell provtagning leverera samma halter i ett prov.

Många lakvattenbehandlingsmetoder såsom mark-växtsystem och satsvis biologisk rening körs säsongvis eller satsvis genom att lagra uppkommet lakvatten under vinterhalvåret eller en kortare period i en damm eller ett utjämningsmagasin innan det behandlas under sommarhalvåret eller efter behov. Uppehållstiden i lagringsdelen av lakvattenbehandlingen kan bli väldigt lång. I dessa fall kan det vara fördelaktigt att samla in ett blandprov från lagringsvolymen i stället för proportionell provtagning.

Vid deponi 3 och 4 pumpades insamlat orenat lakvatten till första reningssteget och därför kunde orenat vatten provtas som ett flödesstyrt prov för deponi 3 och som ett tidsstyrt prov för deponi 4. Provtagning har i dessa fall skett under 2-4 dygn.

Vid deponi 1 och 2 samlas orenat lakvatten i en damm utan att först ha passerat pumpställe där automatisk provtagare lämpligen kan installeras varvid proportionell provtagning inte kunnat användas. Inkommande/orenat lakvatten har för deponi 1 och 2 då provtagits som sammanslagningsprov från uppsamlingsdammen vid ett och samma tillfälle.

Vid deponi 5 och 6 togs prov från grundvattenrör installerade direkt på eller i anslutning till deponin. Detta antas att dessa prov mestadels består av lakvatten. Vattenprover i recipienter (fas 2) uttogs som samlingsprov. Under fas 2 uttogs samtliga prover på lakvatten och recipientvatten i september 2012.

#### 4.4 Provtagning av fasta matriser

I samråd med respektive deponi har en bedömning gjorts var i lakvattenbehandlingsprocessen den största partikelavskiljningen sker. Detta steg har valts för provtagning av fast matris.

För deponi 1 har sedimentprov tagits från uppsamlings-/sedimentationsdamm.

För deponi 3 har sedimentprov tagits från nitrifikations-/denitrifikationsdamm.

För deponi 2 och 4 har slamprov tagits från en SBR-reaktor.

#### 4.5 Biota

Biotaprover och sedimentprov i recipienter har insamlats från deponi 1-4. Deponi 5 och 6 har grundvatten som recipient och denna typ av prover var inte möjliga där.. Val av provtagningspunkter har anpassats efter rådande förhållanden på platsen och provtagningsplatser har anpassats så att provet uppströms representerar biota som inte kommit i kontakt med lakvattenutsläpp. Fiskprover uppströms och nedströms deponi 1 samt fisk uppströms deponi 2 har inhämtats med elfiske. Metspö har använts för fiske nedströms deponi 2 samt både uppströms och nedströms deponi 6. Vid deponi 4 har kräfta fiskats med burfiske både uppströms och nedströms deponin.

#### 4.6 Prov- och analysomfattning

I Bilaga 3 sammanfattas provtagningsomfattningen för kemiska analyser. Observera att det som benämns som ett lakvattenprov ibland representerar vatten från en längre tidsperiod eftersom flödes-/tidsproportionell provtagning används.

### 5 Provhantering, provberedning/extraktion och analys

#### 5.1 Övergripande Provhantering

Provhantering i fas 1 var förhållandevis okomplicerad och innebar att 14 prov skickades till Umeå Universitet för bred GC\*GC\*MS screening (se avsnitt 7.1).

Provhantering i fas 2 var betydligt mer komplicerad: Prov skickades till 4 olika laboratorier för både kemisk analys och effektmätningar. I vissa fall genomfördes förbehandling (fraktionering) på ett laboratorium varefter det skickades till ett annat för effektmätning.

Prov på vatten, slam, sediment och biota avsedda analyser av organiska ämnen (bred screeninganalys och riktad analys) sändes till Umeå Universitet. Där skedde en uppdelning/fraktionering av samtliga vattenprover för kemisk analys respektive toxikologiska tester. Delning av prover och fraktionering anpassades efter noggrann övervägning av känsligheten i de ekotoxikologiska och biokemiska mätmetoderna. Exempelvis gavs vägledning kring den uppkoncentration av provextrakt som krävs för test med Microtox från resultat publicerade av Baun *et al.* (2004). En översikt över provdelningen framgår av i Figur 5-1.

#### 5.2 Provberedning/extraktion av vattenprov

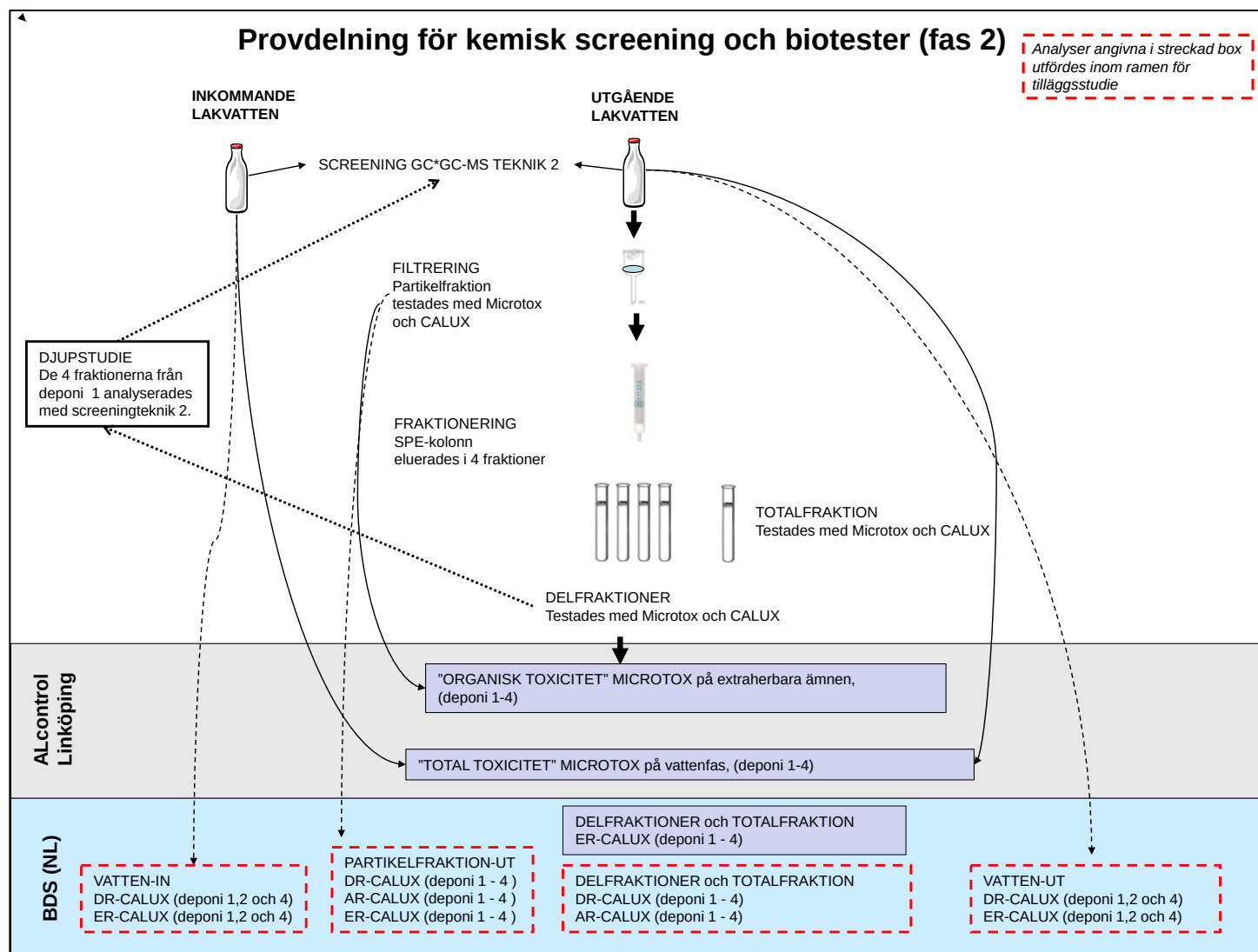
För kemiska screeninganalyser av lakvatten och recipientvatten användes ofiltrerat vatten. Cirka en liter vatten pH-justerades till pH 7 varefter provet extraherades med 3 ggr 150 ml diklormetan. Därefter justerades pH till pH 5 varefter extraktionen upprepades.

Inkommande och utgående lakvatten från deponi 1-4 sändes ofiltrerat till ALcontrol för effektmätningar med Microtox (se avsnitt 7.1.1). Inkommande och utgående lakvatten från deponi 1, 2 och 4 sändes även ofiltrerat till BDS för bestämning av dioxinlika ämnen (DR-CALUX) och östrogena ämnen (ER-CALUX) (se avsnitt 7.1.2).

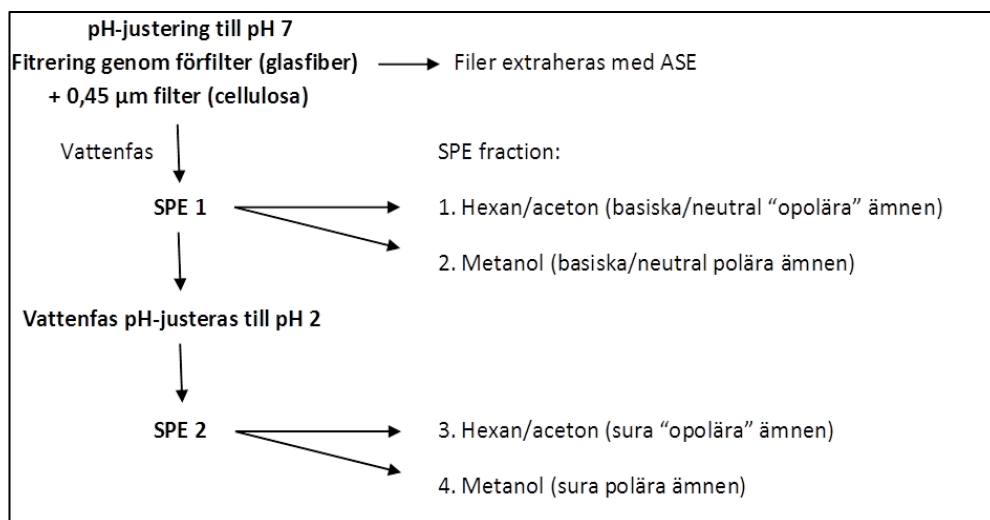
För bedömning av samverkanseffekter (se avsnitt 7.2.2) har effektmätningar genomförts på olika fraktioner av det utgående lakvattnet från deponi 1 – 4. Före fraktionering filtrerades lakvattenprover (ca 2 l) genom ett grövre filter (Fisher 13400-100K) och därefter med 0,45 µm filter (varierande antal filter per prov). Exakt volym samt mängd partiklar som avlägsnades noterades genom vägning.

Filtrerat vatten extraherades och fraktionerades med hjälp av fastfasextraktion (SPE) enligt Baun *et al.* (2004). I korthet ger denna metod en uppdelning i basisk-neutrala ämnen och sura ämnen samt mellan mindre och mer polära ämnen (se Figur 5-2). Resultat från fraktioneringen redovisas som exempel för Deponi 1 i Tabell 10-4.

Kemisk screening, toxicitetsmätning med Microtox samt biokemisk mätning med CALUX gjordes på de olika fraktionerna enligt det schema som visas i Figur 5-1. Delfraktioner för kemisk screening koncentrerades till 0,5 ml och delfraktioner för toxicitetstestning och biokemisk mätning indunstades i 30µl högkokande dimetylsulfoxid (DMSO).



Figur 5-1. Översikt över provdelning för de fyra aktiva deponierna i fas 2 (streckade ramar visar tillägsstudiens tester).



Figur 5-2. Fastfasextraktion (SPE) och fraktionering av utgående lakvatten från deponi 1-4.

### 5.3 Filter

Filter från filtrering av utgående lakvatten packades i 34 ml extraktionsceller och extraherades med högtrycksvätskeextraktion (ASE). Cellerna innehöll även packmaterial i form av tvättad Celite. Cellerna värmdes upp under 6 minuter till 110 °C och extraherades under 3 x 3 min med metanol. Efter varje 3 minuters extraktion trycktes lösningsmedlet ut med kvävgas (90 sekunder) till ett uppsamlingskärl och nytt lösningsmedel fylldes på för en andra extraktion. Ett blankprov från ASE genererades genom extraktion av en cell innehållandes endast tvättad Celite. Det erhållna extraktet överfördes till DMSO och indunstades för biokemisk mätning med CALUX. Denna fraktion representerar partikelbundna organiska ämnen i det utgående lakvattnet.

### 5.4 Sediment- och slamprover

Provernans torrhalt bestämdes för ett delprov (3-4 g) genom ugnstorkning vid 105 °C. Vått material motsvarande ca 2 g torrsbstans (TS) vägdes sedan in och blandades med ett överskott av torkmedel (natriumsulfat) i en mortel tills ett fritt flytande pulver erhöles. Detta fördes över till en glaskolonn och extraherades med 150 ml diklormetan före analys.

### 5.5 Biologiska prover

Cirka 50 g av abborrmuskel eller 10 g av hel småöring/elrista respektive kräftmuskel (klor och stjärt) blandades med natriumsulfat på samma sätt som ovan beskrivet för sediment- och slamprover. Därefter kolonnextraherades dessa prover med 150 ml aceton/hexan (2.5/1, v/v) och 150 ml hexan/eter (9/1, v/v) för analys.

## 5.6 Derivatisering

För den breda analytiska screeningen i fas 1 användes tvådimensionell gaskromatografi-masspektrometri (GC×GC-MS). Sura ämnen ( $pK_a < 7$ ) är inte lämpliga att analysera med denna metod och därför derivatiserades (metylerades) dessa prov med hjälp utav diazometan. Derivatisering innebär att funktionella grupper "kopplas" på de ämnen man önskar analysera för att göra dessa beständiga och separerbara i gaskromatografen. Derivatiseringen innebär att massan på molekylerna man studerar ändras vilket man får ta hänsyn till vid masspektrometrisk identifikation.

## 6 Kemiska analyser

### 6.1 Bred analytisk screening och semikvantifiering (fas 1)

Den breda analytiska screeningen syftade till att identifiera så många organiska ämnen som möjligt i lakvattnet med så få analytiska metoder som möjligt. Lakvatten är en kemiskt komplicerad matris med ett mycket stort antal organiska ämnen som härrör både från det avfall som deponerats, men också från de biokemiska/mikrobiella processerna i deponin. Den stora mängden ämnen gör det svårt att identifiera och kvantifiera enskilda ämnen eftersom förekomsten av ett ämne kan dölja förekomsten av ett annat (eventuellt liknande) ämne.

För att maximera antalet identifierade ämnen användes därför en analytisk teknik som är speciellt lämplig på att separera organiska ämnen från varandra före dem identifieras; två-dimensionell gaskromatografi följt av masspektrometri (GC×GC-MS). Denna teknik innebär att istället för att proverna endast separeras i en dimension längs en linje som i vanlig kromatografi, så pumpas proverna efter separation i den första GC-kolonnen in i ytterligare en kolonn med andra karakteristika. Detta ger i slutändan separation av ämnena i ett två-dimensionellt plan. Detta betyder att långt fler föreningar kan detekteras i den efterföljande masspektrometrin, där ett prov som normalt ger hundratals toppar nu kan ge upphov till tusentals. En sådan ökning av komplexitet innebär samtidigt betydligt högre krav på utvärderingen av resultaten både i form av mjukvara som används, men också i expertis och antal timmar i den efterföljande manuella utvärderingen.

Före GC×GC-MS analys koncentrerades provextrakten till ca 0.5 ml och fördes över till GC-vial. För detaljerad beskrivning av kromatografisk metod för GC×GC-MS analys, se Moreira, Bastos och Haglund (2012).

För varje prov genomfördes två GC×GC-MS analyser, med och utan derivatisering (metylering). De resulterande datafilerna processades med en algoritm som söker efter organiska ämnen (de visuella 2D kromatogrammen redovisas i Bilaga 4, se även titelbilden). Derivatisering användes för att förbättra stabiliteten hos syror och andra polära termiskt instabila ämnen. I de fall flera kemikalier nådde detektorn samtidigt försökte beräkningsprogrammet att matematiskt separera dessa. Ett omfattande MS bibliotek som innehåller över 220 000 ämnen användes sedan för att identifiera så många kemikalier som möjligt i proverna. Identifierade ämnen (ämnen med god spektralkvalitet, det vill säga >80% match mot bibliotek) sammanställdes i en databas.

Utöver denna automatiska identifieringsprocess gjordes en manuell sökning efter kända lakvattenföroreningar (de föreningar som sammanställdes i Naturvårdsverkets litteraturstudie). Extra möda lades vid att identifiera huvudkomponenter i lakvattenproverna enligt följande.

- De föroreningar som lyfts fram inom de 20 prioriterade ämnesgrupperna som redovisas i Tabell 3.3 i litteraturstudien (Sweco, 2009),
- De ämnen som rapporterats i två omfattande skandinaviska studier (Baun, 2004 och Paxeus, 2000).

I detta arbete användes en s.k. omvänd sökning där biblioteksspektra för respektive ämne jämfördes med spektra för alla ämnen i proverna. Denna typ av sökning är robust och mycket mindre känslig för störande komponenter och brus. Genomgående togs hänsyn till att ämnen med reaktiva funktionella grupper ändrar struktur vid derivatisering och sökningen inriktades på att finna förväntade derivat.

Screeningteknik 1 gav endast semikvantitativa resultat. Olika ämnen har olika respons i MS-detektorn men ingen hänsyn har tagits till detta under fas 1. Detektorutslag har i stället relaterats till utslaget för ett standardämne (toluen). Det kvantitativa resultatet är således angivet som toluen-ekvivalenter. Detta innebär att mätvärden har en hög osäkerhet.

## 6.2 Riktad analytisk screening och kvantifiering (fas 2)

### 6.2.1 Urval av ämnen från fas 1

De ämnen från fas 1 som skulle ingå i fas 2 valdes ut efter följande kriterier:

1. Halkriterier (baserat på semikvantitativa analyser i fas 1)
  - a. Ämnet i fråga förekommer i minst 2 utgående lakvatten i halter av minst 100 ng/l
  - b. Ämnet har höga halter i sediment (90-percentilen för respektive deponi)
2. Kriterier för potentiella oönskade egenskaper
  - a. Ämnet är minst potentiellt Persistent, Bioackumulerbar eller Toxiskt

### 6.2.2 Kvantifiering

I fas 2 användes samma analysmetod för screening som vid fas 1 (GCxGC-MS med och utan derivatisering). Kvantifieringen i fas 2 utfördes m.h.a. ett antal noggrant utvalda referenssubstanter samt ett antal ytterligare ämnen i de använda standardblandningarna. Detta ger kvantitativa resultat med högre noggrannhet i jämförelse med fas 1.

### 6.2.3 Allmänskemiska parametrar

I samband med provtagning för analyser av organiska ämnen och effektmätningar skickades in (del)prover av ingående och utgående lakvatten för analys med avseende

på allmänkemiska parametrar. Proverna skickades till ett ackrediterat laboratorium för analys (ALcontrol).

## 7 Ekotoxikologiska och biokemiska effektmätningar

Ekotoxikologiska och biokemiska metoder användes dels för att utvärdera reningseffektivitet och dels för att utvärdera samverkans effekter. Följande tester användes i denna studie:

- Microtox® (akuttoxisk effekt, ALcontrol i Linköping)
- CALUX (biokemiska metoder, BioDetection Systems i Nederländerna):
  - ER-CALUX (förekomst av östrogena ämnen)
  - DR-CALUX (effektmätning av dioxinlika ämnen)
  - AR-CALUX (effektmätning av androgena ämnen)

### 7.1 Metoder

#### 7.1.1 Microtox

Mätning enligt Microtox innebär att vattenprovets påverkan på saltvattenbakterien *Vibrio fischeri* utvärderas. Eventuella toxiska effekter leder till minskad respiration hos bakterierna vilket kan avläsas som en minskning i ljusemission (bioluminescens). Bioluminescensen är kopplad till essentiell cellmetabolism vilket innebär att luminiscensen, under vissa förutsättningar, är proportionell mot koncentrationen av ett toxiskt ämne som verkar på fysiologiska cellfunktioner. Bioluminescensens intensitet kan mätas. Genom att exponera bakterien för olika koncentrationer av ett ämne eller en blandning av ämnen kan man således mäta olika typer av effektnivåer. Mätresultat presenteras som den koncentration av lakvattnet som resulterar i 50 % (EC50) eller 20 % (EC20) inhibition av bakteriekulturen jämfört med kontrollprov.

Microtox-mätning utfördes enligt standarden ISO 11348-3, 1998.

#### 7.1.2 Östrogena-, androgena-, och dioxinlika ämnen

Förekomst av östrogena ämnen i lakvattnet utvärderades med ett cellbaserat testsystem, "Estrogenic Responsive - Chemically Activated Luciferase eXpression" (ER-CALUX). Ett prov tillsätts till en cellodling där cellerna innehåller rikligt med östrogenreceptorer samt även en transgen reportergen. Östrogena ämnen binder till östrogenreceptorn och detta komplex aktiverar i sin tur uttrycket av luciferasenzym från reportergen. Efter tillsats av substratet luciferin kan det av östrogen aktiverade genuttrycket kvantifieras spektrofotometriskt.

Ett provs östrogena aktivitet jämförs mot kända mängder av en standard och mätresultat anges i form av östrogenequivalenter (pg 17- $\beta$ -estradiol (E2) eq./liter).

Förekomst av androgena ämnen i lakvattnet utvärderades med Androgen Responsive - Chemically Activated Luciferase eXpression" (AR-CALUX). Denna cellodling innehåller istället androgenreceptorer till vilka analyten/analyterna binder in och aktiverar ett mätbart genuttryck.

Ett provs androgena aktivitet anges som ekvivalenter av standarden dihydrotestosteron (pg DHT eq./liter).

Förekomst av dioxinlika ämnen utvärderades med "Dioxin Responsive - Chemically Activated Luciferase eXpression" (DR-CALUX). Dioxiner, furaner och plana PCB:er kan binda in till aryl hydrocarbon (Ah) receptorn. På samma sätt som ovan kvantifieras genuttrycket spektrofotometriskt. Även vissa PAH:er har visat sig kunna binda in till Ah receptorn. Den provupparbetning som genomförs före CALUX blir då avgörande för hur resultatet skall tolkas. En provupparbetning med syrabehandlad kiselgel avlägsnar effektivt mindre beständiga ämnen som t.ex. PAH och provresultatet speglar i det fallet endast förekomst av persistenta ämnen såsom PCB och dioxin.

DR-CALUX är en känsligt för mycket små mängder av dioxinlika ämnen och risk för kontamination och rapportering av falska positiva föreligger. För att kvalitetskontrollera dessa tester medföljde två typer av blankprover:

- 1) Metodblank fraktionering – Metodblanken representerar möjlig bakgrundskontaminering från lösningsmedel och fastfaskolonner. Två kolonner eluerades med lösningsmedel på samma sätt som proverna. (9 ml n-hexan/acetone 85/15 v/v per kolonn, fraktion 1, sedan med 6 ml metanol per kolonn, fraktion 2). Den sammanslagna fraktionen indunstades i DMSO och testades för bakgrundshalter (DR-CALUX, ER-CALUX och AR-CALUX).
- 2) Metodblank partikelbundna ämnen – En blank extraktion kördes med ASE enligt samma metod som beskrivet för ovan under avsnittet "Filter". Metodblanken representerar möjlig bakgrundskontaminering från lösningsmedel, extraktionscellen samt fyllnadsmaterial (Celiten). Extraktet indunstades i DMSO och testades för bakgrundshalter (DR-CALUX, ER-CALUX och AR-CALUX).

Samtliga biokemiska mätningar med CALUX har genomförts av BioDetection Systems, Nederländerna. Mätningarna med DR CALUX och ER CALUX är ackrediterade enligt ISO/IEC 17025.

## 7.2 Typer av prover och studier av effektmätningar

### 7.2.1 Reningseffektivitet

Reningseffektivitet utvärderades genom effektmätningar på in- och utgående lakvatten från reningsanläggning.

Akut toxicitet mättes i orenat och renat ej filtrerat lakvatten från deponi 1-4 med Microtox vilket beskriver den samlade toxiska effekten av oorganiska och organiska ämnen.

Biokemisk mätning med CALUX utfördes på prover från deponi 1, 2 och 4. Mätning av dioxinlik toxicitet i vattenprover gjordes både med och utan föregående upprening vilket genererade separata värden för total effekt samt endast effekt från stabila dioxinlika ämnen. Biokemisk mätning för att studera reningseffektivitet hade följande omfattning:

- a) Inkommande orenat lakvatten, totalprov inklusive partiklar (DR-CALUX, DR-CALUX stabila ämnen, ER-CALUX)
- b) Utgående renat lakvatten, totalprov inklusive partiklar (DR-CALUX, DR-CALUX stabila ämnen, ER-CALUX)
- c) Partikelbunden fraktion i utgående lakvatten (DR-CALUX, ER-CALUX, AR-CALUX)
- d) Metodblank för partikelbunden fraktion (DR-CALUX, ER-CALUX, AR-CALUX)

#### 7.2.2 Samverkanseffekter

Samverkanseffekter av organiska ämnen utvärderades genom analys av akut toxisk effekt samt biokemiska effektmått på de fyra fraktionerna av renat lakvatten (se avsnitt 6.2) från de fyra aktiva deponierna (deponi 1-4). Dessa prover skiljer sig från lakvattenprover för testning av reningseffektivitet (avsnitt 7.2.1) på följande sätt:

- Alla effekter kan relateras endast till organiska icke-flyktiga ämnen (exempelvis ej effekter från t.ex. ammonium och metaller).
- Prover har filterats före fraktionering så eventuella toxiska ämnen som är partikelbundna är uteslutna.
- Genom extraktion av en större mängd vatten har proverna uppkoncentrerats.

Akut toxisk effekt i delfraktioner och totalfraktion<sup>1</sup> utvärderades med Microtox. Extrakt i DMSO från fraktionering återsuspenderades i en mindre mängd vatten för vidare standardiserat testförfarande.

Biokemisk mätning med DR-CALUX, ER-CALUX och AR-CALUX utfördes i första hand på totalfraktioner och i de fall dessa mätningar gav positivt utslag analyserades även delfraktioner.

<sup>1</sup> En totalfraktion skapades genom sammanslagning av de fyra delfraktioner som erhöles vid fraktionering (se beskrivning av extraktion och fraktionering nedan). Provhanteringen var planerad och anpassad så att mätningar på delfraktioner och totalfraktion skulle vara helt jämförbara med avseende på lösningsmedelsvolym och kvantitativt innehåll av extraherade ämnen. Efter ett misstag på laboratoriet förlorades de fyra totalfraktionerna så att dessa fick skapas genom en ny sammanslagning av extrakt. För att de fyra nya totalfraktionerna åter skulle vara helt jämförbara med avseende på lösningsmedelsvolym frystorkades dessa för att reducera mängden lösningsmedel. Frystorkning bör normalt inte ha någon inverkan på de organiska ämnena i extrakten. Det extra laborativa steget innebar ändå ett avsteg från den annars med delfraktionerna helt jämförbara provhanteringen.

Analys av metodblank för fraktioneringsprocessen genomfördes med DR-CALUX. Extraktet från metodblanken analyserades under 24 h respektive 48 h inkubering i cellkultur. Under inkuberingstiden kan cellernas fas 1 och fas 2 enzymer bryta ned ämnen som ej är stabila och längre inkuberingstid maximerar den nedbrytningen.

### 7.3 Extraherbara östrogena ämnen efter rening

Östrogena ämnen kvantifierades i renat lakvatten från de fyra aktiva deponierna i studien. Kvantifiering skedde med ER-CALUX som beskrivet ovan. Dessa mätningar skiljer sig från mätning enligt 7.2.1 ovan i det att proven representerade summan av extraherbara organiska icke-flyktiga ämnen i filtrerat vatten. Prover enligt 7.2.1 ovan representerar således ett bredare mått på samtliga förekommande östrogena ämnen i vattenprov.

## 8 Utvärdering av allmänskemiska parametrar

En rad allmänskemiska parametrar mättes på ingående och utgående lakvatten vid deponi 1-6 för att utröna hur; a) lakvattnen skilde sig åt emellan, b) hur pass representativa lakvatten från de undersökta deponierna kan antas vara för svenska deponier samt c) om lakvattnet varierade i sina generella egenskaper jämfört med resultat från egenkontrollen (för aktiva deponier 1-4).

I stort gjordes bedömningen att värdena för de allmänskemiska parametrarna i lakvattnen från de aktiva deponierna 1-4 var typiska jämfört med resultaten från kontrollprogrammen (se Tabell 8-1).

**Tabell 8-1. Analysresultat allmänskemiska parameter ingående lakvatten huvuddeponier.**

| Parameter                     | Enhet | Deponi 1 | Deponi 2 | Deponi 3 | Deponi 4 | Deponi 5 | Deponi 6 |
|-------------------------------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| pH                            | -     | 8,1      | 7,8      | 8,1      | 8,1      | 7,1      | 6,7      |
| Alkalinitet, HCO <sub>3</sub> | mg/l  | 470      | 1000     | 2600     | 1500     | 2600     | 190      |
| SO <sub>4</sub>               | mg/l  | 120      | 560      | 180      | 33       | 56       | 19       |
| TOC                           | mg/l  | 59       | 120      | 270      | 200      | 130      | 23       |
| BOD <sub>7</sub> (ATU)        | mg/l  | 94       | 170      | 45       | 120      | 20       | 3,0      |
| P total                       | mg/l  | 1,4      | 4,1      | 1,8      | 2,0      | 1,6      | 0,2      |
| Konduktivitet                 | mS/m  | 178      | 603      | 837      | 546      | 558      | 56,5     |
| NH <sub>4</sub> -N            | mg/l  | 25       | 75       | 290      | 67       | 200      | 1,0      |
| N total                       | mg/l  | 36       | 94       | 360      | 84       | 230      | 2,1      |
| Susp                          | mg/l  | 150      | 150      | 43       | 93       | 80       | 200      |

Som framgår av Tabell 8-1 skiljer sig lakvatten från deponi 6 tydligt åt från de övriga med betydligt lägre halter/värden (med undantag för suspenderat material). Detta förväntades då detta är en gammal och för längre sedan avslutad deponi. Avseende alkalinitet och kväve uppvisar lakvatten från deponierna 3 och 5 betydligt högre värden än från deponierna 1, 2 och 4. TOC-halter i lakvatten från deponierna 3 och 4 är relativt höga och

tyder på en betydande andel organiskt avfall som bidrar till lakvattenkvaliteten. Det organiska materialet verkar dock vara olika lätt nedbrytbara som de avvikande resultaten för BOD<sub>7</sub> antyder.

Analysresultaten tyder på att deponi 1 har det "svagaste" lakvatten av de aktiva deponierna (respektive under avslutning). Halterna för deponi 1-6 kan anses vara typiska för avfallsanläggningar i Sverige idag vilket stöder att deponierna är representativa i sitt lakvatteninnehåll.

Även för tillkommande deponier utanför huvudstudien har både in- och utgående lakvattnen analyserats med avseende på fysikalisk-kemiska parametrar (27 lakvattenprov) och metaller (15 lakvattenprov).

I Bilaga 5 redovisas den statistiska utvärderingen av analysresultaten med jämförvärden från litteraturen. Av jämförelsen framgår att lakvatten i föreliggande studie uppvisar halter som motsvarar tidigare halter från andra deponier. Följande undantag kan konstateras:

- Mangan- och ammoniumkvävehalterna är relativt låga i föreliggande studie (en förklaring är att lakvattenpåverkade grundvattenprover ingår i denna studie, men troligen inte i de redovisade jämförvärdena).
- Den maximala sulfathalten som observerades i denna studie är betydligt högre än vad som observerats tidigare.
- Metallhalterna är relativt höga i obehandlat lakvatten i denna studie.

Skillnaderna gentemot jämförvärden skulle kunna förklaras med att deponerat avfall har blivit mindre organiskt och att oorganiskt avfall (bygg- och rivningsavfall samt avfall från energiproduktion) bidrar mer till lakvattenkvalitet på deponierna i landet i nuläget (jämförvärden härstammar från åren innan 2000, det vill säga innan deponeringsförordningen SFS 2001:512 och förbud för deponering av organiskt material och brännbart avfall trädde i kraft).

## 9 Resultat organiska ämnen i lakvatten och recipienter

### 9.1 Breda screeninganalyser (fas 1)

En bärande tanke i detta projekt har varit att visa på det stora antal organiska ämnen som förekommer i lakvatten. Således har de analystekniker som valts ut för fas 1 (se avsnitt 6.1) fokuserat på att i första hand identifiera så många organiska ämnen som möjligt och inte på att erhålla exakta halter: Resultaten från fas 1 är således semi-kvantitativa.

Sammanlagt identifierades 611 organiska ämnen i lakvatten från deponi 1-6 (se Bilaga 6, samt Tabell 9-1).

**Tabell 9-1. Sammanfattande resultat för ämnesgrupperna som återfanns i den breda analytiska screeningen av lakvatten (fas 1).**

| Ämnesgrupp                              | Antal ämnen | Median (ng/l) | Max (ng/l) |
|-----------------------------------------|-------------|---------------|------------|
| N-ämnen                                 | 118         | 130           | 65 000     |
| Terpener                                | 81          | 220           | 79 000     |
| Ketoner                                 | 52          | 92            | 51 000     |
| S-ämnen inkl. aromatiska sulfonater     | 52          | 180           | 740 000    |
| Alifatiska syror                        | 39          | 380           | 200 000    |
| Fosfatestrar och andra estrar           | 37          | 270           | 32 000     |
| Aromatiska och polyaromatiska           | 34          | 54            | 48 000     |
| Fenoler (inkl. bisfenol A)              | 33          | 860           | 480 000    |
| Alifatiska                              | 28          | 150           | 92 000     |
| Övriga aromatiska syror                 | 27          | 950           | 170 000    |
| Övriga alkoholer                        | 32          | 180           | 170 000    |
| Etrar                                   | 22          | 105           | 14 000     |
| Ftalater och adipater inkl. metaboliter | 16          | 570           | 190 000    |
| Övriga halogenerade                     | 14          | 340           | 46 000     |
| Fenoxisyror                             | 13          | 1200          | 180 000    |
| Aldehyder                               | 12          | 42            | 1 700      |
| Klorfenoler                             | 5           | 2 450         | 15 000     |
| Cykliska kolväten                       | 5           | 94            | 20 000     |
| Siloxaner                               | 4           | 44            | 19 000     |
| <b>Totalt antal ämnen:</b>              | <b>611</b>  |               |            |

Som framgår av Tabell 9-1 var organiska kväveämnen (N-ämnen) följt av terpener, ketoner och svavelinnehållande ämnen (S-ämnen) de ämnesgrupper med flest identifierade ämnen. Observera att de halter som redovisas i Bilaga 6 och Tabell 9-1 är baserade på semikvantitativ bestämning vilket innebär en förhållandevis hög osäkerhet i kvantifieringen.

Givet det stora antalet ämnen som identifierats både i litteraturstudien (Sweco 2009, som förekommande projekt baseras på) och denna studie har ämnena delats in i ämnesgrupper för att göra utvärderingen hanterbar. Indelningen i ämnesgrupper gjordes med en IUPAC-nomenklatur i litteraturstudien eftersom data kom från ett antal separata projekt/vetenskapliga studier. I förekommande projekt är ämnesindelningen till stora delar baserad på de olika mjukvarorna som använts för identifiering av ämnen i fas 1 och fas 2. Sammantaget innebär detta att olika beteckningar på ämnesgrupper använts i projektet(n) vilket redovisas i Bilaga 7.

Det stora antalet ämnen utgör i sig inte ett problem utan var snarare förväntat givet att mer än 1000 potentiella lakvattenämnen identifierades i litteraturstudien (Sweco 2009). Denna mångfald av ämnen uppstår för att lakvatten bildas i en komplicerad kemisk miljö där en stor andel av teknosfärens alla kemikalier förekommer samtidigt som biokemiska

och mikrobiella processer i deponin verkar på dessa ämnen och organiska substrat så att ännu fler ämnen bildas.

Bland ämnena återfanns många kända antropogena ämnen som polycykliska aromatiska kolväten, bisfenol A, DEHP, styren, BTEX, klorfenoler, ibuprofen (läkemedel). Minst lika vanligt förekommande var antropogena ämnesgrupper som analyseras mer sällan t.ex. organofosfatestrar, benzothiasoler, bensensulfonamider. Många av de ämnen som identifierats är troligtvis nedbrytningsprodukter. Exempelvis är 2(3H)-Benzothiazolone som förekom i högst halter av alla i flera prov (740 000 - 380 000 ng/l) en gemensam nedbrytningsprodukt för många benzothiasoler.

Många av de vanligare ämnesgrupperna som terpenier, ketoner, alifater och alifatiska syror dominerades av ämnen som har sitt ursprung i de aeroba och anaeroba mikrobiella processerna i deponierna.

Ca 30 % av ämnena förekom i alla deponier medan 60 % av ämnena förekom i färre än tre deponier. Tydligt var också höga halter av ett visst ämne ofta förekom i flera deponier; Endast i undantagsfall förekom alltså ett enskilt ämne i höga till mycket höga halter i endast en deponi. Undantaget var ofta den äldre nedlagda deponin 6 där en lång rad ämnen förekom i höga halter utan att vara förhöjda i andra deponier. Vidare analyser av dessa data skulle exempelvis vara statistisk "fingerprinting" där den multivariata sammansättningen av ämnen i varje enskild deponi kopplades till deponiegenskaper.

## 9.2 PBT-klassning och urval av ämnen från fas 1

Utifrån halt-, förekomst och PBT- kriterier valdes 140 ämnen ut för kvantitativ analys i fas 2 (se Bilaga 8). Ca 60 ämnen av 140 återfinns inte bland de 20 ämnesgrupper som valdes ut som mest intressanta i den föregående litteraturstudien (Sweco 2009). Sådana skillnader är förväntade eftersom helt andra och mer heltäckande analytiska metoder användes i denna studie jämfört med de som utvärderades i litteraturstudien.

För ca 50 ämnen har inga ämnen ur tillhörande ämnesgrupp detekterats i tidigare studier av skandinaviska deponier (Sweco 2009).

En jämförelse mellan litteraturstudien (Sweco 2009) och föreliggande projekt (Jämförelse visar att andelen ämnen som är persistenta, bioackumulerande och/eller toxiska är ungefär lika (Tabell 9-2).

Andelen mycket persistenta och mycket bioackumulerande ämnen var dock färre i förliggande projekt vilket troligtvis beror på att man i många projekt letar efter specifika ämnen med oönskade egenskaper.

**Tabell 9-2. Antal ämnen som klassats som potentiellt persistenta, bioackumulerande eller toxiska i litteraturstudien (Sweco 2009) respektive den breda screeningen i föreliggande projekt (fas 1).**

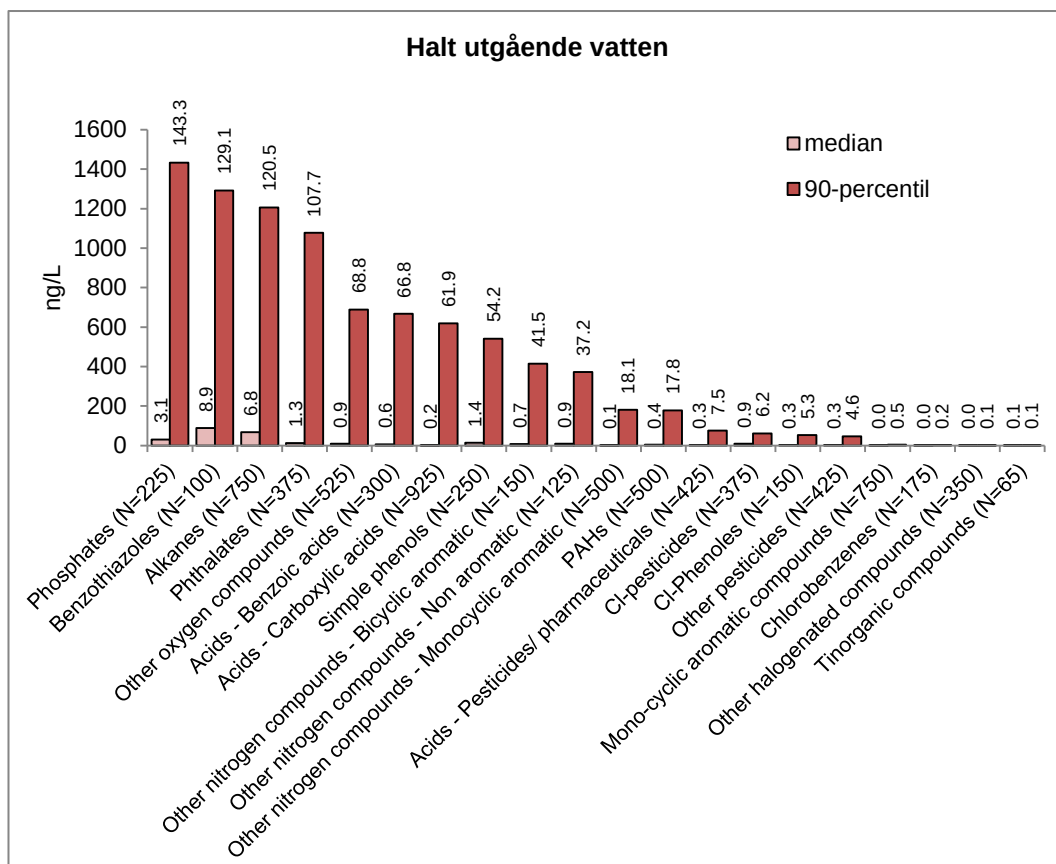
|                              | Förstudie   |                     | Bred screening (fas 1) |                     |
|------------------------------|-------------|---------------------|------------------------|---------------------|
|                              | Antal ämnen |                     | Antal ämnen            |                     |
| Detekterade                  | 930         |                     | ca 600                 |                     |
| Antal ämnen som PBT-klassats | 699         |                     | ca 140                 |                     |
| Egenskaper                   | antal       | (andel av klassade) | antal                  | (andel av klassade) |
| mycket persistenta           | 33          | (5 %)               | 3                      | (2 %)               |
| persistenta                  | 265         | (38 %)              | 47                     | (34 %)              |
| mycket bioackumulerande      | 11          | (2 %)               | 1                      | (1 %)               |
| bioackumulerande             | 21          | (3 %)               | 3                      | (2 %)               |
| mycket toxiska               | 144         | (21 %)              | 26                     | (19 %)              |
| toxiska                      | 238         | (34 %)              | 50                     | (36 %)              |

### 9.3 Riktade kemiska analyser (fas 2)

Fas 2 av projektet fokuserade på ämnen som kunde utgöra ett potentiellt problem genom att välja ut ämnen från fas 1 baserat på halter i lakvatten och inneboende icke önskvärda egenskaper (se avsnitt 6.2). Dessutom tillkom ytterligare ca 160 bonusämnen eftersom dessa detekteras och kvantifieras med de metoder och analysstandarder som används för de ursprungliga 140 ämnena.

#### 9.3.1 Inkommande och utgående lakvatten

I Bilaga 9 redovisas statistik för halter i inkommande och utgående lakvatten alla 304 ämnen (inklusive tennorganiska föreningar) som ingått i fas 2. Statistiken omfattar resultat för samtliga 21 deponier. Ej detekterbara halter har antagits till halva detektionsgränsvärdet. I Figur 9-1 nedan sammanfattas dessa resultat som median och 90:e percentilen av ämnesgrupper i utgående vatten till recipienter.



**Figur 9-1. Halter (median och 90:e percentil) för olika ämnesgrupper i utgående lakvatten till recipient. N representerar antalet mätvärden per grupp oavsett om ämnena detekterats eller ej, d.v.s. antal ämnen multiplicerat med antal prov (ej detekterade har antagits till halva detektionsgränsvärdet).**

Givet att varje ämnesgrupp kan innehålla ett stort antal ämnen kommenteras inte resultaten för enskilda ämnen här. Generellt är halterna av enskilda ämnen i utgående lakvatten mycket låga (83 % <0,1 µg/l) och totalhalten av utgående ämnen per deponi är därför också ofta låg (median totalhalt 61 µg/l, 90:e percentil 223 µg/l).

En rad "naturliga" ämnen med ursprung i mikrobiella processer i deponier (framförallt karboxylsyror) förekommer i förhöjda halter i utgående vatten. Dessa bör inte uteslutas från framtida diskussioner eftersom även dessa kan inneha icke önskvärda egenskaper. Ett begränsat urval av intressanta antropogena ämnen/ämnesgrupper med relativt höga halter (0,5-10 µg/l) i utgående lakvatten redovisas nedan:

1. Organofosfater (tributyl phosphate, tri(2-chloroethyl) phosphate, tris(3-chloropropyl) phosphate, tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate) vilka används bl.a. som flamskyddsmedel i plaster, mjukgörare och tillsatser i oljeprodukter.

2. Benzothiasoler där nedbrytningsprodukten 2(3H)-Benzothiazolone i enstaka fall var det ämne med högst koncentrationer i utgående lakvatten (10 – 100 ug/l). Dessa ämnen härrör troligen från gummiprodukter där de används som härdningskemikalier.
3. Bensensulfonamider (N-ethyl-4-methyl benzenesulfonamide, N-butyl benzenesulfonamide, N,N,4-trimethyl benzenesulfonamide) vilka är vanligt förekommande tillsatser i plast (polyamider).
4. TMDD (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol), en tensid som används vid färg- och pigmenttillverkning. 2010 registrerades ca 150 ton av ämnet i Sverige.
5. p-tert-butylphenol (ptBP) vilken används som härdare i hartser med en registrerad mängd av 20 ton i Sverige år 2010.
6. Ftalater (där DEHP hade högst halter följt av di-n-octyl phthalate och diisononyl phthalate).
7. Tetramethylbutanedinitrile (3333-52-6) har använts som reagenskemikalie i plasttillverkning.
8. Bisfenol A.
9. Koffein.

#### 9.3.2 Skillnader i utgående lakvatten mellan gamla och nya deponier

Skillnaderna mellan nya och gamla deponier avseende antal uppmätta halter över detektionsgränsen är små. Det finns ett fåtal ämnen som förekommer relativt frekvent i nya deponier men som vid äldre deponier inte uppmäts alls eller bara i enstaka prov och omvänt finns endast två ämnen som är relativt frekvent detekterade i gamla deponier men inte vid nya (Tabell 9-3, endast de ämnen som detekterats i fler än 50 % i den ena kategorin och inte alls eller endast enstaka i den andra kategorin redovisas, relativ förekomst för dessa ämnen redovisas även för ingående vatten före behandling för de nya deponier där detta analyserats).

**Tabell 9-3. Ämnen med störst skillnad i relativ förekomst (andel av deponierna med halter över detektionsgräns) vid nya respektive gamla deponier i utgående vatten.**

| Ämne                                       | Relativ förekomst i utgående vatten |                      | Relativ förekomst i ingående vatten |                      |
|--------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|
|                                            | Nya deponier (N=9)                  | Gamla deponier (N=8) | Nya deponier (N=5)                  | Gamla deponier (N=0) |
| 2,4,5-/2,4,6-trichlorophenol               | 78 %                                | 13 %                 | 20 %                                |                      |
| Ibuprofen                                  | 78 %                                | 13 %                 | 100 %                               |                      |
| Propanoic acid, 2-(2',4'-dichlorophenoxy)- | 56 %                                | 0 %                  | 80 %                                |                      |
|                                            |                                     |                      |                                     |                      |
| 4-chloro-3-methylphenol                    | 11 %                                | 63 %                 | 20 %                                |                      |
| Benzene, 1-methyl-2-propyl-                | 11 %                                | 50 %                 | 80 %                                |                      |

Det finns dock kvantitativa skillnaderna i halter mellan nya och gamla deponier. Tabell 9-4 redovisar skillnader i median- och medelhalter mellan nya deponier och äldre deponier. Som framgår av tabellen hade betydligt fler ämnen högre medianhalter i utgående lakvatten från nya deponier jämfört med gamla:

- 91 ämnen hade högre halter i lakvatten från nya deponier (differens  $\geq 1$  ng/l),
- 193 ämnen skiljer sig inte åt mer än 1 ng/l,
- 20 ämnen hade lägre halter i lakvatten från nya deponier.

Framförallt finns troligen följande ämnen i högre halter i lakvatten från nya deponier:

- 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol,
- Tris(3-chloropropyl) phosphate
- Di(2-ethylhexyl)phthalate,
- Benzoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-
- Tri(2-chloroethyl) phosphate

Följande ämnen kan förekomma i högre halter i lakvatten från gamla deponier:

- 2(3H)-Benzothiazolone
- 2-Cyclohexen-1-ol

**Tabell 9-4. Skillnader i median och medelhalt mellan 9 nya deponier och 8 äldre deponier (dvs. nya minus gamla). Enbart ämnen vars medianhalt skiljer sig minst 200 ng/l åt är med i sammanställningen.**

| Ämne                                                | Differens (ng/l) |       |
|-----------------------------------------------------|------------------|-------|
|                                                     | Median           | Medel |
| 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol                | 2736             | 3619  |
| Tris(3-chloropropyl) phosphate                      | 1575             | -787  |
| Di(2-ethylhexyl)phthalate                           | 1328             | -2895 |
| Benzoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy- | 1298             | -149  |
| Tri(2-chloroethyl) phosphate                        | 1122             | 3213  |
| Hexadecanoic acid (C16:0)                           | 779              | 10382 |
| 2-methyl-1-Nonen-1-one                              | 469              | -2    |
| N-butyl benzenesulfonamide                          | 390              | -488  |
| Diisobutyl phthalate                                | 380              | 314   |
| Octadecanoic acid (C18:0)                           | 336              | 2154  |
| N-ethyl-4-methyl benzenesulfonamide                 | 235              | 120   |
| 2-Cyclohexen-1-ol                                   | -368             | -190  |
| 2(3H)-Benzothiazolone                               | -544             | -6665 |

### 9.3.3 Halter i recipienter

I Bilaga 10 redovisas uppmätta halter i recipientmatriser vid deponi 1, 2, 4 och 6. Utifrån dessa halter har kvoten mellan koncentrationen uppströms och nedströms deponi beräknats för de ämnen som förekommer över detektionsgränsen (Tabell 9-5).

För deponi 6 är antalet ämnen som är förhöjda nedströms betydligt fler än de som är förhöjda uppströms (åtminstone för ytvatten och sediment). För övriga deponier är mönstret snarare det omvända men svagare. Det anses omöjligt att utsläppet av lakvatten skulle späda ut halter i recipienten eller att deponier som gränsar direkt till recipienten skulle "extrahera" föroreningar från recipienten. Den enda möjliga tolkningen är således att den spridda bilden av haltskillnader uppströms-nedströms beror på höga variationer i tid och rum i recipienten. För rörlig biota som fisk är det dessutom svårt att fastställa att den aktuella fisken verkligen exponerats i huvudsak uppströms eller nedströms, även om det har tagits hänsyn till den förväntade rörligheten av biota vid provtagning. Resultaten visar på svårigheten att enkelt koppla en misstänkt punktkälla som en deponi till recipientpåverkan.

Av bilaga 10 framgår att det inte bara förekommer antropogena ämnen utan även en rad naturliga ämnen (alifater, organiska syror etc) i förhöjda halter nedströms. Det verkar dessutom som om t.ex. organiska syror förekommer förhöjt i vattenfasen medan mer persistenta/fettlösliga ämnen förekommer förhöjt i sediment och biota.

**Tabell 9-5. Antal ämnen där halten är högre uppströms än nedströms deponins utsläppspunkt (endast för de ämnen som förekommer över detektionsgränsen).**

|                                  | Ytvatten |    |    |    | Sediment |    |    |    | Biota |    |    |    |
|----------------------------------|----------|----|----|----|----------|----|----|----|-------|----|----|----|
| Deponikod                        | 1        | 2  | 4  | 6  | 1        | 2  | 4  | 6  | 1     | 2  | 4  | 6  |
| Antal med högre halter uppströms | 52       | 56 | 52 | 17 | 21       | 36 | 28 | 12 | 10    | 13 | 6  | 14 |
| Antal med högre halter nedströms | 38       | 19 | 42 | 59 | 30       | 24 | 22 | 42 | 7     | 27 | 43 | 18 |

### 9.3.4 Ämnen i fas 2 som inte har analysresultat

Vissa ämnen som har valts ut efter fas 1 av projektet har inte kunnat kvantifieras i den riktade analytiska screeningen i fas 2. Vissa flyktiga ämnen har störts av lösningsmedelsföroreningar<sup>2</sup>. Vissa naturliga ämnen (som terpenoider) störs av andra liknande naturliga ämnen som är mycket vanliga i lakvatten och kunde inte kvantifieras tillförlitligt<sup>3</sup>. Elementärt svavel fick avlägsnas med hjälp av kopparpulver i

<sup>2</sup> Exempelvis: **A)** 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane; **B)** Allyl 2-ethyl butyrate, 2-Hexanone; **C)** 3,4-dimethyl-, Ethanone, 1-(1-cyclohexen-1-yl)- och **D)** Cyclohexanemethanol, å,å,4-trimethyl-

<sup>3</sup> Exempelvis: **A)** trans-3-Caren-2-ol; (1R)-(+)-Norinone; **B)** Camphene hydrate; Isomenthone; **C)** 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-; **D)** (1S,2R,5R)-(+)-Isomenthol; 5,7-Octadien-2-ol, 2,6-dimethyl-; Terpenol; **E)** Bicyclo[3.1.1]heptan-2-one, 6,6-dimethyl-, (1R)-; **F)** D-Verbenone; **G)** Bicyclo[3.1.1]heptan-2-one, 3,6,6-trimethyl-2,5-Bornanedione; **H)** Cyclohexanemethanol, 4-

provupparbetningen och vissa ämnen förstördes i denna procedur<sup>4</sup>. Trots att analysförfarandet för fas 2 i allmänhet möjliggör mycket låga detektionsgränser kunde vissa ämnen dessutom inte detekteras trots att de återfanns i fas 1<sup>5</sup>. Vilka ytterligare ämnen som inte har kvantifierats och orsak till detta framgår av Tabell 9-6.

**Tabell 9-6. Övriga ämnen som ej redovisas i fas 2.**

| Ämne                                                                                                                        | e.d. | Problem/Störning av |        |       | Identitet osäker | Kommentar                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---------------------|--------|-------|------------------|---------------------------|
|                                                                                                                             |      | toluen              | matris | blank |                  |                           |
| Phenol, 2-(1-methylethyl)-                                                                                                  | X    |                     |        |       |                  | Ingen träff <sup>1)</sup> |
| Phenol, 2,3-dimethyl-                                                                                                       |      |                     |        |       | X                |                           |
| Sulfamide, N,N-dimethyl-N'-phenyl-                                                                                          |      |                     |        |       |                  | Missat i analysen         |
| Toluene                                                                                                                     |      | X                   |        |       |                  |                           |
| 1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1S-(1a,4aa,10aa)]-           |      |                     |        |       | X                |                           |
| 1-Phenanthrenecarboxylic acid, 1,2,3,4,4a,4b,5,9,10,10a-decahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1R-(1a,4aa,4ba,10aa)]- |      |                     |        |       | X                |                           |
| 2-Hexanone, 3,4-dimethyl-                                                                                                   |      | X                   |        |       |                  |                           |
| 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-                                                                              |      |                     | X      |       |                  |                           |
| 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane                                                                                                  |      |                     | X      |       |                  |                           |
| m/p-Xylene = 1,4-dimethyl-benzene                                                                                           |      | X                   |        |       |                  |                           |
| N-(2-Cyano-ethyl)-benzenesulfonamide                                                                                        | X    |                     |        |       |                  | ingen träff <sup>1)</sup> |
| Acetylenic glycol                                                                                                           |      | X                   |        |       |                  |                           |
| Allyl 2-ethyl butyrate = Butanoic acid, 2-ethyl-, 2-propenyl ester                                                          |      |                     | X      |       |                  |                           |
| o-Xylene = 1,2-dimethyl-benzene                                                                                             |      | X                   |        |       |                  |                           |
| Ethylbenzene                                                                                                                |      | X                   |        |       |                  |                           |
| Benzaldehyde                                                                                                                |      | X                   |        |       |                  |                           |
| Benzene, chloro-                                                                                                            | X    |                     |        |       |                  | ingen träff <sup>1)</sup> |

hydroxy-à,à,4-trimethyl-; **J**) Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 5-hydroxy-4,7,7-trimethyl-; **K**) Phytol; **L**) Spinacen

<sup>4</sup> Exempelvis: **A**) Disulfide, dimethyl; **B**) 2-Ethyl-4-methylthiazole; **C**) Methyl 3-(methylthio)-(E)-2-propenoate; **D**) Thiophene, tetrahydro-2-methyl-; **E**) 1,2,4-Trithiolane, 3,5-bis(1-methylethyl)-.

<sup>5</sup> Exempelvis: **A**) 3-Heptyne; **B**) Methyl 2-ethylhexyl phthalate; **C**) Cyclohexanone, C5-alkyl-; **D**) 3-Aminopyrazole; **E**) Isoquinoline, 1-methyl

38 (81)

RAPPORT  
2013-05-03

SCREENING AV ORGANISKA ÄMNEN I LAKVATTEN

| Ämne                              | e.d. | Problem/Störning av |        |       | Identitet osäker | Kommentar         |
|-----------------------------------|------|---------------------|--------|-------|------------------|-------------------|
|                                   |      | toluen              | matris | blank |                  |                   |
| Benzenemethanol, à,à,4-trimethyl- |      |                     | X      |       |                  |                   |
| Hentriacontane                    | X    |                     |        |       |                  | Missat i analysen |

<sup>1)</sup>"Reverse search" mot bibliotek gav ingen träff

## 9.4 Rangordning av ämnen

Som ett steg mot bedömning av prioriterade ämnen/ämnesgrupper för deponiers potentiella påverkan på recipienter har två olika rangordningar (halt i utgående lakvatten och halt i recipient) genomförts och summerats i en tredje sammanfattande rangordning. Den slutliga bedömningen av prioriterade ämnen redovisas i kapitel 12.

Koncentrationen i recipienten är en viktig parameter för att bedöma graden av miljöpåverkan av organiska ämnen i lakvatten men föroreningshalter i en recipient varierar ofta stort tidsmässigt och rumsligt vilket ger relativt stora mätosäkerheter. Därför är även halten i utgående vatten en viktig parameter vid bedömning av miljöpåverkan av organiska ämnen i lakvatten. Dessutom har utgående lakvatten ofta tagits som samlingsprov i detta projekt vilket ökar tillförlitligheten och representativiteten.

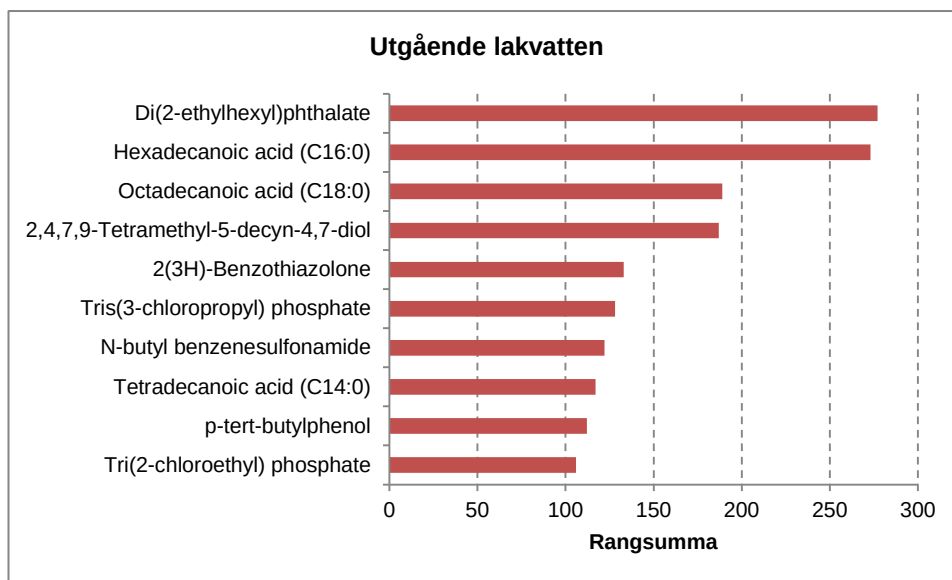
### 9.4.1 Halt utgående lakvatten

För att kunna prioritera bland alla de ämnen som uppmäts i utgående vatten i fas 2 har ämnena rangordnats på följande sätt i Bilaga 11:

1. De 20 ämnen med 20 högst halter i utgående vatten från varje deponi har fått poäng där högst halt ger 20 poäng och lägst 1 poäng.
2. Poängen för varje ämne har summerats (kolumnen längst till höger i Bilaga 11) Teoretiskt max för rangsumman är 340 poäng om ämnet varit det med högst halter (rang 20) vid de 17 deponierna.
3. Den sammanlagda poängen (från punkt 2) används sedan för att rangordna alla ämnen.

Denna metod har fördelen att ämnen som ofta förekommer förhöjt i utgående vatten från flera deponier får en högre poäng än ett ämne som förekommer kraftigt förhöjt vid en deponi. Metodiken har också fördelen att rangordningen baseras på den relativa haltförhöjningen vid varje deponi.

I Bilaga 11 redovisas halter i utgående lakvatten per deponi samt rangordning för de ämnen som är bland de 20 högsta i någon deponi. De 10 ämnen med högst rangsumma redovisas i Figur 9-2. Kravet på representativitet innebär att det får mindre betydelse ett ämne förekommer i mycket förhöjda halter vid 1-2 deponier, eftersom rangpoängen vid alla deponier sammanräknas. Dessa ämnen bör dock inte uteslutas från vidare utvärderingar eftersom de bevisligen kan vara viktiga vid enskilda deponier.



**Figur 9-2. De tio ämnen med högst rangsumma avseende utgående lakvatten från samtliga 17 deponier (teoretiskt maximal rangsumma är 340).**

Det ämne som rangordnas högst baserat på halter i utgående lakvatten är den utfasade mjukgöraren DEHP. Detta är ett tydligt tecken på att positiva effekter av uppströmsåtgärder för produktrelaterade kemikalier ibland syns endast efter (mycket) lång tid. Därefter är två organiska syror vanligt förekommande i utgående vatten i förhöjda halter, och dessa har troligtvis sitt ursprung i mikrobiella processer i deponierna. Av Bilaga 11 framgår att det även finns en del bensoesyror högt rangordnade ämnena vilket även visat sig vara en viktig ämnesgrupp i många tidigare studier av lakvatten (Sweco 2009).

#### 9.4.2 Halt i recipient

Utifrån de uppmätta halterna i recipienterna vid deponi 1, 2, 4 och 6 (se Bilaga 10) har en kvot mellan halter uppströms och nedströms deponin beräknats för alla ämnen samt alla matriser (se Bilaga 12).

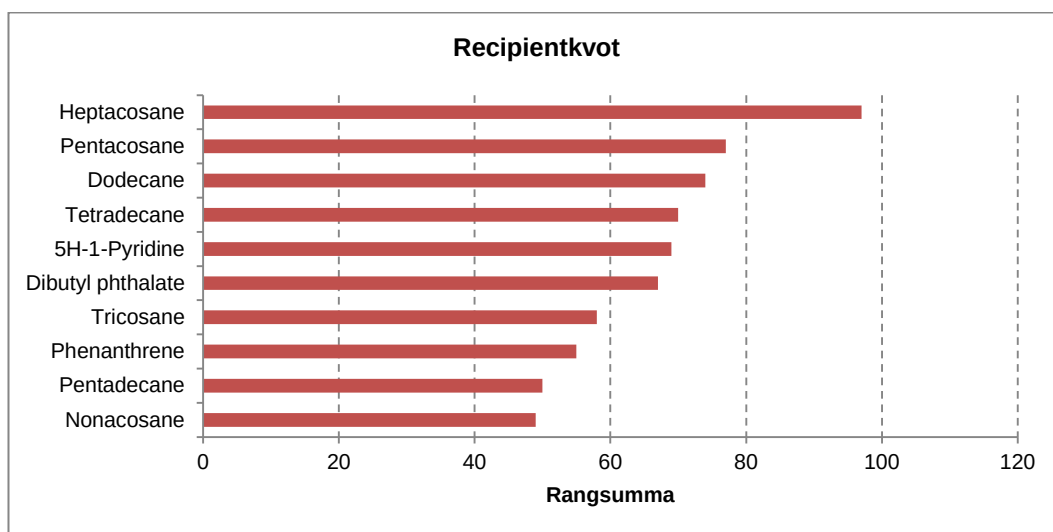
På liknande sätt som för halter i utgående vatten har en rangordning av dessa ämnen gjorts enligt följande:

1. De 20 ämnen med högst kvot (halten nedströms högre än uppströms) i varje enskild matris och för varje enskild deponi har fått en poäng från 20 till 1 (20 indikerar alltså störst höjning av halt i recipient nedströms deponi).
2. Poängen för varje ämne har summerats (kolumnen längs till höger i Bilaga 12) Teoretisk maximal rangsumma är 240 (om ämnet skulle vara högst (rang 20) i samtliga fyra deponier och i alla tre matriser)

Den sammanlagda poängen (punkt 2) används sedan för att rangordna alla ämnen.

Några slutsatser från Bilaga 12 är:

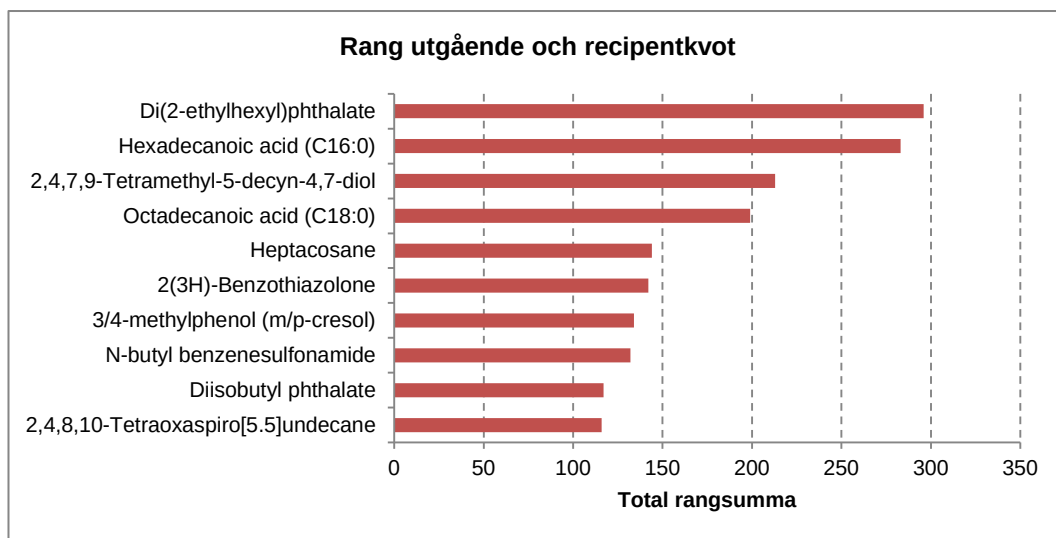
1. Det är en betydligt större spridning i resultaten jämfört med den rangordning som gjordes utifrån koncentrationer i utgående lakvatten. Således är det många ämnen som endast är förhöjda nedströms enskilda deponier vilket gör rangordning av ämnens förekomst i recipient osäker.
2. Många alifater kommer högt upp på rangordningen (se Figur 9-3).
3. Ftalater är ofta högt upp även på denna rangordning (dock inte DEHP), medan t.ex. organofosfatestrar och benzotriazolier är längre ned jämfört med rangordning baserat på koncentrationer i lakvatten.



**Figur 9-3. De tio ämnen med högsta rangsummor avseende recipientkvoter för deponi 1, 2, 4 och 6.**

#### 9.4.3 Summerad rangordning av viktiga organiska ämnen i lakvatten

Den summerade rangordningen avseende koncentrationer i utgående lakvatten och förhöjda halter nedströms redovisas i Bilaga 13 och i Figur 9-4 redovisas de tio med högst total rangsumma. I bilagan visas också PBT klassificeringen samt reningsgraden för dessa ämnen. De ämnen som rangordnas högt är de förväntade utifrån resultaten i avsnitt 9.4.1 och 9.4.2.



**Figur 9-4. De tio ämnena med högst totalrangsumma avseende både utgående lakvatten och förhöjda halter nedströms i recipient.**

Bilaga 13 skall ses som en indikation och början till en prioritering avseende viktiga ämnena i lakvatten. Man bör definitivt inte utesluta ämnena som är längre ner på denna lista om de har:

- varit tydligt förhöjda i utgående vatten från någon deponi
- varit tydligt förhöjda nedströms recipient vid någon deponi
- inneboende icke önskvärda egenskaper.

I kapitel 12 ges därför förslag på viktiga ämnesgrupper att övervaka i utgående lakvatten och/eller recipient baserat på rangordning i dessa matriser snarare än den totala rangordningen.

Dessutom finns det en rad organiska ämnena som av tekniska orsaker inte har kunnat analyseras i denna studie. Dessa ämnena är framförallt följande:

1. Perfluorerade ämnena inkl. PFOS och PFOA (se vidare kapitel 12)
2. Polybrominerade difenyletrar (PBDE)
3. HBCD

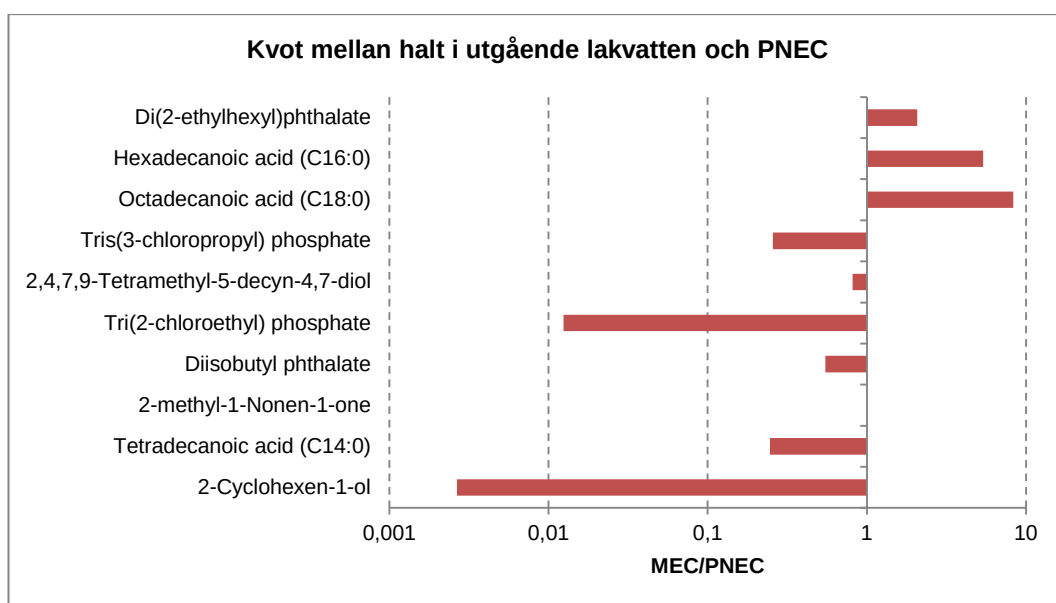
## 9.5 Effektbedömning för recipient

För de 20 ämnena med högst halter i utgående vatten från huvuddeponierna bestämdes ett PNEC-värde (Predicted No Effect Concentration) som jämfördes med halter i utgående vatten. Jämförelsen med utgående vatten gjordes pga. de osäkerheter och variationer som är behäftade med punktprovtagningar i ytvatten. Om halten i utgående vatten understiger ett PNEC-värde (kvot <1) kan slutsatsen dras att ämnet utgör ett mindre eller inget problem. Om halten överstiger ett PNEC värde (kvot >1) får man

bedöma spädningen mellan recipient och utgående vatten för att fastställa potentiella recipienteffekter.

I möjligaste mån användes experimentella NOEC eller EC50 värden för sötvattensorganismer från US EPA:s databas ECOTOX<sup>6</sup>. För de ämnen där experimentella data saknades användes istället US EPA:s mjukvara ECOSAR för att ta fram QSAR-modellbaserade värden för toxicitet. För att beräkna PNEC utifrån NOEC- eller EC50-värden användes säkerhetsfaktorer enligt EU:s riktlinjer för riskbedömning av kemikalier. I Bilaga 14 redovisas NOEC- och EC50-värden samt beräknad PNEC. I bilagan har dessutom en kvot beräknats för uppmätt halt genom PNEC, där ett värde över 1 därmed innebär att halten i vattnet ligger över det uppskattade PNEC-värdet.

Ett utdrag från Bilaga 14 redovisas i Figur 9-5 för de tio ämnena med högst rangordning i utgående vatten från huvuddeponierna.



**Figur 9-5. Jämförelse mellan halt i utgående vatten (MEC) och den halt där ämnet inte bedöms ha någon toxisk effekt (PNEC) för de tio högst rangordnade ämnena avseende utgående lakvatten från huvuddeponierna.**

Några observationer utifrån Bilaga 14 är:

1. Ett flertal ämnen där PNEC baseras på experimentella data har MEC/PNEC kvoter långt över 1. Detta är mest framträdande för tributylfosfat (kvot 300 – 900) och diisononylfthalat (kvot 3 – 1000). För dessa ämnen kan det inte uteslutas att halten i recipienten överstiger PNEC värdet beroende på spädningen mellan recipient och utgående vatten.

<sup>6</sup> <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>

2. Ett flertal naturliga ämnen hade MEC/PNEC kvoter långt över 1. För en karboxylsyra där PNEC baseras på experimentella data var kvoten 20-70. Detta indikerar att även s.k. "naturliga ämnen" kan utgöra ett recipientproblem. Olika benzoesyror har visat sig ha effekt på AhR receptorn (Gambone et al. 2002) vilket indikerar en potential för biologiska effekter.
3. För ca 30 % av dessa ämnen överstegs MEC/PNEC kvoten i utgående vatten

Totalt sett indikerar dessa resultat att organiska ämnen i lakvatten kan utgöra ett problem, även om detta inte är ett konstaterat faktum. Ackumulation i biota eller sediment samt samverkans effekter (avsnitt 10.2) bör också beaktas när recipienteffekter utvärderas.

Givet det stora antalet organiska ämnen och heterogeniteten i de kemiska resultaten kan effektbaserade mätningar i utgående vatten (och eventuellt recipient) vara en viktig väg framåt för att bedöma recipientpåverkan (se vidare kapitel 12).

## 9.6 Jämförelse med andra källor

Förutom lakvatten finns en rad andra källor till den yttre miljön för de påträffade ämnena. För ett antal ämnen har den årliga belastningen till den yttre miljön beräknats från både lakvatten från nya och från gamla deponier samt från andra källor med hjälp av utdrag från den databas för screening av miljögifter som tillhandahålls av IVL Svenska Miljöinstitutet<sup>7</sup>, se Tabell 9-7. Beräkningarna innehåller relativt stora osäkerheter, både vad gäller uppmätta halter och volymer, men ger ändå en viss uppfattning om skillnaderna mellan de olika källorna. Observera att för många av de ämnena som återfanns i högsta halter i utgående lakvatten saknas mätvärden för utgående vatten från ARV och slam i IVL-databasen.

För belastningsberäkningarna gäller följande:

- Generellt har halter under bestämningsgränsen antagits vara halva värdet av bestämningsgränsen.
- För nya deponier:
- Medianhalt för deponi 1-4 har använts. Hos dessa har flödesrelaterad provtagning genomförts och resultaten anses mer representativa än för stickprovtagning vid tillkommande deponier.
  - Antagen lakvattenvolym från aktiva deponier i Sverige var 2,9 miljoner m<sup>3</sup>. Detta motsvarar 50 % av 68/106-delar av de 9 miljoner kubikmeter lakvatten som enligt Avfall Sverige (2012) uppkom år 2011 på 106 avfallsanläggningar. Vid 68 av dessa deponeras fortfarande avfall, och vid 50 % av alla redovisade deponier överleds lakvattnet till det kommunala ARV. Volymen lakvatten från aktiva deponier överskattas eftersom de flesta anläggningar även producerar förorenat dagvatten från sorteringsytor och förorenat processvatten.

<sup>7</sup> [www.ivl.se](http://www.ivl.se)

#### För gamla deponier:

- Medianhalter i utgående vatten har beräknats med halter i utgående lakvatten från deponi 5 och 6 samt från 7 tillkommande deponier.
- Lakvattenvolym från de gamla deponierna antas vara 17 miljoner m<sup>3</sup> (det motsvarar 10 gamla deponier i varje kommun (272) där varje deponi har en yta av 2,66 ha och med en lakvattenbildning av 250 mm/år.

#### Övriga källor

- 1 200 miljoner m<sup>3</sup> utgående vatten från kommunala ARV<sup>8</sup>
- 200 000 ton slam<sup>8</sup>
- 1 000 miljoner m<sup>3</sup> dagvatten<sup>9</sup>

**Tabell 9-7. Teoretisk belastning av yt- respektive grundvatten och belastningen från ARV**

| Ämne                                 | CAS-nr.            | Belastning (kg/år)* |                      |      |        |
|--------------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------|------|--------|
|                                      |                    | Nya deponier (N=4)  | Gamla deponier (N=9) | ARV  | Slam** |
| Di(2-ethylhexyl)phthalate            | 117-81-7           | 9.3                 | 31                   | 560  | 11000  |
| Tri(2-chloroethyl) phosphate         | 115-96-8           | 4.7                 | 20                   | 27   | 2      |
| Diisobutyl phthalate                 | 84-69-5            | 3.7                 | 6.5                  | 21   | 2      |
| Benzothiazoles                       | flera              | 1.3                 | 25                   | 2.4  | 0.12   |
| Tris(butoxyethyl) phosphate          | 78-51-3            | 0.7                 | 26                   | 5800 | 0.091  |
| Tributyl phosphate                   | 126-73-8           | 0.56                | 17                   | 11   | 5.4    |
| Dibutyl phthalate                    | 84-74-2            | 0.5                 | 6.1                  | 18   | 38     |
| 3/4-methylphenol (m/p-cresol)        | 108-43-0/ 106-48-9 | 0.44                | 15                   | 5.9  | 0.002  |
| Diethyl Phthalate                    | 84-66-2            | 0.41                | 6                    | 33   | 7      |
| Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate | 13674-87-8         | 0.35                | 20                   | 57   | 26     |
| Caffeine                             | 58-08-2            | 0.29                | 0.65                 | 690  | 0.0002 |
| Bisphenol A                          | 80-05-7            | 0.1                 | 17                   | 240  | 0.03   |

\*Uppmätta halter i dagvatten kunde endast erhållas för DEHP och bensotiasolerna, här uppskattades belastningen till 100 respektive 2,3 kg/år.

\*\*Varav 25 % sprids på åkermark enligt statistik från Statistiska centralbyrån.

Den uppskattade belastningen till ytvatten av de ovan redovisade ämnena från nya deponier är minst en storleksordning lägre än den från kommunala ARV, förutom för bensotiasoler som är i samma storleksordning (om än ca 50 % lägre för nya deponier). ARV (utgående vatten och slam) är de dominerande belastningskällor för ftalater och fosfater till miljön.

De gamla deponiernas uppskattade belastning liknar mer den från ARV, förutom belastningen av ytvatten med DEHP, Tris-butoxyetyl-fosfat och koffein där ARV är den i denna sammanställning tydligt dominerande källan till ytvattenbelastningen. Det är dock

<sup>8</sup> Statistiska centralbyrån. Utsläpp till vatten och slamproduktion 2010

<sup>9</sup> Sammanställning av Sweco

ofta så att både yt- och grundvatten belastas av den beräknade lakvattenuppkomsten från gamla deponier, det vill säga belastningen till ytvattnet är i många fall lägre.

Uppskattat utsläppsvärde för DEHP från ARV är högre men i samma storleksordning som siffror som omnämns i referenser, t.ex. 200 kg/år från "punktkällor" och 300 kg/år från 15 ARV<sup>10</sup>.

Observera att ovanstående siffror är bara grova uppskattningar och att uppmätta halter i lakvatten från gamla deponier delvis baseras på stickprov. Dessutom baseras belastningsberäkningen enligt ovan på lakvattenmängder från alla (aktiva) avfallsanläggningar som lämnade in data till Avfall Sverige år 2012. Medianhalter baseras på utgående halter uppmätta i fas 2 från deponier 1 t.o.m. 4. Som har konstaterats tidigare så varierar vissa halter mycket från deponi till deponi (till exempel halter av DEHP, se skillnaden mellan 90-percentilen och median i Figur 9-1).

## 10 Utvärdering av effektmätningar

### 10.1 Reningseffektivitet - Effektmätningar i ingående och utgående vatten

Från Tabell 10-1 framgår de olika reningstekniker som används för lakvatten vid de fyra deponier från huvudstudien som har en lakvattenbehandling.

**Tabell 10-1. Reningstekniker som används vid deponier 1 t.o.m. 4.**

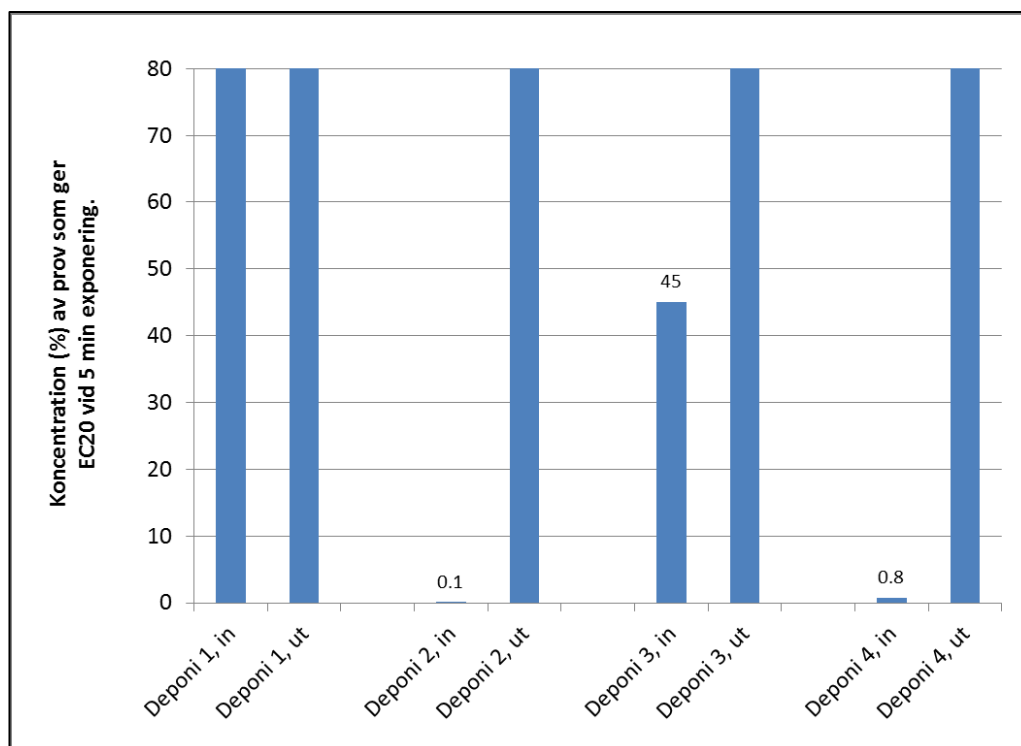
| Deponi | Lakvattenbehandling                                                                                         |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1      | Utlämnings (begränsad luftning), våtmark                                                                    |
| 2      | Utlämnings och luftning, kolkälla, SBR, sandfilter                                                          |
| 3      | Utlämnings, aktivslam med nitrifiering och denitrifiering, markväxsystem                                    |
| 4      | Utlämnings, luftning och sedimentering, kolkälla och pH-justerings, SBR, fällningskemikalier och sandfilter |

#### 10.1.1 Akut toxicitet – Microtox

Akut toxicitet mättes med Microtox på ofiltrerade lakvattenprover; mätvärden representerar således total toxicitet för vattenlösliga och partikelbundna substanser.

Observera att resultaten från Microtoxtester återges som en funktion av procentuell inblandning av lakvatten för att uppnå effekten (t.ex. EC<sub>20</sub> vid 5 minuters exponering). Resultaten ska då läsas "tvärtom" – en mindre stapel indikerar ett mer toxiskt prov eftersom det visar att det krävs en mindre andel av provet för att uppnå den toxiska effekten. Ett värde över 80 % innebär att tydlig toxisk effekt i utspädd lakvatten saknas. Kraftigast toxisk effekt noterades för EC<sub>20</sub> efter 5 min exponering och dessa resultat presenteras i Figur 10-1.

<sup>10</sup> <http://www.smed.se/wp-content/uploads/2012/06/Slutrapport.pdf>



**Figur 10-1. Akut toxicitet (Microtox®) för lakvatten före och efter rening vid deponi 1 – 4. Mindre stapel indikerar mer toxiskt prov och värde >80% innebär ingen tydlig toxisk effekt i utspädd lakvatten.**

Ingen akuttoxisk effekt kunde observeras i renat vatten från någon av de fyra deponierna. Orenat lakvatten från Deponi 1 visade inte heller någon mätbar akuttoxisk effekt. Vid de övriga tre deponierna var orenat lakvatten påtagligt toxiskt. Både vid Deponi 2 och Deponi 4 bidrog reningen till att kraftigt reducera de akuttoxiska effekterna med cirka 99 %.

Microtox har tidigare använts för att utvärdera reningseffektiviteten vid användandet av vassbäddar vid Mosseruds avfallsanläggning (Avfall Sverige 2011). Akut toxicitet minskade från maximalt 8 % (koncentration av prov som ger  $EC_{50}$ ) i inkommande vatten till ej mätbart toxiskt (inget värde för  $EC_{50}$  vid >100 % koncentration) i utgående vatten. I föreliggande studie minskade toxiciteten från 1,5 % för Deponi 2 och 6,7 % för Deponi 4 till ej mätbart toxiskt.

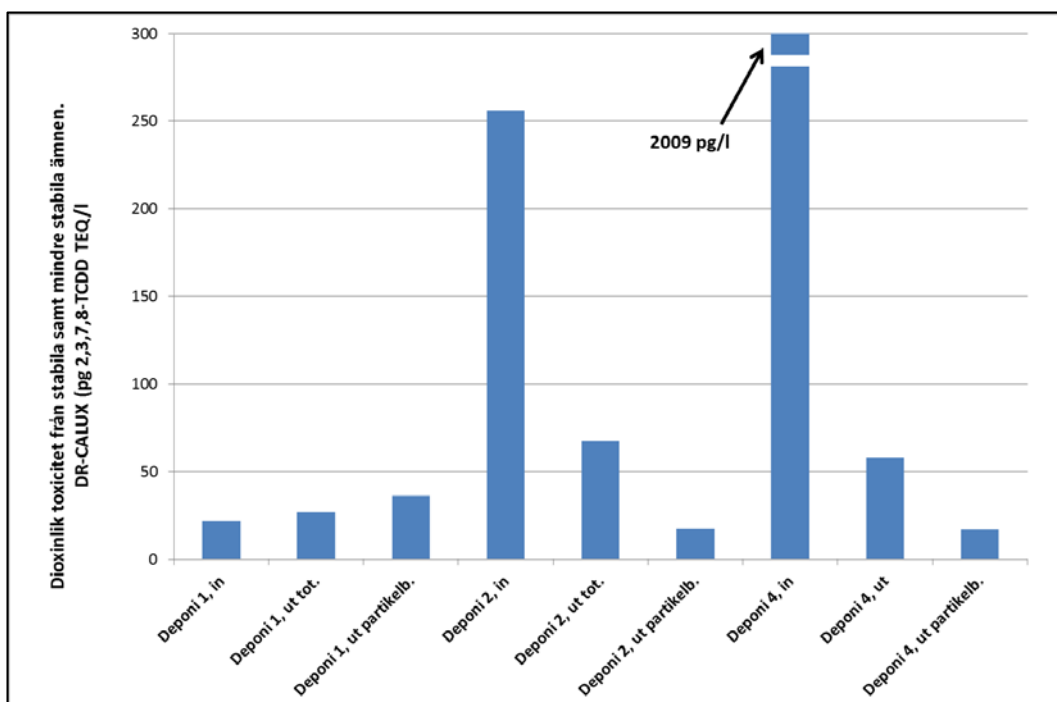
#### 10.1.2 Dioxinlik effekt från stabila och mindre stabila ämnen (DR-CALUX a)

Resultat från biokemisk mätning av dioxinlik toxicitet med DR-CALUX på orenat och renat lakvatten presenteras i Figur 10-2 (mätningar på totalprov i inkommande och utgående samt endast partikelbunden fraktion i utgående lakvatten). Resultaten representerar total dioxinlik toxicitet (inbindning till Ah-receptor) med bidrag från både mindre stabila ämnen (t.ex. PAH ämnen) och mer stabila ämnen (t.ex. dioxin), justerat för

bakgrundsbidraget från lösningsmedel, apparatur och fyllningsmaterial i blankextrakt.

I orenat lakvatten från Deponi 4 påvisades en mycket kraftig dioxinlik effekt och i orenat lakvatten från Deponi 2 påvisades en tydlig dioxinlik effekt. Efter rening hade effekterna minskat med 97 % respektive 74 %. För Deponi 1 var effekten låg både i inkommande och utgående vatten.

I utgående vatten från Deponi 1 förefaller dioxinlik toxicitet främst härröra från partikelfraktionen (ungefär lika höga staplar för total respektive partikelbunden fraktion i Figur 10-2). Detta är förväntat då dioxiner och furaner (och även PAH) binder till partiklar och haltförekomst i vatten ofta korrelerar med mängden suspenderade partiklar (Josefsson, 2011). I utgående vatten från Deponi 2 och 4 var en mindre andel av dioxinlik toxicitet kopplat till partikelbunden fraktion. I överensstämmelse med detta uppmättes lägre halt suspenderat material i utgående vatten från Deponi 2 (17 mg/l) och Deponi 4 (7,6 mg/l) jämfört med Deponi 1 (42 mg/l). *Det sistnämnda är viktigt för miljöövervakningsprogram då det tydligt indikerar att ofiltrerat vatten skall mätas.*



Figur 10-2. Dioxinlik toxicitet i in- och utgående lakvatten samt partiklar för deponi 1,2 och 4.

Vilka mindre stabila ämnen som orsakar de kraftiga dioxinlika effekterna är okänt. PAH:er kan ge dessa effekter och för deponi 4 sammanfaller kraftigt reducerad dioxinlik toxicitet från mindre stabila ämnen med en effektiv rening av  $\Sigma\text{PAH}^{11}$  (från 1,6  $\mu\text{g/l}$  till 0,004  $\mu\text{g/l}$ ).

<sup>11</sup>  $\Sigma\text{PAH} = 16\text{ EPA PAH} + 2\text{-metylnaphthalene} + 1\text{-metylnaphthalene} + \text{Dibenzofuran} + \text{Carbazole}$

Litteraturvärden för PAHers relativa respons i jämförelse med 2,3,7,8-TCDD varierar kraftigt och kan skilja så mycket som en faktor 10 000 mellan olika celltester (Behnisch 2001). En slutsats utifrån Behnisch (2001) är att PAH förekommer i tillräckligt hög halt i lakvattnet för att rimligen kunna resultera i de uppmätta dioxinlika effekterna från mindre stabila ämnen.

#### 10.1.3 Dioxinlik effekt från stabila ämnen (DR-CALUX b)

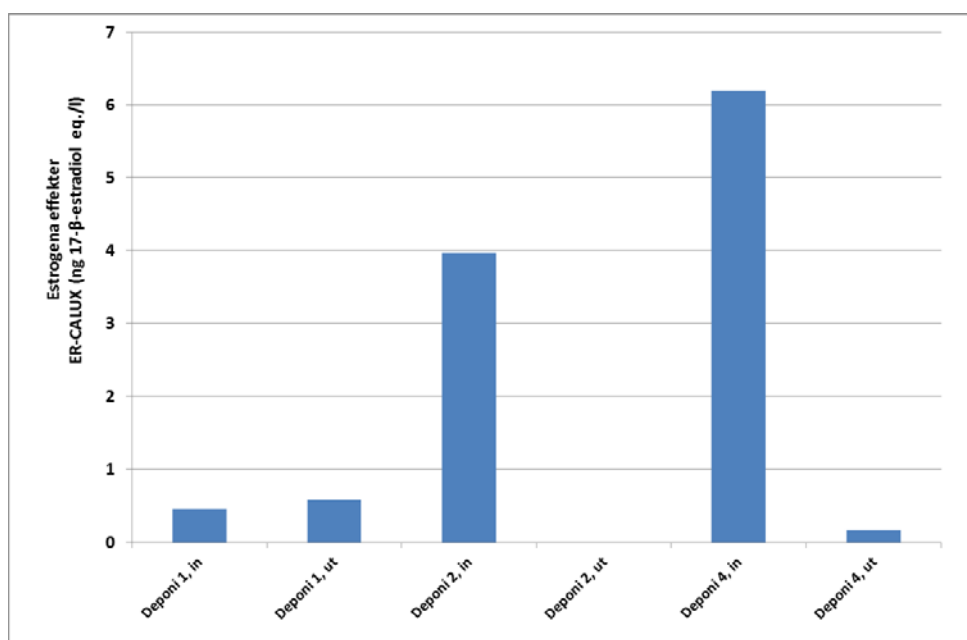
För att generera en bättre bild av vilken dioxinlik effekt just stabila ämnen såsom PCDD/Fs och plana PCB:er kan ge gjordes DR-CALUX på extrakt efter att dessa renats genom syrabehandlad kiselkolonn för att oxidera t.ex. PAH.

Dioxinlik toxicitet från stabila organiska ämnen motsvarade 9,3 pg TEQ/l i inkommande och 8,9 pg TEQ/l i utgående vatten från Deponi 1. Ingen effekt kunde kvantifieras (LOQ  $\approx$  2,1 pg TEQ/l) i vare sig inkommande eller utgående vatten från Deponi 2 eller 4.

Således är en viktig slutsats att dioxinlik toxicitet från stabila organiska ämnen i prov från Deponi 1 utgör maximalt 40 % och 30 % av total dioxinlik toxicitet i inkommande respektive utgående lakvatten.

#### 10.1.4 Östrogena ämnen (ER-CALUX) och androgena ämnen (AR-CALUX)

Resultat från mätning av östrogena ämnen i lakvatten presenteras i Figur 10-3.



Figur 10-3. Östrogena effekter i inkommande och utgående lakvatten för deponi 1, 2 och 4.

Tydlig förekomst av östrogena ämnen påvisades i inkommande lakvatten till Deponi 2 och Deponi 4. Låga halter förekom i ingående och utgående vatten vid Deponi 1. I utgående lakvatten var förekomsten av östrogena ämnen generellt låg och från Deponi 2 och 4 var

halten strax under respektive strax över kvantifieringsgränsen på 0,12 ng 17- $\beta$ -estradiol (E2) eq./l.

Samma partikelbundna fraktioner som enligt ovan utvärderats för dioxinlika ämnen testades också för östrogena ämnen. *Inga östrogena ämnen associerade till partiklar kunde kvantifieras* (< LOQ ca 0,1 ng E2 eq./l).

Östrogena effekter i inkommande och utgående lakvatten vid en deponi i Japan har studerats av Behnisch *et al.* (2001). I inkommande vatten uppmättes 4,8 ng E2 eq./l och i utgående vatten var halten 2,8 ng E2 eq./l. Fastän den biokemiska mätmetoden inte var densamma som i föreliggande studie kan resultaten ändå jämföras eftersom det rör sig om liknande testsystem med mänskliga celler och där 17- $\beta$ -estradiol har använts som positiv kontroll. Halten östrogena ämnen förefaller vara lägre i renat lakvatten från de deponier som granskats i denna studie.

Androgena effekter utvärderades endast i partikelbunden fraktion. I partikelfractionen från renat lakvatten från Deponi 3 påvisades androgena ämnen i halter motsvarande två gånger kvantifieringsgränsen. För Deponi 1, 2 och 4 kunde inga androgena ämnen associerade till partiklar kvantifieras (< LOQ ca 1 ng DHT eq./l). Provet från Deponi 3 representerade renat vatten efter bevattning av mark-växsystem och var uttaget som ett samlingsprov av stickprov från ett antal grundvattenrör. Provet hade ett mycket högre färgtal (630) än utgående vatten från övriga deponier och mängden suspenderat material var 43 mg/l vilket indikerar antropogen påverkan. Den avvikande karaktären för detta prov kan förklara att androgena ämnen påvisades just här. Naturliga växtämnen med androgen aktivitet (fytoandrogener) kan förekomma i grundvattnet. Exempelvis förekommer phytoandrogener i pollen från vissa barrträd (Turand och Akyurt 2005).

#### 10.1.5 Slutsatser reningseffektivitet m.a.p. effektmätningar

Slutsatserna avseende graden av reningseffektivitet baserat på effektmätningar är:

- Tydligt akuttoxiska effekter noterades i ingående vatten vid tre av fyra deponier som reningsprocesserna reducerade effektivt.
- Ingen akuttoxisk effekt kunde noteras med Microtox i utgående vatten från de fyra deponierna.
- Dioxinlik toxicitet från stabila ämnen (PCDD/Fs och plana PCB:er) detekterades endast i orenat och renat lakvatten från en av tre undersökta deponier. Halterna var snarlika de som rapporterats i en annan studie.
- Dioxinlik toxicitet från mindre stabila ämnen påvisades vid samtliga tre undersökta deponier. I två deponier dessutom i utgående vatten.
- Vid de två anläggningarna med SBR bidrog reningen till att minska dioxinlik toxicitet från mindre stabila ämnen med en faktor 5 resp. 40.
- Låg östrogen effekt, strax över respektive under detektionsgränsen, noterades i renat lakvatten från de tre studerade deponierna.

- Vid de två anläggningarna med SBR bidrog reningen till att kraftigt minska östrogen effekt.

## 10.2 Samverkanseffekter och totaltoxicitet av organiska ämnen

### 10.2.1 Översikt

Samverkanseffekter utvärderades efter filtrering och fraktionering av renat lakvatten från de fyra aktiva deponierna (se avsnitt 6.2 för beskrivning av fraktionering). De fem resulterande fraktionerna var:

- Fraktion A: basiska/neutrala "opolära" ämnen;
- Fraktion B: basiska/neutrala polära ämnen;
- Fraktion C: sura "opolära" ämnen;
- Fraktion D: sura polära ämnen
- Totalfraktion: Sammanslagen fraktion innehållandes ämnen från alla fraktioner ovan

För varje fraktion utvärderades, akut toxisk effekt med Microtox, androgena effekter med AR-CALUX, östrogena effekter med ER-CALUX och dioxinlika effekter med DR-CALUX.

Samverkanseffekter kan studeras genom jämförelse av delfraktioner och totalfraktion. Totalfraktionen från varje deponi är skapad genom sammanslagning av hälften av de extraherade ämnena från vart och ett av de fyra delfraktionerna. Således kan man förvänta sig att vid additiva toxiska effekter skulle totalfraktionen vara mest toxisk (minst stapel i nedanstående figurer). Vid ideala förhållanden utan laborativa förluster kan additiv toxicitet beskrivas som:

$$\frac{1}{EC20_{tot\ experimentellt}} = \frac{1}{EC20_{tot\ beräknat}} = \frac{1}{EC20_A} + \frac{1}{EC20_B} + \frac{1}{EC20_C} + \frac{1}{EC20_D}$$

Där det experimentella värdet för toxisk effekt i den sammanslagna totalfraktionen ( $EC20_{experimentellt}$ ) är lika med det beräknade värdet ( $EC20_{beräknat}$ ) som fås genom att addera de experimentella värdena för toxisk effekt i delfraktionerna ( $EC20_A + EC20_B + EC20_C + EC20_D$ ).

### 10.2.2 Microtox på sammanslaget (total)prov

I Tabell 10-2 redovisas resultat från test med Microtox på totalfraktionen extraherbara organiska ämnen i utgående lakvatten (delfraktioner har slagits samman för utvärdering av total toxicitet av alla olika organiska ämnen). Observera att detta skiljer sig från toxicitetstesterna med Microtox på utgående och inkommande vatten som redovisas i avsnitt 10.1 eftersom då effekter av både oorganiska och organiska ämnen testades. EC20 och EC50 värden i Tabell 10-2 beskriver den uppkoncentration av vattenprov som genererar aktuell respons. Ett lägre värde representerar således ett mera toxiskt prov.

**Tabell 10-2. Resultat från test för akut toxicitet i extrakt från utgående lakvatten.**

| Exponerings-<br>tid          | Microtox EC <sub>20</sub> |        |        | Microtox EC <sub>50</sub> |        |           |
|------------------------------|---------------------------|--------|--------|---------------------------|--------|-----------|
|                              | 5 min                     | 15 min | 30 min | 5 min                     | 15 min | 30 min    |
| Deponi 1                     | 5,6                       | 5,9    | 5,3    | 16,4                      | 15,6   | 14,4      |
| Deponi 2                     | 11,9                      | 10,7   | 9,5    | >25,0                     | >25,0  | >25,0     |
| Deponi 3                     | 13,0                      | 4,7    | 2,7    | >24,2                     | 12,1   | 5,9       |
| Deponi 4                     | 13,7                      | 13,1   | 11,7   | >23,4                     | >23,4  | >23,4     |
| Baun <i>et al.</i><br>(2004) | -                         | -      | -      | -                         | -      | 1,3 - 6,1 |

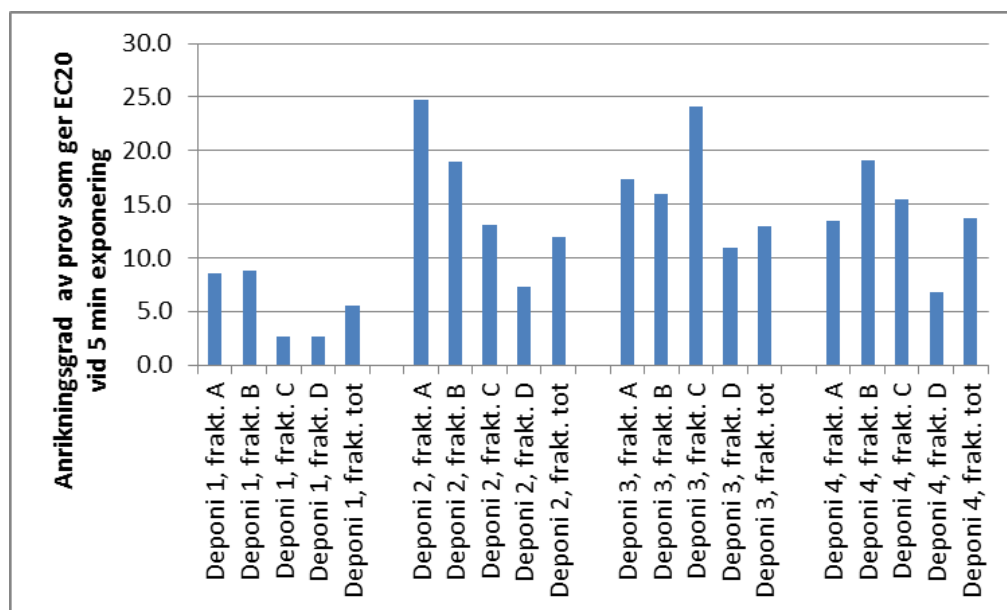
Renat lakvatten från deponi 3 uppvisade mest toxicitet med avseende på extraherbara organiska ämnen. Renat lakvatten från Deponi 2 och 4 var inte tillräckligt toxiskt för att generera EC<sub>50</sub> värden.

En dansk studie (Baun *et al.* 2004) utvärderade toxisk effekt av organiska ämnen i orenat lakvatten (grundvatten) från 10 olika deponier på ett motsvarande sätt med Microtox. Extraktionen var mycket snarlik den som använts i föreliggande studie. I den danska studien erhöles 50 % inhibition vid en koncentrationsfaktor på mellan 1,3 och 6,1, generellt alltså högre än i denna studie förutom för deponi 3.

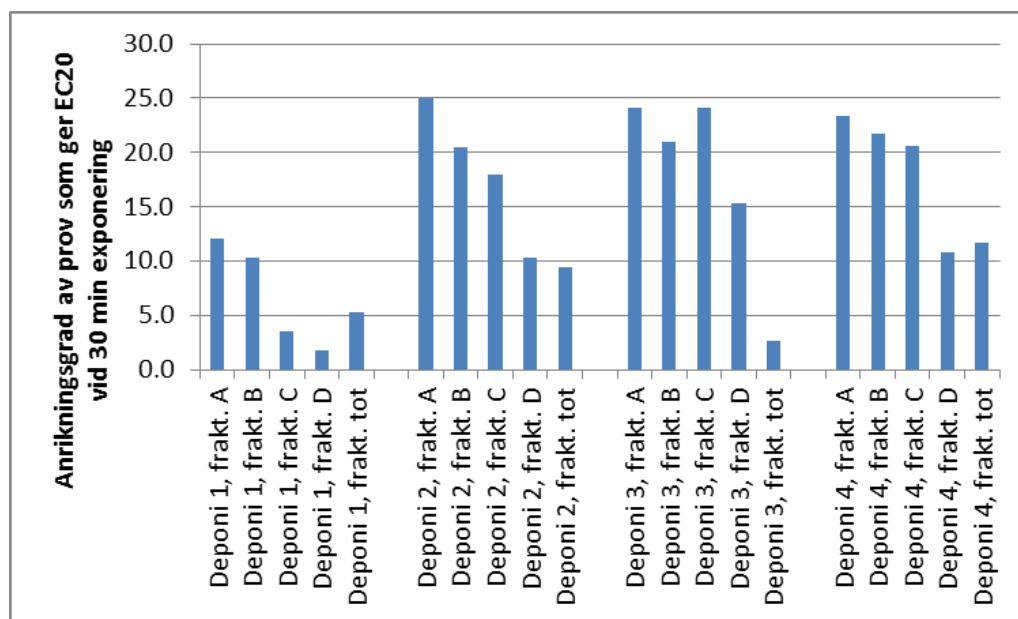
De akuttoxiska värden som presenteras ovan kan inte sägas representera *samtliga* organiska ämnen. En extraktion likt den som genomförts innebär alltid en viss selektion av ämnen med affinitet för absorbentmaterialet vid givet pH. Dessutom innebär indunstning och byte av lösningsmedel en begränsad förlust av flyktiga ämnen.

### 10.2.3 Microtox - samverkans effekter

I Figur 10-4 och Figur 10-5 nedan presenteras den akuta toxiska effekten i respektive delfraktion för kort respektive lång exponeringstid. Från tester med de mindre toxiska fraktionerna erhöles endast värden för EC<sub>20</sub> och inget värde för EC<sub>50</sub>. Därför presenteras endast EC<sub>20</sub>.



Figur 10-4. Resultat från Microtox efter 5 min exponering för organiska ämnen i renat lakvatten. Filtrerat vattenprov som extraherats och fraktionerats enligt (Baun m.fl. 2004): A basiska/neutrala "opolära" ämnen; B basiska/neutrala polära ämnen; C sura "opolära" ämnen; D sura polära ämnen.



Figur 10-5. Resultat från Microtox efter 30 min exponering för organiska ämnen i renat lakvatten. Filtrerat vattenprov som extraherats och fraktionerats enligt (Baun m.fl. 2004): A basiska/neutrala "opolära" ämnen; B basiska/neutrala polära ämnen; C sura "opolära" ämnen; D sura polära ämnen.

För delfraktionerna påvisades kraftigare toxisk effekt efter 5 min exponering jämfört med 30 min exponering. (Med undantag för fraktion D från Deponi 1). För totalfraktioner var förhållandet omvänt och kraftigast effekt påvisades efter 30 min exponering.

Kraftigast toxisk effekt genererades överlag av sura polära ämnen förekommande i delfraktion D. Exempel på sådana ämnen kan vara benzoesyror, karboxylsyror, pesticider och läkemedel.

Deponi 1 uppvisade överlag mest akuttoxiska effekter relaterat till organiska ämnen.

I Tabell 10-4 presenteras samma data som i Figur 10-4 och Figur 10-5 i jämförelse med den teoretiska förväntade toxiska effekten  $EC20_{tot\ beräknat}$  i totalfraktion. Presenterade  $EC20$  värden beskriver den uppkoncentration av vattenprov som genererar aktuell respons. Ett lägre värde representerar således ett mera toxiskt prov.

**Tabell 10-3. Beräknad och experimentell akut toxisk effekt av extraherbara organiska ämnen från deponi 1–4.**

| Microtox $EC20$ (5 min)  |      |      |      |      |                              |                        |
|--------------------------|------|------|------|------|------------------------------|------------------------|
| Fraktion:                | A    | B    | C    | D    | $EC20_{tot\ experimentellt}$ | $EC20_{tot\ beräknat}$ |
| Deponikod 1              | 8,5  | 8,8  | 2,6  | 2,6  | 5,6                          | 1,0                    |
| Deponikod 2              | 24,7 | 18,9 | 13,1 | 7,3  | 11,9                         | 3,3                    |
| Deponikod 3              | 17,4 | 15,9 | 24,2 | 10,9 | 13,0                         | 3,9                    |
| Deponikod 4              | 13,4 | 19,1 | 15,4 | 6,9  | 13,7                         | 3,0                    |
| Microtox $EC20$ (30 min) |      |      |      |      |                              |                        |
| Fraktion:                | A    | B    | C    | D    | $EC20_{tot\ experimentellt}$ | $EC20_{tot\ beräknat}$ |
| Deponikod 1              | 12,0 | 10,3 | 3,5  | 1,8  | 5,3                          | 1,0                    |
| Deponikod 2              | 25,0 | 20,4 | 18,0 | 10,4 | 9,5                          | 4,2                    |
| Deponikod 3              | 24,2 | 20,9 | 24,2 | 15,3 | 2,7                          | 5,1                    |
| Deponikod 4              | 23,4 | 21,7 | 20,6 | 10,9 | 11,7                         | 4,4                    |

När data efter 5 min exponering beaktas framgår att för samtliga fyra deponier är det experimentella resultatet för totalfraktionen mindre toxiskt än förväntat vid additiva effekter.

$$(1/EC20_{experimentellt} < 1/EC20_{beräknat}) \text{ eller } (EC20_{experimentellt} > EC20_{beräknat})$$

Det framgår tydligt av detta förhållande och Figur 10-4 att antingen har det skett förluster vid skapandet av totalfraktionen eller också är de toxiska effekterna inte additiva utan snarare antagonistiska. Att inga oacceptabelt stora förluster skedde vid hopslagning av delfraktioner visades genom utvärdering av andra data från tester på samma prover. Se resultaten för DR-CALUX nedan.

Efter 30 minuters exponering var den akuta toxiska effekten från totalfraktionen kraftigare, i synnerhet för extraktet från Deponi 3. Betydelsen av exponeringstiden var inte lika tydlig för delfraktionerna A-D. För deponi 3 var det experimentella resultatet för totalfraktionen mera toxiskt än det beräknade och förväntade vid additiva effekter.

$$(1/EC20_{\text{experimentellt}} > 1/EC20_{\text{beräknat}}) \text{ eller } (EC20_{\text{experimentellt}} < EC20_{\text{beräknat}})$$

De tydligaste toxiska effekterna observerades i extrakt från Deponi 1. Således valdes dessa fyra delextrakt ut för vidare kemisk analys och kvantifiering med GCxGC-MS. Exempel på ämnen som identifierades i den mest toxiska delfractionen (D) från Deponi 1 är benzoesyra (1,6 µg/l), Indole-1-ättiksyra (25 µg/l), metylbentazone (läkemedel, 240 ng/l) och clofibric acid (85 ng/l).

Den exponeringstid som används vid test med Microtox har uppenbarligen betydelse. Detta har tidigare visats för studier på lakvatten från svenska anläggningar (Avfall Sverige 2011). Från resultaten av tester på delfraktioner och totalfraktion kan man dra slutsatsen att en exponeringstid på 30 minuter för Mikrottox® ger ett mera pålitligt resultat. Kortare exponeringstid kan göra att den totalt toxiciteten i komplexa blandningar underskattas.

Samverkanseffekter av metaller och vattenlösliga ämnen vid tester med Microtox har studerats i detalj av Svensson och Lin Lin (1990). Samverkande effekter av organiska ämnen i test med Microtox har undersökts av Hermens *et al.* (1985). Det finns dock klara begränsningar kring hur denna bakteriella testmetod kan användas för att studera samverkanseffekter.

Microtox mäter främmande ämnens akuta påverkan på bakteriens energiförsörjning och andningskedja (ULSOP 2009). Både organiska ämnen och metaller kan ge dessa akut toxiska effekter. Den första och uppenbara nackdelen med Microtox är att kroniska effekter som framkommer först efter längre tids exponering förbises. Den andra stora nackdelen är att bakterien saknar flera viktiga molekylära måltavlor för toxiska effekter. *Vibrio fischeri* saknar proteiner involverade i fotosyntesen som är måltavlor för herbicider och även viktiga eucaryota receptorproteiner som t.ex. östrogenreceptorn (ULSOP 2009).

Resultaten i den föreliggande studien överensstämmer med de från Hermens *et al.* (1985) i det att den kombinerade effekten av delfraktioner var lägre än vad som kunde förväntas vid additiva effekter. Hermens påtalar vidare att Microtox

- 1) ger ett mått på "minimal toxicity"
- 2) underskattar toxisk effekt i akvatisk miljö av lipofila föroreningar med specifika verkansmekanismer

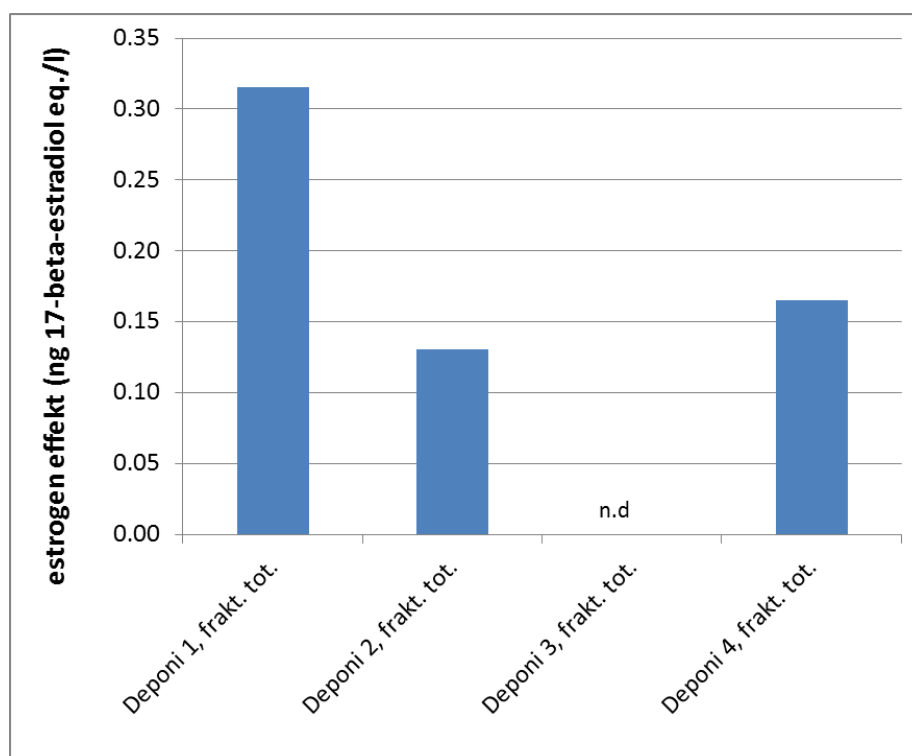
Följande slutsatser om samverkanseffekter baserat på Microtoxtest kan göras:

- Den samlade akuttoxiska effekten av basiska/sura polära/opolära organiska ämnen i lakvatten visar på antagonistisk samverkan mellan dessa ämnesgrupper vid tre av fyra aktiva deponier. (Den samlade effekten från de olika fraktionerna var mindre än väntat utifrån individuella effekter av separata fraktioner)

- Den samlade akuttoxiska effekten av basiska/sura polära/oopolära organiska ämnesgrupper i lakvatten visar på additiv samverkan mellan dessa ämnen vid en av fyra aktiva deponier. (Den samlade effekten från de olika fraktionerna var förväntad utifrån individuella effekter av separata fraktioner)
- Med längre exponeringstid i test med Microtox undviker man att underskatta den samlade toxiska effekten av organiska ämnen.

#### 10.2.4 Östrogena och androgena ämnen - samverkans effekter

Östrogena effekter mätt med ER-CALUX kunde detekteras i totalfraktionen från deponi 1, 2 och 4, men inte från deponi 3 (Figur 10-6). I delfraktionerna var halten östrogena ämnen under detektionsgränsen på cirka 0,021 ng/l. Några bedömningar av samverkans effekter av östrogena ämnen kan därför inte göras.



**Figur 10-6. Östrogen effekt av extraherbara organiska ämnen.**

Resultaten i Figur 10-6 visar att halten av ej partikelbundna östrogena ämnen i renat lakvatten är mellan 0,13 och 0,31 ng 17- $\beta$ -estradiol eq. (EE)/l. Den totala förekomsten av extraherbara östrogena ämnen kan med viss försiktighet jämföras med andra mätningar. Som tidigare nämnts har extraktion och fraktionering skett av filtrerat lakvatten. Jämförelsevis påvisades 0,02-0,73 ng 17- $\beta$ -estradiol eq. (EE)/l i ofiltrerat vatten från floden Rhen (RIWA 2009). I en studie från Japan användes en annan mätteknik i form av E-screen och med denna visades att med biologisk rening, sedimentation och

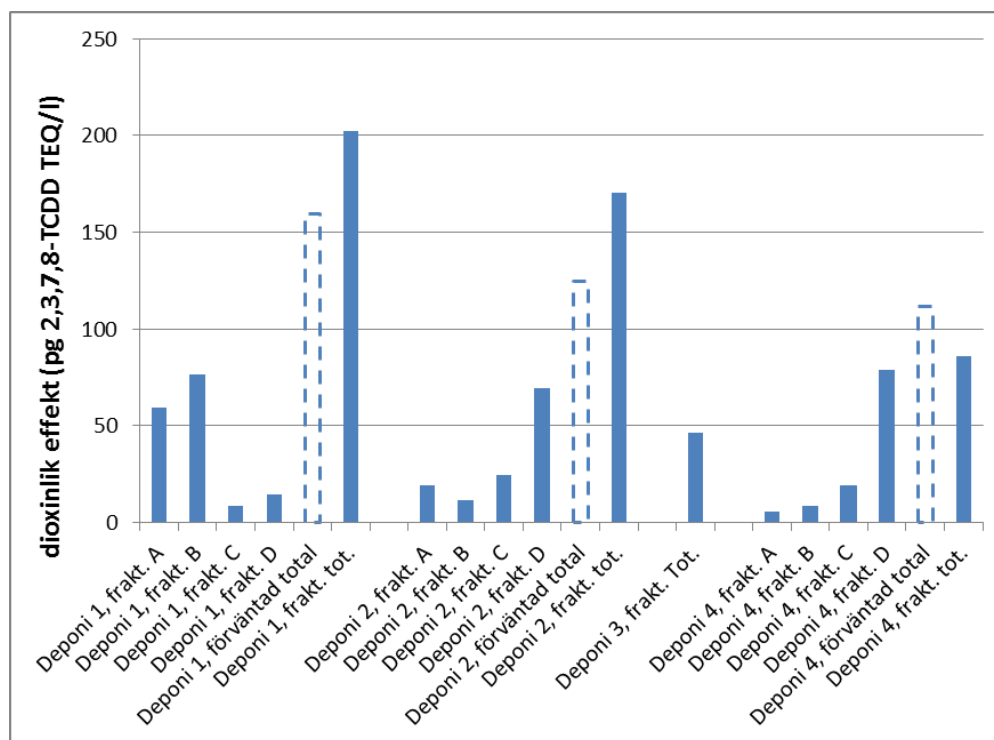
kolbehandling minskade den östrogena effekten i lakvatten från 4,8 till 2,8 ng EE/l (Behnisch *et al.* 2001).

Inga androgena ämnen påvisades i extrakt av lakvatten. I både delfraktioner och totalfraktion understeg halten detektionsgränsen på cirka 0,022 ng/l.

#### 10.2.5 Dioxinlika ämnen - samverkans effekter

Dioxinlik toxicitet kvantifierades med DR-CALUX för den totala effekten från stabila och mindre stabila dioxinlika ämnen.

Det är vedertaget att effekterna är additiva för Ah-receptorn som medierar dioxinlik toxicitet. Detta bekräftas av Peter Behnisch (personlig kommunikation) även om vissa ämnen kan ha antagonistiska effekter (Behnisch 2001). Vetskapen om att additivitet gäller för DR-CALUX innebär att resultaten från fraktionerade prover och totalprov även kan ge en indikation om huruvida påtagliga förluster skett vid sammanslagning av fraktionerade prover. Resultat från analys av delfraktioner från Deponi 1, 2 och 4 samt totalfraktioner från samtliga fyra deponier presenteras i Figur 10-7<sup>12</sup>.



**Figur 10-7. Dioxinlik toxicitet i fraktioner av renat lakvatten från deponi 1, 2 och 4 samt totalfraktion för deponier 1 tom 4: A basiska/neutrala "opolära" ämnen; B basiska/neutrala polära ämnen; C sura "opolära" ämnen; D sura polära ämnen.**

<sup>12</sup> Vid urvalet prioriterades Deponi 3 bort då recipienten är grundvatten.

Utvärderingen DR-CALUX resultaten försvåras av att en påtaglig dioxinlik effekt, motsvarande 57 pg, påvisades i metodblank för fraktioneringsprocessen (se 8.1.2 ovan)<sup>13</sup>.

Eftersom endast små effekter påvisades i somliga av de analyserade extrakten förefaller det dock osannolikt att resultaten för delfraktion (A, B, C, D) överlag är påverkade av kontaminering i den utsträckning som metodblanken för fraktionering indikerar.

Dioxinlik effekt påvisades även i metodblanken för extraktion av filter. Filter extraherades, i likhet med delfraktion B och D, enbart med metanol. Om orenheter i den metanol som användes i båda fallen är orsaken till påvisade effekter i blankprover innebär det i första hand en påverkan på delfraktion B och D samt totalfraktionen. Utan vidare utredning går det ej att bekräfta om kontaminering skett via oren metanol.

Metodblanken för fraktionering speglar ungefär den hantering som totalfraktionerna har genomgått<sup>14</sup>. Utan vidare information om källa till kontamineringen så är det därför rimligt att enbart justera värden för totalfraktion genom att subtrahera med blankvärdet på 57 pg. Osäkerheten kring eventuell kontaminering innebär att resultaten från DR-CALUX på fraktionerade prover bör bedömas med viss försiktighet.

Figur 10-8 redovisar värden på dioxinlik toxicitet efter att uppmätt effekt i totalfraktion har justerats genom subtraktion av blankvärdet. Från Figur 10-7 och Figur 10-8 framgår att påvisad effekt i total fraktion från Deponi 1 och Deponi 2 överensstämmer väl med förväntat värde (summan av delfraktionerna) vilket indikerar additiva effekter<sup>15</sup>.

Eftersom DR-CALUX effekter förväntas vara additiva mellan fraktionerna indikerar detta tydligt att för Deponi 1 och Deponi 2 har handhavandet under fraktionering och sammanslagning till totalfraktion skett på ett kvantitativt tillfredsställande sätt.

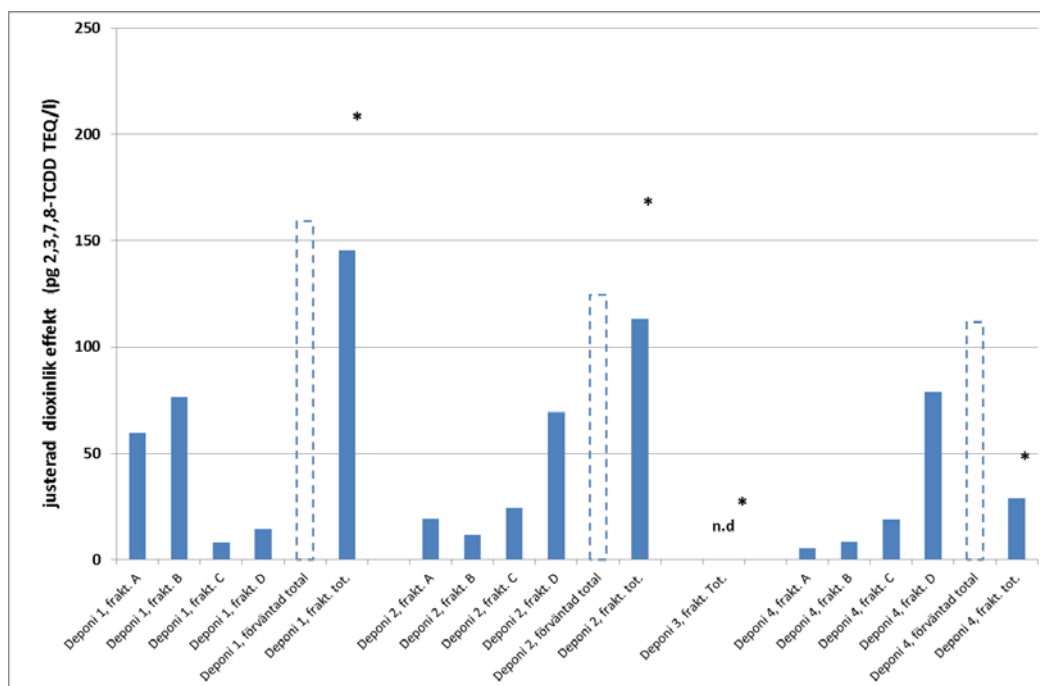
För Deponi 4 är överensstämmelsen sämre i synnerhet om hänsyn tas till eventuella effekter från blankvärde (Figur 10-8). Den påvisade dioxinlika effekten i totalextrakt från Deponi 3 är inte med säkerhet bekräftad om man tar hänsyn till påvisat blankvärde.

I lakvatten från Deponi 1 kan den dioxinlika effekten främst härledas till basiska/neutrala opolära och polära ämnen (fraktion A och B). I lakvatten från Deponi 2 och Deponi 3 är förhållandet det omvända och dioxinlik toxicitet kan främst härledas till sura opolära och sura polära ämnen. I båda fallen innefattar dessa resultat effekter även från mindre beständiga ämnen. Om effekterna är orsakade av dioxiner, furaner och plana PCB:er bör dessa ämnen ha återfunnits i fraktion A. Man kan dock anta att en viss del av denna typ av ämnen i utgående lakvatten var associerat till partiklar större än 0,45 µm och således har filtrerats bort före fraktioneringen.

<sup>13</sup> Detta påverkar dock ej resultaten för DR-CALUX mätning på kompletta vattenprov i avsnitt 10.1 ovan

<sup>14</sup> Metodblanken speglar eventuella effekter från extraktionsmaterial samt samtliga lösningsmedel som användes under fraktioneringen.

<sup>15</sup> För denna typ av tester accepterar EU en variation (CV, coefficient of variation) på +/- 30% i bestämningarna (COMMISSION DIRECTIVE 2002/69/EC)



**Figur 10-8. Justerad dioxinlik toxicitet i fraktioner av lakvatten från deponi 1-4. Filtreerat vattenprov har extraherats och fraktionerats enligt (Baun m.fl. 2004): A basiska/neutrala "opolära" ämnen; B basiska/neutrala polära ämnen; C sura "opolära" ämnen; D sura polära ämnen. \* Uppmätt effekt i totalfraktion har justerats genom att subtrahera påvisad effekt i blankprov.**

#### 10.2.6 Screening av delfraktioner

Delfraktionerna från Deponi 1 genomgick en fördjupad GC\*GC-MS-screening. En summering av dessa resultat presenteras i Tabell 10-4. Från MS-screeningen kunde det bekräftas att ej substituerade PAH ämnen uteslutande återfanns i fraktion A. Dioxinlik toxicitet i A från Deponi 1, 2 och 4 korrelerar grovt med förekomsten av ej substituerade PAH ämnen i det avseende att högst halter av dessa ämnen återfinns i Deponi 1 (17 ng/l) och lägst halter i Deponi 4 (4 ng/l). Fenolära ämnen återfinns mestadels i fraktion A men även i fraktion B. Dessa ämnens effekt på AhR är okänd.

Dioxinlika effekter i fraktion B från Deponi 1 kan eventuellt tillskrivas mera polära ämnen. Det är dock svårt att dra slutsatser kring vilka ämnen som ger dessa effekter. Det har t.ex. bekräftats att prover på snö längs vägar i Oslo innehåller oidentifierade AhR antagonister (Muusse 2012).

Fraktion D från både Deponi 2 och Deponi 4 uppvisade dioxinlika effekter. Dessa prover skiljer sig från Deponi 1 i att de har mycket högre förekomst av benzoesyror. Med MS-screeningen kunde det även bekräftas att dessa ämnen uteslutande hamnar i fraktion D. Olika derivat av benzoesyror har tidigare påvisats ha effekt på AhR receptorn (Gambone *et al.* 2002).

Tabell 10-4. Summerade resultat från fastfasextraktion (SPE) för deponi 1.

| Ämnesklass                           | SPE 1<br>pH 7, Fr1 | SPE 2<br>pH 7, Fr2 | SPE 3<br>pH 2, Fr1 | SPE 4<br>pH 2, Fr2 |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Motsvarar fraktion                   | A                  | B                  | C                  | D                  |
| Alkaner                              | 100 %              |                    |                    |                    |
| Alkener                              | 38 %               | 7 %                | 50 %               | 6 %                |
| Benzener                             | 100 %              |                    |                    |                    |
| PAH                                  | 100 %              |                    |                    |                    |
| Benzothiazoler                       | 76 %               | 24 %               |                    |                    |
| Benzensulfonaminer                   | 23 %               | 64 %               | 13 %               |                    |
| Icke aromatiska kväve-föreningar     | 25 %               | 19 %               | 46 %               | 10 %               |
| 1-ring aromatiska kväve-föreningar   | 14 %               | 8 %                | 70 %               | 8 %                |
| 2/3-ring aromatiska kväve-föreningar | 26 %               | 34 %               | 23 %               | 17 %               |
| Etrar                                | 33 %               |                    | 62 %               | 5 %                |
| Ftalater                             | 53 %               | 11 %               | 12 %               | 24 %               |
| Anhydrider                           |                    |                    | 58 %               | 42 %               |
| Estrar                               |                    | 45 %               | 18 %               | 36 %               |
| Ketoner                              | 8 %                | 6 %                | 48 %               | 38 %               |
| Aldehyder                            | 17 %               | 2 %                | 75 %               | 6 %                |
| Fenoler                              | 69 %               | 31 %               |                    |                    |
| Andra alkoholer                      | 12 %               | 21 %               | 41 %               | 26 %               |
| Syror                                |                    |                    |                    | 100 %              |
| Organofosfater                       | 79 %               | 18 %               | 3 %                | 0 %                |

#### 10.2.7 Slutsatser samverkans effekter och dioxinlika effekter

Följande slutsatser kan dras beträffande samverkans effekter och dioxinlika effekter:

- Mätning av DR-CALUX i totalextrakt från Deponi 1 och Deponi 2 bekräftar förekomst av additiva effekter mellan de olika fraktionerna
- Eftersom additiva effekter kan förväntas för DR CALUX bekräftade detta att det laborativa handhavandet under fraktioneringen skett utan förluster. Detta ökar tilltron till de ovan diskuterade resultat som pekar på samverkans effekter i test med Mikrotox
- Utöver opolära organiska ämnen med dioxinlik toxicitet innehåller framförallt 2 lakvatten även oidentifierade sura AhR antagonister, där de polära hade störst effekt. Detta kan möjligtvis förklaras av förekomst av benzoesyror.

## 11 Reningseffektivitet

### 11.1 Reningsgrad för utvalda ämnen fas 1

Analyserna i fas 1 är semi-kvantitativa. Således bör en utvärdering av reningsgrader för de efter urvalet kvarvarande 140 ämnena enbart göras med hänsyn till storleksordningar. Inget statistiskt urval har gjorts med avseende på utvärdering av reningsgrader. I Figur 11-1 nedan redovisas reningsgraderna för de olika (under)grupperna av organiska ämnen.

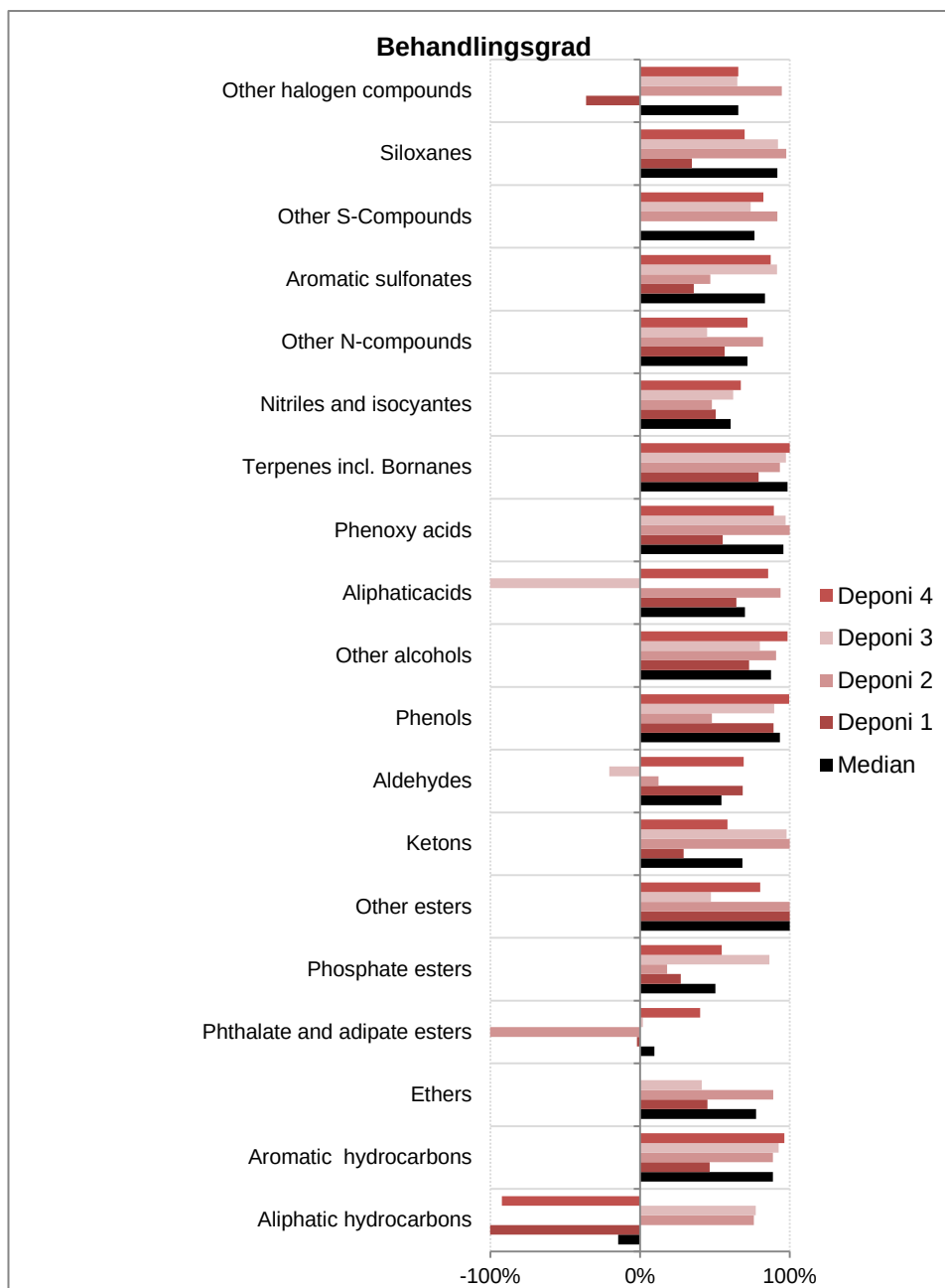
Som det framgår av renades framförallt följande ämnesgrupper i mindre grad ( $\leq 50\%$ ):

- alifater (median över alla ämnen i gruppen och deponier, -15%),
- ftalater (21% utan metaboliter),
- fosfater (50%),

Följande ämnesgrupper verkar renades i högre grad ( $>90\%$ ):

- siloxaner (92%),
- fenoler (93%),
- fenoxisyror (96%) samt
- terpenier och boraner (98%).

Standardavvikelsen är störst för alifater ( $>2000$ ), ftalater (169) och fenoxisyror (79). Det kan med föreliggande data inte avgöras vilka fysikalisk-kemiska eller andra egenskaper av ämnena som skulle kunna vara orsak till de olika reningsgraderna. Spridningen av reningsgrader mellan deponier, det vill säga mellan lakvattenbehandlingar, är olika från ämne till ämne och från grupp till grupp.



**Figur 11-1. Behandlingsgrad för ämnesgrupper organiska ämnen i lakvatten från huvuddeponier (fas 1).**

## 11.2 Reningsgrad för utvalda ämnen fas 2

För att bedöma reningsgraden av lakvatten i olika lakvattenbehandlingsanläggningar har följande urvalsgräns satts:

- Ämnen har tagits med i utvärderingen vid halter över 100 ng/l i minst 2 utgående lakvatten, samt
- om de har uppmätts i obehandlat lakvatten med samma kriterium.

Således inkluderas ämnen som har en halt i utgående lakvatten under 100 ng/l efter reningen men över 100 ng/l i obehandlat lakvatten.

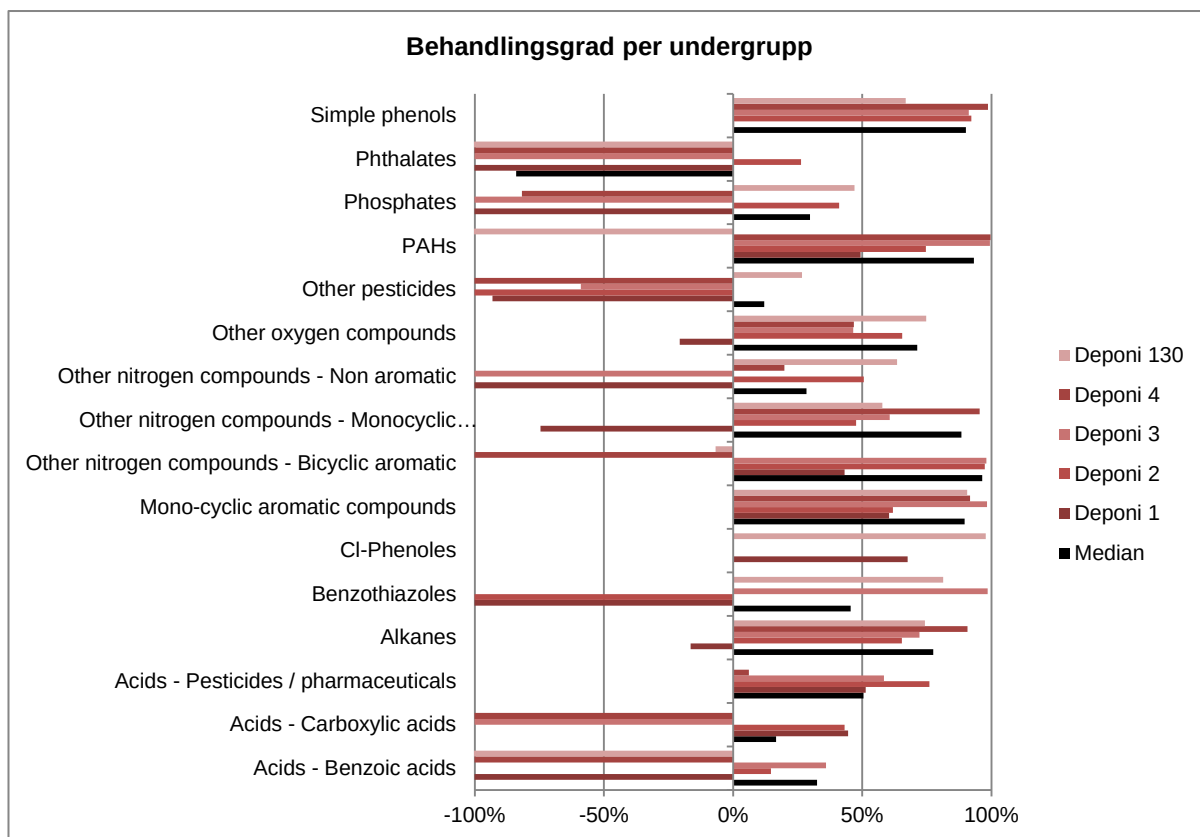
Av de 6 deponier i huvudstudien har 4 en lakvatteninsamling och – behandling som möjliggjorde en provtagning och analys av både inkommande och utgående (behandlade) lakvatten. I och med utökningen av studien med fler deltagare tillkom ytterligare en deponi (Deponi 130) med ett "komplett" dataset för analys av reningsgrader (åtminstone en analys av inkommande och en av utgående lakvatten).

I Bilaga 15 redovisas ämnena som är kvar efter urvalskriterier enligt ovan. Ämnena har sorterats efter fallande behandlingsgrad (median) i fyra grupper enligt följande:

- A. Behandlingsgrad median 90-100% reduktion
- B. Behandlingsgrad median 69-91% reduktion
- C. Behandlingsgrad median 17-69% reduktion
- D. Behandlingsgrad median -460-17% reduktion

Reningsgrader för ämnen av samma kemiska (under)grupp har sammanställts i Figur 11-2. Ur figuren framgår att ftalater, övriga pesticider, fosfater, karboxylsyror och icke-aromatiska kväveföreningar renas i lägre grad än de övriga redovisade (under)grupperna. Karboxylsyror och kväveföreningar kan utgöras av nedbrytningsprodukter. Övriga syror och aromatiska kväveföreningar visar till exempel en högre reningsgrad än karboxylsyror respektive icke-aromatiska kväveföreningar. Generellt så verkar de ämnesgrupperna som fördelar sig till partiklar/slammet renas bättre än den mer vattenlösliga (jämför till exempel reningsgrader för PAH, aromater och alkaner med dem för fosfater, pesticider och karboxylsyror).

Reduktion av allmänekemiska parametrar redovisas i bilaga 16. Jämfört med reningsgraden av organiska ämnen verkar reningsgraden av metaller relativt låg i de flesta behandlingsanläggningar, med undantag för koppar. Detta tyder på att den minskningen i toxisk effekt som har fastställts med hjälp av Microtox faktiskt skulle kunna ha åstadkommit genom reduktion av organiska ämnen.



**Figur 11-2. Behandlingsgrad (median) per undergrupp organiska ämnen fas 2**

Det statistiska underlaget skiljer sig för de olika ämnesgrupperna efter urvalet. Som framgår av Tabell 11-1 utgörs karboxylsyror, alkaner och övriga syreinhållande ämnen av största antal enskilda ämnen. Ftalater, bensoesyror och "övriga pesticider" representeras av minst 8 olika ämnen och är således relativt talrika.

Observera att reningraden kan variera betydligt både mellan ämnena i varje grupp och mellan deponierna.

Om man lägger en jämförelse mellan median och enskilda reningsgrader till grund så renas organiska ämnen generellt bättre i lakvattenbehandlingsanläggningarna på deponi 2 och 4 än på deponi 1, 3 och 130 (se Tabell 11-2). Detta kan jämföras med skillnader av effekterna som de olika lakvatten hade på ljusemitterande bakterier i avsnitt 8.1.1: Den största reduktionen av toxiciteten mätt som utspädning som gav en effekt på 20 % av testorganismerna vid 5 minuter exponering mättes för just lakvatten från dessa deponier.

**Tabell 11-1. Gruppering av utvalda ämnen (som förekommer i halter över >100 ng/l i ingående eller utgående vatten hos minst två deponier).**

| Grupp - Undergrupp                             | Antal ämnen per (under)grupp |
|------------------------------------------------|------------------------------|
| Acids - Benzoic acids                          | 9                            |
| Acids - Carboxylic acids                       | 18                           |
| Acids - Pesticides / pharmaceuticals           | 5                            |
| Alkanes                                        | 30                           |
| Benzothiazoles                                 | 2                            |
| Cl-Phenoles                                    | 1                            |
| Mono-cyclic aromatic compounds                 | 2                            |
| Other nitrogen compounds - Bicyclic aromatic   | 3                            |
| Other nitrogen compounds - Monocyclic aromatic | 5                            |
| Other nitrogen compounds - Non aromatic        | 4                            |
| Other oxygen compounds                         | 16                           |
| Other pesticides                               | 8                            |
| PAHs                                           | 5                            |
| Phosphates                                     | 5                            |
| Phthalates                                     | 8                            |
| Simple phenols                                 | 6                            |

**Tabell 11-2. Reningsgrader (median) och antal ämnen med hög, mellan, låg reningsgrad per deponi**

|             | Deponi 1 | Deponi 2 | Deponi 3 | Deponi 4 | Deponi 130 |
|-------------|----------|----------|----------|----------|------------|
| Median      | 0,19     | 0,85     | 0,91     | 0,93     | 0,67       |
| Antal ämnen | 151      | 175      | 167      | 181      | 181        |
| Antal >0,9  | 18       | 67       | 83       | 98       | 55         |
| Antal >0,7  | 33       | 102      | 105      | 119      | 85         |
| Antal <0,5  | 97       | 49       | 47       | 48       | 71         |

Av tabellen ovan framgår tydligt att deponi 4 uppvisar de högsta antalen ämnen med hög och mellan hög reningsgrad samt relativt låg andel med låg reningsgrad, samtidigt som medianen är högst i jämförelsen. För deponi 1 är situationen den omvända. Deponi 130 visar bättre rening än deponi 1. Deponi 2 och 3 befinner sig mittemellan de övriga deponierana gällande reningsgrad.

Störst antal fall för en reningsgrad lägre än median förekommer för deponi 1. Sista reningssteget för lakvatten från deponi 1 är en våtmark/sjö. Både utspädning och omblandning påverkar halter av utgående ämnen betydligt mer än vid de övriga deponierna.

I alla lakvattenbehandlingsanläggningar består reningsprocessen av åtminstone ett utjämnings- och sedimenteringssteg. I 4 av 5 redovisade fall sker även en luftning av lakvatten (se Tabell 11-3), för att oxidera redoxkänsliga, reducerade ämnen såsom ammoniumkväve, järn och mangan samt för luktreduktion genom att oxidera eventuellt förekommande svavelväte. De kemiska, fysikaliska och biologiska processerna anses i princip vara lika för alla behandlingsalternativ. Största skillnaden mellan behandlingsmetoderna består i olika optimeringsgrader av processerna samt olika efterbehandling; syre- och näringstillförsel samt avskiljning av partiklar/slam är i högre grad styrd och övervakad i en SBR kopplad till en efterbehandling, jämfört med mer "naturliga" reningsprocesser i en damm/våtmark. Insatsen av teknik och processhjälpmedel samt antal reningssteg tas som ett mått för "teknikhöjden" av lakvattenreningen.

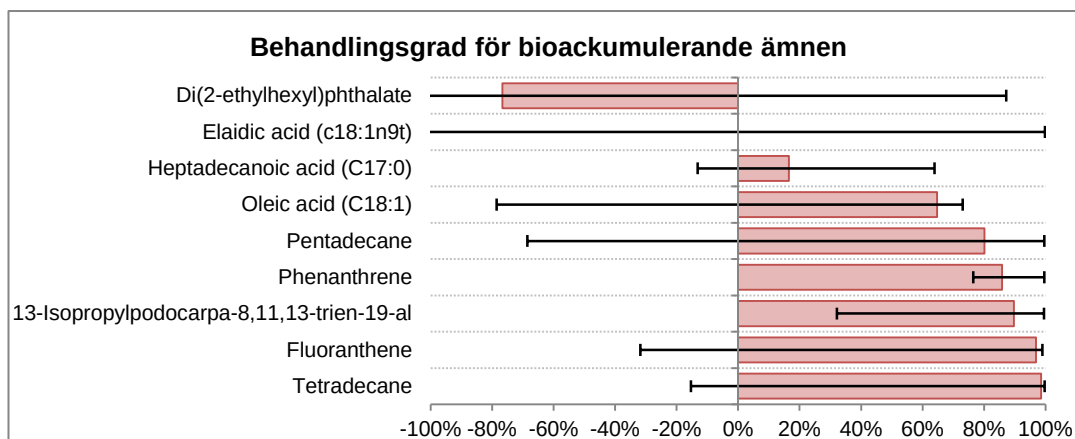
**Tabell 11-3. Lakvattenbehandling och "tekniknivå" för deponier med rening**

| Deponi | Lakvattenbehandling                                                                                      | Tekniknivå |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 130    | Utvärkning + luftning <sup>1)</sup>                                                                      | Låg        |
| 1      | Utvärkning (begränsad luftning), våtmark                                                                 | Låg        |
| 3      | Utvärkning, aktivslam med nitr- och denitrifikation, mark-växsystem                                      | Rel. hög   |
| 2      | Utvärkning och luftning, kolkälla, SBR, sandfilter                                                       | Hög        |
| 4      | Utvärkning, luftning och sedimentering, kolkälla och pH-justerig, SBR, fällningskemikalie och sandfilter | Mycket hög |

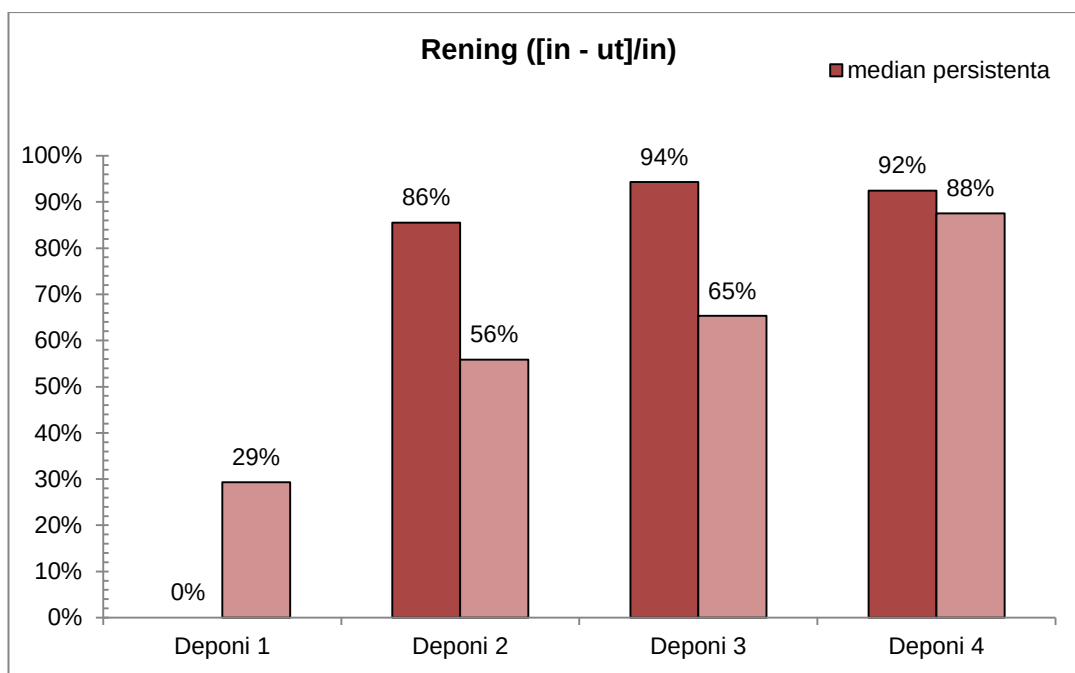
<sup>1)</sup> sedan till kommunalt ARV (avslutad och pågående deponi och övrig verksamhet, industri- och hushållsavfall, numera asbest enda FA)

#### 11.2.1 Reningsgrad av persistenta ämnen fas 2

Relaterar man ämnenas potentiella (för recipienterna framförallt) önskade egenskaper i form av persistens eller bioackumulerbarhet till reningsgrader i de olika lakvattenbehandlingsanläggningarna så visar sig att både potentiellt persistenta och bioackumulerande ämnen renas i de flest fall i relativt hög grad (se figurerna nedan, reningsgrad för den kompletta listan av persistenta ämnen med redovisad reningsgrad återfinns i Bilaga 13).



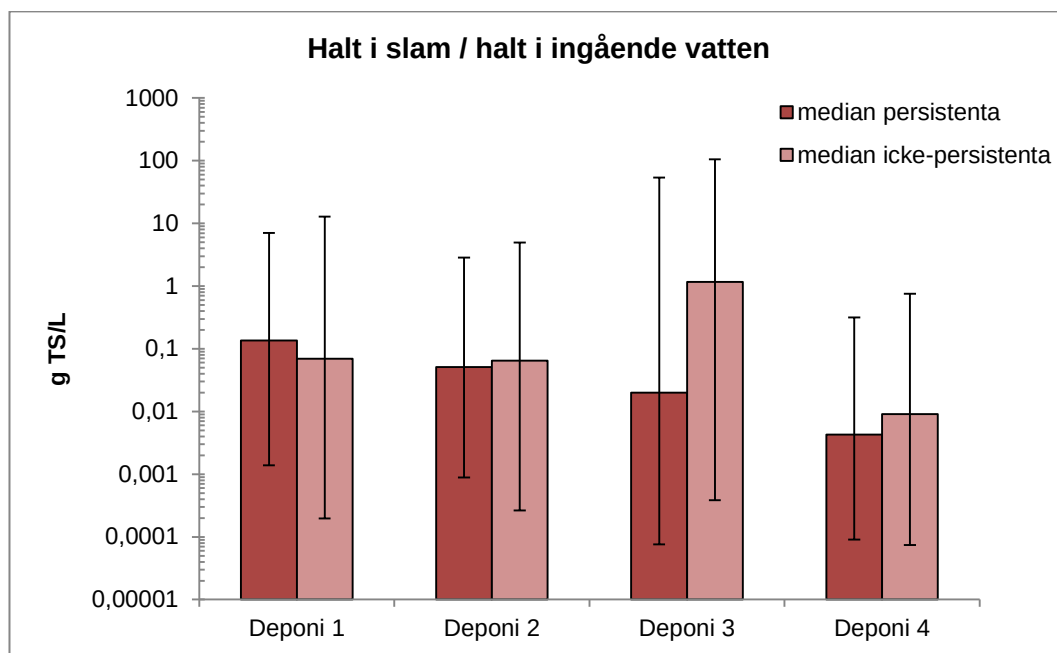
**Figur 11-3. Behandlingsgrad för potentiellt bioackumulerande ämnen. Median, min och max.**



**Figur 11-4. Reningsgrader av persistenta och icke-persistenta ämnen**

Avskiljning av partiklar (slam) i huvudprocessen verkar inte spela någon större roll för reduktion av persistenta ämnen jämfört med icke-persistenta. Detta framgår av Figur 11-5: Halter i slam är i samma storleksordning för icke-persistenta ämnen än för persistenta, med undantag för deponi 3. Däremot antas att partikelavskiljning spelar en viktig roll som efterbehandling av lakvatten. Vid deponi 2 och 4 efterföljs den biologiska processen av en "aktiv" långsamfiltration (sandfilter utan respektive med tillsats av fällningskemikalie, observera dock att denna effekt inte speglas i behandlingsresultat för deponi 4 eftersom utgående lakvattenprov togs innan filtrationen). Vid deponi 3 kan själva

mark-växsystemet fungera som en långsamfiltration, men variationen (standardavvikelsen) är betydligt större för både de persistenta och de icke-persistenta ämnena jämfört med de tre andra redovisade deponierna.



**Figur 11-5. Halter av persistenta och icke-persistenta ämnen i slam i relation till inkommande halter.**

Det finns dock fortfarande organiska ämnen med potentiellt toxiska egenskaper kvar, se avsnitt 9.5 och Tabell 11-4.

Slutsatserna kring olika lakvattenbehandlingsanläggningars effektivitet bekräftas av att lakvatten från deponi 1 visar det största antalet ämnen som överskrider beräknade PNEC (9 stycken av de 20 med högsta utgående halter).

**Tabell 11-4. Utgående 20 högsta halter för huvuddeponier med lakvattenbehandling samt beräknat värde för PNEC (predicted no effect concentration). De utgående halter som överstiger PNEC-värdet har markerats med gul färg.**

| Ämne                                                   | Grupp – Undergrupp                             | Halt i utgående lakvatten (ng/L) |          |          |          | PNEC**    |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|----------|----------|----------|-----------|
|                                                        |                                                | Deponi 1                         | Deponi 2 | Deponi 3 | Deponi 4 |           |
| 1 Di(2-ethylhexyl)phthalate                            | Phthalates                                     | 13000                            | 2700     | 3700     | 1000     | 1 540     |
| 2 Hexadecanoic acid (C16:0)                            | Acids - Carboxylic acids                       | 1100                             | 4100     | 2300     | 2000     | 400       |
| 3 Octadecanoic acid (C18:0)                            | Acids - Carboxylic acids                       | 580                              | 4200     | 1200     | 1300     | 150       |
| 4 Tris(3-chloropropyl) phosphate                       | Phosphates                                     | 3100                             | 1900     | 640      | 1700     | 7 000     |
| 5 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol                 | Other oxygen compounds                         | 2700                             | 3800     | 6200     | 19000    | 4 000     |
| 6 Tri(2-chloroethyl) phosphate                         | Phosphates                                     | 1200                             | 7500     | 290      | 2000     | 60 000    |
| 7 Diisobutyl phthalate                                 | Phthalates                                     | 2200                             | 2000     | 210      | 560      | 700       |
| 8 2-methyl-1-Nonen-1-one                               | Other oxygen compounds                         | 590                              | 170      | 230      | 1700     |           |
| 9 Tetradecanoic acid (C14:0)                           | Acids - Carboxylic acids                       | 200                              | 560      | 530      | 320      | 1 500     |
| 10 2-Cyclohexen-1-ol                                   | Mono-cyclic aromatic compounds                 | 18                               | 1400     | 89       | 97       | 35 000    |
| 11 Benzoic acid, 2,4-dichloro-                         | Acids - Benzoic acids                          | 14                               | 16       | 320      | 2700     | 120 000   |
| 12 Nonanal                                             | Other oxygen compounds                         | 58                               | 680      | 130      | 120      | 4 000     |
| 13 Heptacosane                                         | Alkanes                                        | 110                              | 950      | 310      | 97       | 0,004     |
| 14 Benzoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy- | Acids - Benzoic acids                          | 140                              | 1600     | 1        | 1500     | 21 000    |
| 15 Tributyl phosphate                                  | Phosphates                                     | 210                              | 180      | 140      | 570      | 1         |
| 16 Decanoic acid (C10:0)                               | Acids - Carboxylic acids                       | 190                              | 340      | 500      | 370      | 8         |
| 17 2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5.5]undecane                 | Other oxygen compounds                         | 160                              | 410      | 170      | 15       | 1 400 000 |
| 18 N-butyl benzenesulfonamide                          | Other nitrogen compounds - Monocyclic aromatic | 570                              | 8,6      | 2600     | 250      | 390       |
| 19 Diisononyl phthalate                                | Phthalates                                     | 44000                            | 8,4      | 6,7      | 1,5      | 34        |
| 20 Tetramethylbutanedinitrile                          | Other nitrogen compounds - Non aromatic        | 150                              | 150      | 9        | 46       | 92 000    |

### 11.3 Möjligheter till förbättrad rening

Ovanstående resultat tyder både på skillnader i reningseffektivitet av olika lakvattenbehandlingsmetoder och på behov av eventuell ytterligare eller förbättrad rening med avseende på vissa organiska ämnen. Inom avloppsvattenrening har det visat sig att en ökad reningsgrad av vissa organiska ämnen kan åstadkommas genom att öka recirkulationen av slammet i den aktiva biologiska processen (s.k. höja "slamåldern", se till exempel Naturvårdsverket, 2008b). Detta är även möjligt för aktiva biologiska processer som SBR. Dessutom är det troligen så att reningsgraden för ämnen som kan omvandlas/brytas ned i en aktiv biologisk process är beroende av den inkommande halten (första gradens kinetik för substrat), det vill säga den är högre för högre inkommande halter. Vi vet dock idag mycket litet om variationen av inkommande halter av organiska ämnen till lakvattenreningsanläggningar och denna har inte heller studerats i detta arbete.

Betydelse av fysisk avskiljning på utgående halter av organiska ämnen i reningsprocesser som en efterbehandling efter ett aktivt biologisk steg (som i fallet för deponi 2 och 4) bör studeras närmare.

I och med att deponier i Sverige tar emot organiskt material i mycket begränsat omfattning idag (den maximal tillåtna halt organiskt kol mätt som TOC är 10% till deponier för icke-farligt avfall) kommer lakvatten från deponier att ändra karaktär: Halter av BOD och TOC kommer att avta, halter av sulfater och icke-organiskt kväve att öka. Detta kan försvåra behandlingen av lakvatten med aktiva biologiska processer och även påverkar reningsrader av nya organiska ämnen som har redovisats i denna studie.

Generellt så visar utvärderingen av reningsgrader för de båda provtagningsomgångarna att framförallt fosfater och ftalater renas i lägre grad än de övriga ämnen.

### 11.4 Betydelse av resultaten för kontrollprogram på deponier

Nya organiska ämnesgrupper som har identifierats, kvantifierats och vars ämnen har rankats högt i den föreliggande studien/risikanalysen bör övervägas att ingå i egenkontrollen för deponier. I ett första steg kan detta ske som en del av den (återkommande) karakteriseringen av lakvatten och andra förorenade vatten på en avfallsanläggning med deponering (jämför med punkt 1. § 42 NFS 2004:10).

Det kan vara angeläget att undersöka vilken del av enkla och relativt förlitligt analyserbara sumpparametrar (TOC, BOD) nya organiska ämnen utgör och hur dessa varierar relativt vid höga/låga flöden/låga flöden av lakvatten. Det verkar angeläget att leta efter faktorer som styr eller kan representera utgående halter av nya organiska ämnen i en fördjupad studie på just de här prioriterade ämnena.

## 12 Sammanfattande slutsatser

I detta kapitel ges svar på ett de viktigaste frågeställningarna baserat på målsättningarna med projektet.

### 12.1 Vilka organiska ämnen förekommer i lakvatten?

I detta projekt har 611 organiska ämnen identifierats och över 300 kvantifierats i lakvatten från upp till 21 deponier i Sverige. Med vissa undantag (t.ex. PFOS, PBDE och dioxin) är det troligt att majoriteten av organiska ämnen som förekommer i lakvatten i Sverige har identifierats med idag tillgänglig analysteknik. Som förväntat förekommer både produktrelaterade ämnen och en lång rad ämnen som är relaterade till biogeokemiska processer i deponierna.

I Bilaga 6 listas de organiska ämnen som påträffades i lakvatten i fas 1 i denna studie. Studien ger en tydlig bild av vilka organiska ämnen som förekommer i lakvatten i Sverige. De lakvatten som studerats är typiska och representativa för svenska deponier (se kapitel 3) och den stegvisa provtagningsstrategin (se kapitel 4) ger både översiktlig och mer detaljerad information. För information om vilka ämnesgrupper som påträffades i fas 1, se Tabell 9-1.

### 12.2 Skiljer sig lakvatten från gamla och nya deponier i sitt innehåll av organiska ämnen?

Generellt förekommer inte fler organiska ämnen i lakvatten från gamla deponier. Däremot tyder resultaten från denna studie på att medelhalter för vissa ämnen kan vara typiska för nya respektive gamla deponier (se avsnitt 9.3.2). Enbart vissa ämnen förekommer mera frekvent i lakvatten från nya respektive gamla deponier (se Tabell 9-3). Observera att det inte kan uteslutas att vissa lakvattenprover som har ingått i studien representerar både gamla och nya deponier.

Resultaten från kvantifieringen i fas 2 visar att följande ämnen förekommer i tydligt högre halter i lakvatten från nya deponier: Tris(3-chloropropyl) phosphate, Di(2-ethylhexyl)phthalate, Benzoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy- och Tri(2-chloroethyl) phosphate.

Följande ämnen kan förekomma i högre halter i lakvatten från gamla deponier: 2(3H)-Benzothiazolone och 2-Cyclohexen-1-ol.

Variationen av halter kan vara stor över tid för varje deponi, även för gamla deponier. Detta bekräftas av att det påvisades flest högst halter i lakvatten från deponi 6 i huvudstudien (gammal, relativt liten deponi) i fas 1, men detta kunde inte bekräftas i fas 2.

### 12.3 Hur stor är miljöpåverkan från deponier i relation till andra utsläppskällor?

Det kan konstateras att minst ett 100-tal organiska ämnen når recipienter med en sammanlagd koncentration på >1000 µg/l i utgående lakvatten. Antalet ämnen som når recipienter från andra källor som dagvatten, ARV och deposition är i nuläget okänt även

om screeningstudier i Naturvårdsverket regi visar att >100 organiska ämnen förekommer i utgående avloppsvatten från ARV.

I avsnitt 9.6 redovisas mängden i Sverige (kg/år) av ett antal viktiga ämnen i lakvatten från nya deponier, gamla deponier, utgående avloppsvatten från ARV, slam samt dagvatten.

Det finns stora osäkerheter i dessa data både vad gäller koncentrationer och flöden. Resultaten antyder ändå att:

1. belastningen till ytvatten av organiska ämnena från nya deponier bör generellt vara (betydligt) lägre än den från kommunala ARV.
2. De gamla deponiernas belastning antas likna mer den från ARV. För vissa ämnen såsom DEHP och Tris-butoxyetyl-fosfat verkar kommunala avloppsreningsverk vara den tydligt dominerande källan till ytvattenbelastning.

Observera att för belastningen från nya deponier har endast deponi 1-4 använts eftersom flödesrelaterad provtagning har genomförts vid dessa (resultaten anses därmed mer representativa än för stickprovtagning vid tillkommande deponier). För belastning från gamla deponier har medianvärde för samtliga deponier använts.

En fokuserad genomgång av alla screening-miljöövervakningsdata i Sverige med användande av multivariata och probabilistiska metoder skulle kunna ge ett mer fullständigt svar kring frågan i vilken grad olika typer av källor bidrar med olika ämnen till den yttre miljön. En sådan studie rekommenderas eftersom det är viktigt för miljömålet "giftfri miljö" att fastställa vilka ämnen som är kopplade till vilka utsläppskällor för att kunna fokusera åtgärder, tillsyn och uppströmsarbete där arbetet gör mest nytta görs.

## 12.4 Vilka lakvattenämnen återfinns i recipienten?

Vid fyra av deponierna har halter i lakvattenrecipienter undersökts i detalj. Resultaten redovisas i Bilaga 12. Tabell 12-1 redovisar sammanfattande information kring förekomst i recipienter för ett antal ämnen med högst rangsumma i Bilaga 12, denna tabell kan ses som en rekommendation avseende ämnen som kan övervakas i lakvattenrecipienter.

**Tabell 12-1. Lista på de ämnen där förhöjda halter nedströms var mest förekommande (endast de 30 översta från Bilaga 12 listas). Markering under respektive matris innebär att ämnet förekom i högre halter nedströms än uppströms och kan vara en lämplig kandidat för mätning i recipient. Versaler indikerar en tydligt förhöjd halt nedströms kontra uppströms och att ämnet rekommenderas för mätning.**

| Nr | Ämne          | CAS      | Ytvatten | Sediment | Biota |
|----|---------------|----------|----------|----------|-------|
| 1  | Heptacosane*  | 593-49-7 | Y        | S        | B     |
| 2  | Pentacosane*  | 629-99-2 | Y        | S        | B     |
| 3  | Dodecane*     | 112-40-3 |          | s        | B     |
| 4  | Tetradecane*  | 629-59-4 | Y        | s        | B     |
| 5  | 5H-1-Pyridine | 270-91-7 | Y        | s        | B     |

| Nr | Ämne                                                    | CAS             | Ytvatten | Sediment | Biota    |
|----|---------------------------------------------------------|-----------------|----------|----------|----------|
| 6  | Dibutyl phthalate                                       | 84-74-2         |          | <b>S</b> | <b>B</b> |
| 7  | Tricosane*                                              | 638-67-5        | <b>Y</b> | <b>S</b> |          |
| 8  | Phenanthrene                                            | 85-01-8         | <b>Y</b> | s        | b        |
| 9  | Pentadecane                                             | 629-62-9        | <b>Y</b> | s        | b        |
| 10 | Nonacosane*                                             | 630-03-5        | y        | s        | <b>B</b> |
| 11 | <i>Octanoic acid (C8:0)**</i>                           | <i>124-07-2</i> | <b>Y</b> |          |          |
| 12 | Diethyl Phthalate                                       | 84-66-2         |          | s        | <b>B</b> |
| 13 | Heneicosane*                                            | 629-94-7        | <b>Y</b> | <b>S</b> |          |
| 14 | Dimethyl phthalate                                      | 131-11-3        | <b>Y</b> | <b>S</b> |          |
| 15 | Hexacosane*                                             | 630-01-3        | y        | <b>S</b> | b        |
| 16 | 3-ethyl-4-methyl-1H-Pyrrole-2,5-dione                   | 20189-42-8      | y        | <b>S</b> |          |
| 17 | 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2(4H)Benzofuranone | 15356-74-8      | y        | s        | b        |
| 18 | Fluoranthene                                            | 206-44-0        |          | <b>S</b> | b        |
| 19 | p,p'-DDE                                                | 72-55-9         |          |          | <b>B</b> |
| 20 | Tridecane*                                              | 629-50-5        |          |          | <b>B</b> |
| 21 | Benzothiazole                                           | 95-16-9         |          | <b>S</b> | b        |
| 22 | Heptadecane*                                            | 629-78-7        | y        | s        | <b>B</b> |
| 23 | Tetracosane*                                            | 646-31-1        | y        | s        |          |
| 24 | 4,7-dimethyl-1,3-2H-Isobenzofuranone                    | 20895-45-8      |          |          | <b>B</b> |
| 25 | Octylphenol                                             | 67554-50-1      |          | <b>S</b> | b        |
| 26 | Tris(2-ethylhexyl) phosphate                            | 78-42-2         | y        | s        | b        |
| 27 | 3/4-methylphenol (m/p-cresol)                           | 1319-77-3       |          |          | <b>B</b> |
| 28 | Decane*                                                 | 124-18-5        | y        | s        | <b>B</b> |
| 29 | Nonanal*                                                | 124-19-6        |          | s        | <b>B</b> |
| 30 | D-Limonene                                              | 5989-27-5       |          | s        | b        |
| 31 | Tris(3-chloropropyl) phosphate                          | 1067-98-7       | y        | <b>S</b> |          |

\* Kan vara produktrelaterade, men kan också härstamma från annat organiskt material i deponin

\*\* *Naturligt förekommande*

## 12.5 Innebär organiska ämnen i lakvatten risker för recipienter?

### 12.5.1 Effekter av totalbelastning

Mer än hälften av de ämnen som påträffas i recipienten kan klassas som potentiellt persistenta medan < 1/4 kan klassas som potentiellt bioackumulerbara (Bilaga 13). Biota är samtidigt den matris där flest ämnen påträffas i tydligt förhöjda halter nedströms deponier (se exempelvis Tabell 12-1) vilket indikerar att lakvattenämnen kan vara ett långsiktigt problem när det gäller bioackumulation och biokoncentrering i näringskedjor.

73 (81)

RAPPORT  
2013-05-03

SCREENING AV ORGANISKA ÄMNINGEN I LAKVATTEN

Det bör dock observeras att de flesta ämnen endast förekommer i låga – mycket låga halter (0.01 – 1 µg/kg) i sediment och biota (Bilaga 10). Det är således oklart vilken effekt totalbelastningen av organiska ämnen kan ha på recipienterna.

#### 12.5.2 Toxicitet i utgående ej filtrerat lakvatten

Microtox-test användes för att mäta akuta toxiska effekter i utgående lakvatten medan CALUX användes för att mäta subkroniska dioxinlika, östrogena och androgena effekter (se avsnitt 10.1). Slutsatserna från dessa mätningar var:

- Ingen akut toxicitet kunde påvisas i utgående lakvatten när tester genomförde på ej filtrerade prov (se Figur 10-1).
- Dioxinlik toxicitet från stabila ämnen (PCDD/F:er och plana PCB:er) detekterades i utgående renat lakvatten från en av tre undersökta deponier. En del av denna toxicitet kunde kopplas till den partikelbundna fraktionen (se Figur 10-2).
- Dioxinlik toxicitet från mindre stabila ämnen påvisades utgående vatten vid två deponier (se Figur 10-2).
- Låg östrogen effekt, nära detektionsgränsen, påvisades i utgående lakvatten från de tre deponier (se Figur 10-3).

#### 12.5.3 Toxicitet i fraktionerat utgående lakvatten

Utgående lakvatten renades och fraktionerades. De resulterande lakvattenproverna innehöll därefter inga metaller, salter eller andra organiska ämnen. Toxicitetstester genomfördes sedan på detta vatten med Microtox och CALUX. Slutsatserna vad gäller total toxicitet var:

- Organiska ämnen som är akuttoxiska förekom i alla utgående lakvatten vilket visas av att uppkoncentrerat lakvatten gav tydliga Microtox utslag (se Tabell 10-3). Detta står i kontrast mot Microtoxtest på totala lakvattenprov (se Tabell 10-2) vilket visar att toxicitets-test på totalprov av lakvatten inte ger hela bilden vad gäller toxicitet i utgående lakvatten.
- Organiska ämnen med östrogena effekter förekom i alla utgående lakvatten, men dock i låga halter (Figur 10-6). Nivån på östrogena effekter överensstämmer med mätningar på totalprov av lakvatten (Figur 10-3)
- Organiska ämnen med dioxinlika effekter förekom i alla utgående lakvatten (Figur 10-7 och Figur 10-8). Effekterna var högre än när samma parameter mättes i totalprov (Figur 10-2).

#### 12.5.4 Samverkanseffekter i utgående lakvatten

Samverkanseffekter mellan organiska ämnen mättes i utgående lakvatten från fyra deponier med både Microtox och CALUX.

- Den akuttoxiska effekten mätt med Microtox indikerar antagonistisk samverkan mellan olika ämnestyper vid tre deponier och additiv samverkan vid en (Figur 10-7 och Figur 10-8)
- Med längre exponeringstid i test med Microtox undviker man att underskatta den samlade toxiska effekten av organiska ämnen.
- Samverkanseffekter för östrogena ämnen kunde inte påvisas
- Tydligt additiva samverkanseffekter kunde påvisas för dioxinlika effekter i utgående lakvatten

#### 12.5.5 Riskkvoter i recipient

För 20 ämnen med högst halter i utgående vatten beräknades en riskkvot mellan lågriskkoncentration och halter i utgående vatten. Utgående vatten valdes istället för ytvatten p.g.a. de osäkerheter och variationer som är behäftade med punktprovtagningar i ytvatten.

Om kvoten är lägre än ett (1) utgör ämnet möjligtvis ett mindre eller inget problem. Om kvoten överstiger ett (1) får man bedöma spädningen mellan recipient och utgående vatten för att fastställa potentiella recipienteffekter.

Lågriskkoncentrationen (PNEC) beräknades för fyra ämnen utifrån experimentella data men för 16 ämnen användes istället teoretiska modeller där ämnets toxiska effekt beräknas från dess molekylstruktur. Resultaten redovisas i Bilaga 14 och sammanfattas i Tabell 12-2. Generella slutsatser är:

- för ett flertal ämnen där PNEC baseras på experimentella data var MEC/PNEC kvoter långt över 1. För dessa ämnen innebär en riskkvot >1 en mer sannolik risk jämfört med när PNEC baseras på modeller
- ett flertal naturliga ämnen hade riskkvoter långt över 1. Detta indikerar att även s.k. naturliga ämnen kan utgöra ett recipientproblem.

Observera att den faktiska risken beror på spädningen mellan utgående lakvatten och recipient samt att osäkerheterna vad gäller de framtagna lågriskkoncentrationerna är relativt stora.

**Tabell 12-2. Kvot mellan bedömd icke effekt koncentration och medelkoncentration i utgående lakvatten från 6 deponier. Endast ämnen vars riskkvot > 1 redovisas. \* indikerar att lågeffektkoncentration baseras på experimentella data.**

| Ämne                  | Riskkvot min | Riskkvot min | Riskkvot medel |
|-----------------------|--------------|--------------|----------------|
| Heptacosane           | 20 000       | 200 000      | 66667          |
| Tributyl phosphate*   | 200          | 1000         | 517            |
| Diisononyl phthalate* | 0.04         | 1000         | 167            |

| Ämne                                 | Riskkvot<br>min | Riskkvot<br>min | Riskkvot<br>medel |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Decanoic acid*                       | 0.03            | 70              | 37                |
| Octadecanoic acid                    | 0.001           | 30              | 12                |
| Hexadecanoic acid                    | 0.004           | 10              | 5                 |
| Di(2-ethylhexyl)phthalate*           | 0.6             | 8               | 3                 |
| N-butyl benzenesulfonamide           | 0.03            | 7               | 1                 |
| 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol | 0.0007          | 5               | 1                 |
| Diisobutyl phthalate                 | 0.2             | 3               | 1                 |

#### 12.5.6 Slutsatser om recipientrisker med organiska ämnen i lakvatten

- Även om nästan alla ämnen förekom i mycket låga halter i biota och sediment innebär det stora antalet ämnen samt det faktum att en del kan klassas som potentiellt persistenta och/ eller bioackumulerbara att risken för bioackumulation och biomagnifiering inte kan uteslutas.
- Ej filtrerat och ej koncentrerat utgående lakvatten var inte akuttoxiskt. Däremot förekom organiska ämnen med akuttoxiska effekter i utgående lakvatten.
- Ämnen med potentiellt dioxinlika och östrogena effekter förekom i flera utgående lakvatten.
- Tydligast samverkans effekter påvisades för ämnen med dioxinlika effekter i utgående lakvatten.
- Kvoter mellan lakvattenkoncentrationer och lågriskkoncentrationer indikerade att risker för det akvatiska livet i recipient inte kan uteslutas. Om en risk eventuellt förekommer beror dels på spädning mellan utgående lakvatten och recipientflöde och dels på hur väl lågriskkoncentrationer verkligen representerar faktiska akvatiska risker.

#### 12.6 Vilka är de viktigaste organiska ämnena i utgående lakvatten

Ur ett tillsyns- och riskhänseende är inte det totala antalet ämnen i lakvatten av störst intresse, utan snarare vilka ämnen som förekommer i utgående lakvatten efter rening och i recipient samt vilka ämnen som utgör störst risk för recipienten.

Efter kvantifieringen i fas 2 har det gjorts en ansats till att identifiera de viktigaste organiska ämnena i lakvatten genom att rangordna ämnena baserat på deras halter i utgående lakvatten samt ökad halt i recipient nedströms deponi (se avsnitt 9.4.3). Denna metod resulterar i att ämnen som ofta förekommer förhöjt i utgående vatten från flera deponier får en högre poäng än ett ämne som förekommer kraftigt förhöjt vid en deponi.

Metodiken leder också till att rangordningen baseras på den relativa haltförhöjningen i recipient vid varje deponi.

Den summerade rangordningen i Bilaga 13 kan användas på en övergripande nivå, t.ex. i uppströmsarbetet med att reducera förekomst av dessa ämnen i samhället, men den är inte det viktigaste resultatet när det gäller tillsyn och övervakning vid enskilda deponier.

För övervakning av utgående lakvatten rekommenderas att rangordningen som baseras på utgående vatten används. En sammanfattande lista med de 30 ämnen som fått högst rangordning enligt Bilaga 11 redovisas i Tabell 12-3 nedan. Även andra organiska ämnen bör mätas i utgående lakvatten, främst PAH och perfluorerade ämnen (inkl. PFOS och PFOA) som inte undersökts i detta projekt<sup>16</sup> men som med mycket stor sannolikhet förekommer i utgående lakvatten.

**Tabell 12-3. Sammanfattande lista med de 30 ämnen med högst rangordning för utgående lakvatten och av lakvatten påverkat grundvatten.**

| Nr | Ämne                                                | CAS       | Nr | Ämne                                | CAS       |
|----|-----------------------------------------------------|-----------|----|-------------------------------------|-----------|
| 1  | Di(2-ethylhexyl)phthalate                           | 117-81-7  | 16 | 2-Cyclohexen-1-ol                   | 822-67-3  |
| 2  | Hexadecanoic acid (C16:0)**                         | 57-10-3   | 17 | Decanoic acid (C10:0)**             | 334-48-5  |
| 3  | Octadecanoic acid (C18:0)**                         | 57-11-4   | 18 | Bisphenol A                         | 80-05-7   |
| 4  | 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol                | 126-86-3  | 19 | Benzoic acid, 2,4-dichloro-         | "         |
| 5  | 2(3H)-Benzothiazolone                               | 934-34-9  | 20 | Tetramethylbutanedinitrile          | 50-84-0   |
| 6  | Tris(3-chloropropyl) phosphate                      | 1067-98-7 | 21 | Tributyl phosphate                  | 3333-52-6 |
| 7  | N-butyl benzenesulfonamide                          | 3622-84-2 | 22 | Tris(butoxyethyl) phosphate         | 126-73-8  |
| 8  | Tetradecanoic acid (C14:0)**                        | 544-63-8  | 23 | N-ethyl-4-methyl benzenesulfonamide | 78-51-3   |
| 9  | p-tert-butylphenol                                  | 98-54-4   | 24 | Benzothiazole                       | 80-39-7   |
| 10 | Tri(2-chloroethyl) phosphate                        | 115-96-8  | 25 | Pentadecanoic acid (C15:0)**        | 95-16-9   |
| 11 | 3/4-methylphenol (m/p-cresol)                       | 1319-77-3 | 26 | Heptacosane*                        | 1002-84-2 |
| 12 | 2-methyl-1-Nonen-1-one                              | -         | 27 | Hexacosane*                         | 593-49-7  |
| 13 | 2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5.5]undecane                 | 126-54-5  | 28 | Dehydroabietic acid*                | 630-01-3  |
| 14 | Benzoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy- | 2511-22-0 | 29 | Elaidic acid (c18:1n9t)**           | 1740-19-8 |
| 15 | Diisobutyl phthalate                                | 84-69-5   | 30 | Undecanoic acid (C11:0)**           | 112-79-8  |

\* Kan vara produktrelaterade, men kan också härstamma från annat organiskt material i deponin

\*\* Naturligt förekommande

## 12.7 Hur bör ett kontrollprogram avseende organiska ämnen utformas?

Det rekommenderas att utgående lakvatten samt biota (i första hand) eller sediment (i andra hand) används som primära matriser för mätning i ett kontrollprogram. Det

<sup>16</sup> eftersom de upparbetnings- och analysmetoder som använts inte är anpassade för denna grupp av ämnen

rekommenderas vidare att ofiltrerat vatten mäts i utgående lakvatten eftersom tydligast effekt (dioxinlik toxicitet) påvisades i ej filtrerat lakvatten.

I förekommande projekt användes primärt flödes- eller tidsproportionell provtagning (vid aktiva deponier i huvudstudien) vilket erfarenhetsmässigt är att föredra framför enskilda vattenprov givet variationen i föroreningshalter i utgående lakvatten.

Baserat på de viktigaste ämnena i utgående lakvatten föreslås att flera (minst 4) av följande ämnesgrupper/ämnen mäts i utgående lakvatten

- Organofosfatestrar
- Benzothiasoler
- Bensensulfonamider
- Ftalalater
- Kresoler och alkylfenoler (ofta samma analyspaket)
- Högmolekylära alifater
- Perfluorerade ämnen, inkl. PFOS (viktig grupp som ej analyserats i förekommande studie)
- Enstaka ämnen som exempelvis TMDD (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol) och Tetrametylbutanedinitrile

För recipienter till lakvatten rekommenderas att flera (minst 4) av följande ämnesgrupper/ämnen mäts. För val av matris för respektive ämnesgrupp/ämne, se Tabell 12-1.

- Högmolekylära alkaner
- Ftalater
- Organiska syror
- Benzothiazoler
- Organofosfatestrar
- PAH

## 12.8 Vilka rekommendationer ges angående lokal rening av organiska ämnen i lakvatten

Teknikerna för rening av lakvatten i Sverige är generellt anpassade till att framförallt minska halter av ammoniumkväve, fosfor och syretärande ämnen i lakvatten. Detta återspeglas i reningseffektiviteten för ammoniumkväve, totalfosfor och BOD<sub>7</sub>/TOC (Bilaga 16). TOC anses omfatta allt organiskt kol, även nya organiska ämnen (och troligen även elementärt kol). TOC renas som bäst till 71 % i de studerade lakvattenbehandlingsanläggningarna (i SBR). Detta innebär att ett stort antal organiska ämnen renas lika bra eller bättre än summan av alla ämnen som innehåller organiskt (och elementärt) kol,

motsvarande TOC, särskilt i anläggningar med hög "teknikhöjd". När belastningen och halter av recipienten med organiska ämnen måste beaktas (se kapitel 12.4 och 12.5) bör även reningseffektiviteten av dessa organiska ämnen undersökas samt om den i förekommande fall kan förbättras, till exempel genom att "höja teknikhöjden".

Generellt bör det undersökas hur reningen av ftalater och fosfatestrar kan förbättras, oavsett befintlig reningsteknik. Här ska tilläggas att resultaten av förstudien (Sweco 2009) antydde att även läkemedel och bromerade flamskyddsmedel renas i relativt låg grad även med hög insats av teknik och energi. Det gäller i ännu högre grad för PFOS/A.

### 13 Referenser

- Avfall Sverige (2011). Kontroll av lakvattenrening genom toxicitetstester statistiskt korrelerat med kemisk-fysikaliska mätningar. Rapport D2011:04, ISSN 1103-4092.
- Baun, A., Ledin, A., Reitzel, L.A., Bjerg, P.L., Christensen, T.H. 2004. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills—chemical analysis and toxicity tests. *Water Research* 38 (2004) 3845–3858.
- Behnisch, P., Hosoe, K., Sakai, S. 2001. Combinatorial bio/chemical analysis of dioxin and dioxin-like compounds in waste recycling, feed/food, humans/wildlife and the environment. *Environment International* (27) 495-519.
- Behnisch, P., Fujii, K., Shiozaki, K., Kawakami, I., Sakai, S. 2001. Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant i Japan. *Chemosphere* (43) 977-984.
- Ehrig, H.-J., 1983. Quality and Quantity of Sanitary Landfill Leachate. *Waste Management*, 1, 54-68.
- Gambone, C., Hutcheson, M., Gabriel, J., Beard, R., Chandraratna, R., Soprano, K., Soprano, D. 2012. Unique property of some synthetic retinoids: activation of the aryl hydrocarbon receptor pathway. *Molecular Pharmacology* vol 61. 334-342.
- Josefsson S, Karlsson OM, Malmaeus JM, Cornelissen G, Wiberg K. 2011. Structure-related distribution of PCDD/Fs, PCBs and HCB in a river-sea system. *Chemosphere*. Mar;83(2):85-94.
- Kjeldsen, P. et al, 2002. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 32, 297-336.
- Moreira Bastos P, Haglund P. 2012. The use of comprehensive two-dimensional gas chromatography and structure-activity modeling for screening and preliminary risk assessment of organic contaminants in soil, sediment, and surface-water. *Journal of Soils and Sediments* 12, 1079-1088.
- Paxéus, N. 2000. Organic compounds in municipal landfill leachates. *Water Science and Technology*, 42 (7 – 8). 323–333.
- Törneman, N. (2009) Organiska riskämnen i lakvatten - en litteraturgenomgång och problembedömning. Projekt på uppdrag åt Naturvårdsverket  
<http://www.naturvardsverket.se/Start/Produkter-och-avfall/Avfall/Hantering-och-behandling-av-avfall/Deponering-av-avfall/Las-mer-om-deponering/Organiska-riskamnen-i-lakvatten/>)
- Naturvårdsverket 2008a. Lakvatten från deponier, fakta 8306, Naturvårdsverket, Stockholm, mars 2008.
- Naturvårdsverket 2008b. Avloppsreningsverkensförmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen, rapport 5794, februari 2008.

J. Hermens, F. Busser, P. Leeuwangh & A. Musch, 1985, Quantitative structure activity relationships and mixture toxicity of organic chemicals in *Photobacterium phosphoreum*: The Microtox test. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 9, 17-25.

RIWA – Association of Rhine Waterworks (2009). Temporal variation in multiple hormonal activities of surface waters located in the Dutch part of the Rhine basin. M. Schriks, M. Heringa, S. C. van der Linden.

ULSOP – the School of Pharmacy University of London. 2009. State of the art report on mixture toxicity. Report for EU Commission contract No. 070307/2007/485103/ETU/D.1.

Behnisch, P., Fujii, K., Shiozaki, K., Kawakami, I., Sakai, S. 2001. Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere* 43. 977-984.

Muusse, M., Langford, K., Tollefsen, K., Cornelissen, G., Haglund, P., Hylland, K., Thomas, K. 2012. Characterization of AhR agonist compounds in roadside snow. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol 403, 2047-2056.