

Kopparformer i lakvatten från energiaskor

Susanna Olsson, Jon Petter Gustafsson, Joris van Schaik, Dan Berggren Kleja & Patrick van Hees

Kopparformer i lakvatten från energiaskor

**Copper speciation in municipal solid waste
incinerator bottom ash leachates**

Susanna Olsson & Jon Petter Gustafsson
KTH

Joris van Schaik & Dan Berggren Kleja
SLU

Patrick van Hees
Örebro Universitet

Q4-247

VÄRMEFORSK Service AB
101 53 STOCKHOLM · Tel 08-677 25 80
Februari 2006
ISSN 1653-1248

Abstract

I projektet har komplexbildningen av koppar till löst organiskt material i lakvatten från bottenaskor från avfallsförbränning studerats med hjälp av jonselektiv elektrod. Resultaten visar att bindningen av koppar till det organiska materialet är stark, men att komplexbildningen är mindre pH-beroende än vad som vanligen observeras för naturvatten. Kunskapen kan användas för att utveckla modeller som simulerar ekotoxikologisk risk i miljöbedömningar.

Sammanfattning

Koppar (Cu) bildar lösta komplex med löst organiskt kol (DOC) i lakvatten från bottenaskor från avfallsförbränning. Detta kan leda till en ökning av den utlakade mängden Cu men samtidigt också minska toxiciteten, eftersom Cu bundet till organiskt material har mycket låg biologisk tillgänglighet. I denna studie karakteriserades DOC i lakvatten från bottenaskor i Högdalen och Uppsala, och komplexbildningsegenskaperna för Cu studerades både för lakvatten och för ett markvatten från en podsol i Asa, Småland. Kunskapen som genererats från projektet kan användas för att förbättra miljöbedömningar av bottenaskor i olika tillämpningar. Aktiviteten av fria kopparjoner (Cu^{2+}) bestämdes vid olika pH-värden med hjälp av jonselektiv elektrod (Cu-ISE). Resultaten för komplexbildning av koppar jämfördes med specieringsberäkningar utförda i jämviktsprogrammet Visual MINTEQ med de organiska komplexmodellerna NICA-Donnan Model och Stockholm Humic Model (SHM). Lakvattnen från bottenaskorna innehöll en större andel hydrofilt organiskt kol än det undersökta markvattnet och andra tidigare undersökta naturvatten. Den hydrofila fraktionen organiskt kol uppvisade liknande Cu^{2+} -bindande egenskaper som det ofraktionerade, katjonbytta, lakvattnet. Det visade sig att varken NICA-Donnan- eller SHM-modellerna korrekt kunde beskriva pH-beroendet för koppars komplexbildning när det gäller lakvattnet när de s.k. generiska parameteruppsättningarna användes; för markvattnet var dock modellsimuleringarna i god överensstämmelse med uppmätta data. Med andra ord tycks komplexbildningsegenskaperna för askans DOC vara mindre pH-beroende än vad som vanligen observeras i naturvatten. Det gör att modeller som kalibrerats för DOC från naturvatten kan ge inkonsistenta resultat för komplexbildning av koppar till DOC i lakvatten från bottenaskor.

En biotisk ligandmodell för vattenloppan *Daphnia Magna* användes för att uppskatta vilka kopparkoncentrationerna var vid LC50 för ett simulerat lakvatten. Slutsatsen från denna övning var att kopparkoncentrationerna i vissa lakvatten från bottenaskor är tillräckligt höga för att utgöra en ekotoxikologisk risk: dock är risken för omgivande recipienter sannolikt låg, efter det att kopparsn utspäts ut och sorberats till jordpartiklar.

Tre processer identifierades som varande av särskild vikt för spridning av Cu från bottenaskor: vittring av Cu från de ursprungliga mineralfaserna i askan, bindning av Cu till askpartiklarnas ytor, och komplexbildning av Cu^{2+} till löst organiskt material. Ansträngningar som syftar till att reducera Cu-läckage från askor bör därför koncentreras på åtgärder som har med dessa tre processer att göra.

Sökord: komplexbildning, löst organiskt kol, koppar, kemisk jämviktsmodell, Biotic Ligand Model.

Summary

The formation of copper (Cu) complexes with dissolved organic carbon (DOC) in bottom ash from municipal solid waste incineration (MSWI) may increase the total amount of Cu released but at the same time reduce its toxicity. In this study, DOC in a MSWI bottom ash leachate was characterized and the Cu-binding properties of different DOC fractions in the ash leachate and in a soil solution were studied. This knowledge may be used for improved environmental assessment of MSWI bottom ash in engineering applications. The Cu^{2+} activity at different pH values was measured potentiometrically using a Cu-ion selective electrode (Cu-ISE). Experimental copper complexation results were compared to speciation calculations made in Visual MINTEQ with the NICA-Donnan model and the Stockholm Humic Model (SHM). The MSWI bottom ash leachate contained a larger proportion of hydrophilic organic carbon than the investigated soil solution and other natural waters. The hydrophilic fraction of both samples showed Cu^{2+} binding properties similar to that of the bulk, cation-exchanged, leachate. For the ash leachate, the pH dependence of the Cu activity was not correctly captured by neither the SHM nor the NICA-Donnan model, but for the soil solution the model predictions of Cu speciation were in good agreement with the obtained results. The complex formation properties of the ash DOC appears to be less pH-dependent than what is assumed for DOC in natural waters. Hence, models calibrated for natural DOC may give inconsistent simulations of Cu-DOC complexation in MSWI bottom ash leachate.

A Biotic Ligand Model for *Daphnia Magna* was used to provide an estimate of the copper concentrations at LC50 for a simulated bottom ash leachate. It was concluded that the Cu concentrations in certain bottom ash leachates are high enough to pose an ecotoxicological risk; however, after dilution and soil sorption, the risks for neighboring water bodies are most likely negligible.

Three processes were identified as being of particular importance for the release of Cu from MSWI bottom ash: the long-term weathering of Cu from primary mineral phases in the ash, the binding of Cu to ash particle surfaces, and the complexation of Cu^{2+} to dissolved organic matter. Efforts to reduce Cu leaching from ashes should therefore be concentrated on measures that addresses the Cu release that results from these three processes.

Keywords: complexation, dissolved organic carbon, copper, chemical equilibrium model, Biotic Ligand Model .

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	BAKGRUND	1
1.2	BESKRIVNING AV FORSKNINGSSOMRÅDET	2
1.3	FORSKNINGSUPPGIFTEN OCH DESS ROLL INOM FORSKNINGSSOMRÅDET	3
2	EXPERIMENTELLA METODER	4
2.1	PROVTAGNING OCH FRAKTIONERING	4
2.2	KEMISKA ANALYSER	4
2.3	TITRERINGAR	5
2.4	MODELLER	6
2.4.1	<i>Stockholm Humic Model (SHM)</i>	6
2.4.2	<i>NICA-Donnan</i>	7
2.4.3	<i>Användning av modellerna</i>	8
3	RESULTAT	10
3.1	KEMISKA EGENSKAPER SAMT FRAKTIONERING AV HYDROFOBA OCH HYDROFILA KOMPONENTER	10
3.2	UTVÄRDERING AV JONSELEKTIV ELEKTROD FÖR BESTÄMNING AV KOPPARAKTIVITETER I LAKVATTEN	11
3.3	TITRERINGAR MED LAKVATTEN FRÅN BOTTENASKA; RESULTAT OCH MODELLERING	12
3.4	TITRERINGAR MED LAKVATTEN FRÅN MARKVATTEN; RESULTAT OCH MODELLERING	17
4	DISKUSSION	19
4.1	HUR BIOLOGISKT TILLGÄNGLIG ÄR EGENTLIGEN KOPPAR I LAKVATTEN?	19
4.2	SPRIDNING AV KOPPAR FRÅN ENERGIASKOR	22
4.3	ÅTGÄRDER FÖR ATT MINSKA LÄCKAGET AV CU FRÅN ASKOR	26
5	SLUTSATSER	28
6	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	29
7	FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSPÅRBEJDE	30
8	LITTERATURREFERENSER	31

Bilagor

A GENERISKA PARAMETRAR FÖR ORGANISKA KOMPLEXMODELLER

B KONSTANTER FÖR UPPTAGSMODELL FÖR BIOTISK LIGAND HOS *DAPHNIA MAGNA*

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Koppar förekommer ofta i relativt höga koncentrationer i lakvatten från svenska energiaskor; detta gäller särskilt för bottenaskor från förbränning av hushållsavfall (ofta benämnt ”slaggrus”). Enligt Värmeforsks askdatabas ”Allaska” är medelkoncentrationen i skaktest vid L/S 2 (metod SS-EN 12457-3) = 0,18 mg/l (detta gäller dock för bottenaskor från alla typer av avfall). Även i fält har höga Cu-koncentrationer ibland konstaterats. I t.ex. Dåvaprojektet, där bottenaska användes i förstärkningslagret i en provväg, uppmättes inledningsvis Cu-koncentrationer på mer än 1 mg/l i lysimetrar under vägen [1]. Läckaget av Cu sjönk sedan långsamt under projektperioden, i takt med att mer vatten rann genom materialet.

Att kopparkoncentrationen i lakvattnet ofta är hög har delvis att göra med bottenaskornas sammansättning och med det faktum att koppar är en strategisk metall med många användningsområden i vårt samhälle. Enligt askdatabasen Allaska är medelhalten Cu i bottenaska från avfallsförbränning 2,26 g/kg. Databasen inkluderar dock askor från biobränslen som har relativt låga Cu-halter. För bottenaska från Dåva kraftvärmeverk, som förbränner hushållsavfall, är Cu-halten 11,6 g/kg [3]. Det kan t.ex. jämföras med Cu i rötslam från reningsverk och Cu i mårskikt i sydsvensk skogsmark, för vilka medelhalterna uppgår till 0,66 g/kg respektive 0,011 g/kg [4]. Enligt 2005 års remissupplaga av Naturvårdsverkets riktvärden för förorenad mark (som ibland används för bedömningar) är riktvärdet för mindre känslig markanvändning 0,2 g/kg Cu. Det bör dock påpekas att de mekanismer som reglerar upplösning och spridning av Cu är helt annorlunda i askor än i slam och i mark, varför denna typ av jämförelser antagligen är missvisande.

Koppar är ett essentiellt näringsämne i små koncentrationer, men kan vara toxiskt vid högre koncentrationer, i synnerhet för vattenlevande organismer. Koppar är reaktivt och binder till cellmembran och sulfhydrylgrupper på ett flertal enzym. Toxicitetsstudier med sötvattenlevande organismer har visat att skillnaden i känslighet är stor mellan olika arter [5].

Den ibland höga kopparkoncentrationen i lakvattnet från energiaskor ställer ibland till med problem i samband med tillämpandet av olika riktvärden; t.ex. NFS 2004:10 för klassning av avfall, bedömningsgrunder för vattenkvalitet m.m. För att veta hur man ska bedöma de höga kopparkoncentrationerna i lakvattnet, och för att få reda på vad man kan göra för att reducera dessa i samband med utnyttjande av askor för anläggningsbyggande, behövs mer klarläggande kemisk och toxikologisk forskning. Syftet med vårt projekt har varit att belysa de kemiska faktorerna bakom spridningen av koppar från bottenaskor, och i synnerhet de organiska substansernas roll, som visat sig vara viktiga just för kopparläckaget och dess toxiska effekt.

1.2 Beskrivning av forskningsområdet

Koppar komplexbinds starkt till organiskt material, och därför är förekomsten av löst organiskt material av mycket stor betydelse för kopparspecieringen, dvs för vilka kopparformer som finns i vattnet. Det lösta organiska materialet reducerar metalltoxiciteten för akvatiska organismer genom att binda kopparn och på så sätt minska upptaget till utsatta biologiska ytor som t.ex. fiskgälar.

Det pågår för närvarande ett intensivt arbete med att ta fram modeller med vars hjälp man kan göra ekotoxikologiska riskbedömningar för vattensystem utgående bland annat från den simulerade tillgängligheten av metaller. Framför allt bör *Biotic Ligand Model* nämnas, som utvecklats i Belgien och Nordamerika [6]. För utvärdering av miljöegenskaper av restprodukter har nyligen också utvecklats ett "databas / expert"-system, det s.k. LeachXS [7]. I båda dessa programpaket ingår modeller för metallers komplexbildning till humusämnen som en viktig del; för *Biotic Ligand Model* är det Tipping's WHAM [8] och för LeachXS är det i regel NICA-Donnan-modellen [9] som används. En tredje närbesläktad modell är Stockholm Humic Model [10]. I den normala användningen av dessa modeller antas det lösta organiska materialet ha samma metallbindningsegenskaper som en genomsnittlig fulvosyra från naturvatten (fulvosyra = lättlösliga humusämnen, en slags högmolekylära organiska föreningar som uppstår i samband med nedbrytning av växtdelar). Problemet är bara att vi inte vet huruvida energiaskors lösta organiska material kan jämföras med en sådan fulvosyra – det gör att tillämpningen av dessa modeller för att beräkna tillgängligheten kan ifrågasättas.

Fram till helt nyligen visste vi mycket lite om vilka egenskaper det lösta organiska materialet i askor egentligen har. Inger Johansson [11] har i sin avhandling studerat hur dess sammansättning varierar som en funktion av lagring i några utvalda bottenaskor. Hon visade att koncentrationen vattenlösligt organiskt C, DOC, inte varierade nämnvärt under fyra års lagring trots att mängden organiskt C i den fasta fasen minskade avsevärt p.g.a. nedbrytning. Däremot förändrades sammansättningen av det lösta organiska materialet. Från att i början ha dominerats av hydrofila baser och neutraler förändrades det med tiden så att det i slutet dominerades av hydrofoba och hydrofila syror, vilket påminner mer om ett "vanligt" naturvatten. Detta är inte oväntat eftersom de nedbrytnings- och transformationsprocesser som äger rum i en aska sannolikt har många beröringspunkter med de som sker i en "vanlig" jord. Med andra ord antyder detta att det lösta organiska materialet blir mer likt en "medel"-fulvosyra ju längre materialet lagras innan användning.

Ännu så länge har endast få studier publicerats som behandlar fördelningen mellan fria Cu-joner och organiskt komplexbundna Cu-former i lakvatten från energiaskor. Meima m.fl. [12] och van Zomeren & Comans [13] visade att mer än 95 % av kopparn tycktes vara bunden till DOC i såväl färsk som lagrad bottenaska. Enligt van Zomeren & Comans [13] har den hydrofoba fraktionen av lakvattnets organiska kol (som utgör ca 20-30 % av DOC) möjligen liknande egenskaper som "naturliga" fulvosyror vilka kan binda Cu starkt. Tyvärr undersöktes inte övriga fraktioner av det organiska materialet. Dessutom finns det inslag i dessa data som behöver verifieras, t.ex. observerades att en liten del av den lösta kopparn var extremt starkt bunden till lakvattnets DOC.

1.3 Forskningsuppgiften och dess roll inom forskningsområdet

Projektet har innehållit följande delmoment:

- Fraktionering av lakvattnets organiska material i hydrofoba och hydrofila komponenter. Bottenaskor från Högdalenverket och från Vattenfall Värme i Uppsala har använts i studien.
- Utvärdering av användning av jonselektiv elektrod (Orion 96-29) för att bestämma aktiviteten fria kopparjoner (Cu^{2+}) i lakvatten från bottenaskor
- Bestämning av förmågan att bilda Cu-organiska komplex för Uppsalas lakvatten som funktion av pH-värdet och mängden tillsatt koppar
- Test av användning av olika versioner av NICA-Donnan och SHM-modellerna för att uppskatta aktiviteten fria kopparjoner.
- Jämförelse mellan lakvatten från bottenaska och markvatten från mårskikt vad gäller kopparkomplexbildande egenskaper
- Bedömning av det organiska materialets roll för spridning och toxicitet av Cu från bottenaskor.

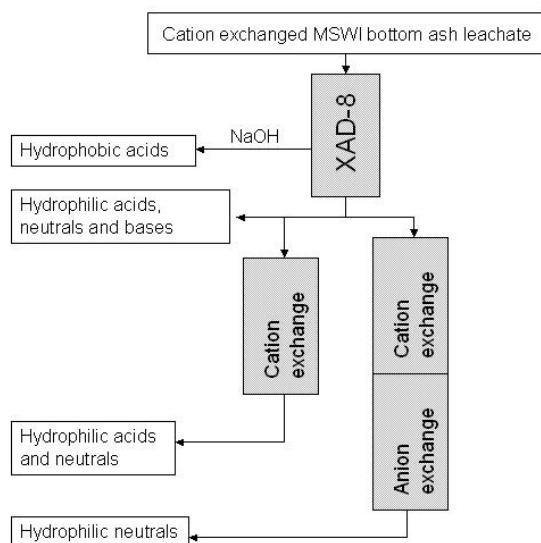
2 Experimentella metoder

2.1 Provtagning och fraktionering

I mars 2004 och i juli 2005 provtogs fyra månader gamla bottenaskor från Högdalen (Fortum Värme AB) och Uppsala (Vattenfall Värme Uppsala AB). Proverna förvarades sedan i rumstemperatur i öppna plastpåsar i kontakt med luft i ytterligare några månader tills pH 8,5 erhöles, då proverna ansågs vara tillräckligt karbonatiserade.

För att producera lakvatten till försöken, skakades 40 g siktat material (siktat genom 10 mm) med 200 ml avjoniserat vatten i 24 h. Efter centrifugering filtrerades supernatanten genom ett 0,2 µm filter. Det erhållna lakvattnet förvarades i kylrum (+2°C) tills innan analys.

Det markvatten som användes i försöken provtogs med undertryckslysimetrar från O-horizonten (mårskiktet) tillhörande en podsol i Asa (Småland), och filtrerades samt förvarades på samma sätt som för lakvattnet.



Figur 2.1. Översiktlig skiss över hur fraktioneringsschemat enligt Leenheer [14] tillämpades för lakvattnet.

Figure 2.1. Sketch showing the fractionation procedure of Leenheer [14] and how it was applied for the MSWI bottom ash leachate.

Fraktionering i hydrofoba och hydrofila komponenter genomfördes enligt Leenheer [14], se Figur 2.1. Närmare detaljer kommer att presenteras i ett särskilt manuskript [15].

2.2 Kemiska analyser

pH-värden bestämdes med en kombinationselektrod (Radiometer A/S, Köpenhamn). Vanligt förekommande katjoner bestämdes med optisk ICP (Jobin-Yvon JY24 ICP) och

anjoner med jonkromatografi (Dionex DX-120). Löst organiskt kol (DOC) bestämdes med en Shimadzu TOC-5000A Analyser.

Koncentrationen lågmolekylära organiska syror bestämdes med kapillär elektrofores [15].

Tabell 2.1. Provbehandling innan titreringar.

Table 2.1. Treatment of subsamples prior to copper titrations.

Provbeteckning	Behandling
BA-0	Surgjord till pH 2 med HCl, därefter pH-justerad med NaOH.
BA-CE	Katjonbytt, pH-justerad med NaOH.
BA-HPI	Katjonbytt, eluerad genom XAD-8-kolonn, pH-justerad med NaOH.
BA3-CE	Katjonbytt, pH-justerad med NaOH.
Asa-0	Surgjord till pH 2 med HNO ₃ , därefter pH-justerad med NaOH.
Asa-CE	Katjonbytt, spädd med avjoniserat vatten, jonstyrkejusterad med NaNO ₃ , pH-justerad med NaOH.
Asa-HPIa	Surgjord till pH 2 med HNO ₃ , eluerad genom XAD-8-kolonn, pH-justerad med NaOH.
Asa-HPIb	Katjonbytt, spädd och surgjord till pH 2 med HCl, eluerad genom XAD-8-kolonn, jonstyrkejusterad med NaNO ₃ , rotorevaporerad samt pH-justerad med NaOH.

^aBA = bottenaska från Uppsala provtagen 2004, BA3 = bottenaska från Uppsala provtagen 2005, Asa = markvatten från Asa.

2.3 Titreringar

De prover som användes till titreringar förbehandlades på olika sätt, se Tabell 2.1. För att reducera koncentrationerna katjoner passerades prover genom katjonbytarkolonn (H⁺-mättad Bio-Rad AG-MP-50). Vissa prover passerades sedan genom en kolonn innehållande Amberlite[®] XAD-8 för att avskilja den hydrofoba fraktionen. Två typer av titreringar gjordes:

- *Alkalimetriska* titreringar, i vilka pH-beroendet för komplexbildning av en konstant koncentration Cu studerades. Kopparnitrat (Cu(NO₃)₂) tillsattes för att få liknande Cu-koncentrationer i de olika delproverna (mellan 0,1 och 0,2 μM Cu / mg DOC). Det ursprungliga lakvattnet från bottenaskan (BA-0) innehöll dock tillräckligt med Cu redan från början varför inget extra Cu tillsattes till detta prov. Sedan justerades pH-värdet till ca 2 med HNO₃ eller HCl, varefter titreringen gjordes med NaOH.

- *pH-stat*-titreringar, där komplexbildningen av koppar studerades som funktion av mängden tillsatt koppar, fast vid konstant pH-värde (pH 6,0 eller pH 9,0). Inledningsvis justerades pH-värdet med hjälp av HNO₃ eller NaOH, varefter titreringen gjordes med Cu(NO₃)₂. Vid behov justerades pH-värdet efter varje koppertillsats med NaOH, så att pH-värdet förblev inom ett intervall på 0,05 enheter.

Titreringarna genomfördes med hjälp av jonselektiv elektrod för koppar (Orion 96-29, Thermo Electron Corp., Beverly, MA). Denna teknik har tidigare använts med stor framgång för att beskriva komplexbildning av koppar till humusämnen i sjövattnet och i

avloppsvatten [16]. Elektroden kalibrerades med etylendiaminlösning enligt Avdeef m.fl. [18]. Under försökens gång utsattes provkärlen för kontinuerlig kvävgasbubbling för att driva av CO₂.

Som resultat av titreringarna fås aktiviteten av fria kopparjoner, {Cu²⁺}, som kan relateras till totalkoncentrationerna fria kopparjoner [Cu²⁺] med hjälp av en aktivitetskoefficient, som beräknas genom Davies-ekvationen. Skillnaden mellan den totala Cu-koncentrationen (som analyseras med ICP) och koncentrationen fria kopparjoner motsvarar summan av organiskt komplexbundet Cu och Cu som komplexbundits till oorganiska ligander, t.ex. kopparsulfatkomplexet CuSO₄ (aq). De oorganiska komplexens koncentration kan dock beräknas från [Cu²⁺] med en kemisk jämviktsmodell (här användes Visual MINTEQ, se nedan). Således beräknades organiskt komplexbundet Cu genom:

$$\text{Organiskt komplexbundet Cu} = [\text{Total-Cu}] - [\text{Oorganiskt komplexbundet Cu}] - [\text{Cu}^{2+}]$$

Under de förhållanden som rådde i våra försök förekom de oorganiska Cu-komplexen endast i låga koncentrationer enligt beräkningarna; därför kan de redovisade värdena för organiskt komplexbundet Cu betraktas som någorlunda säkra.

För närmare detaljer samt råd för hur elektroden på bästa sätt ska handhas för bestämning av Cu-aktiviteter, kontakta gärna Susanna Olsson, KTH, eller Joris van Schaik, SLU.

2.4 Modeller

Resultaten från titreringarna jämfördes med specieringsberäkningar gjorda i Visual MINTEQ och där de organiska komplexbildningsmodellerna SHM (Stockholm Humic Model) och NICA-Donnan finns som undermodeller. Principerna för dessa beskrivs kortfattat nedan. Eftersom humusämnen är komplicerat uppbyggda ämnen kräver en någorlunda bra processbeskrivning att också modellerna är ganska komplicerade. Som tur är behöver inte användarna av modellerna tränga in i den underliggande teorin; det är möjligt att använda dem med de s.k. generiska parametrarna (beskrivs nedan) utan att känna till något alls om hur de fungerar!

2.4.1 Stockholm Humic Model (SHM)

Stockholm Humic Model bygger på den s.k. WHAM-modellen, som utvecklats av Ed Tipping i England. I både SHM och i WHAM antas humusämnena ha karboxyl- och fenolgrupper som kan dissociera:



, där R är humusmolekylen, medan K_i är en ursprunglig dissociationskonstant, som inbegriper en elektrostatisk korrektionsterm. Den elektrostatiska modellbeskrivningen

skiljer sig åt något i olika versioner av WHAM och SHM; vi diskuterar inte detta här utan hänvisar till tekniska artiklar [19].

För att kunna beskriva pH-beroendet för humusämnenas syrabaskemi använder SHM (liksom WHAM) 8 ROH-grupper som var och en har olika värden för K_i . De 4 starkaste syragrupperna ($i = 1-4$) benämns typ A-grupper, medan grupperna 5-8 är typ B-grupper. De starkaste syragrupperna är antagligen mestadels karboxylsyragrupper, medan typ B-grupperna antas representera svagare syror som t.ex. fenolsyror. Fyra konstanter ($\log K_A$, $\log K_B$, ΔpK_A och ΔpK_B) behövs för att definiera de 8 K_i -värdena, enligt:

$$i = 1-4 \quad \log K_i = \log K_A - \frac{(2i-5)}{6} \Delta pK_A \quad (2.2)$$

$$i = 5-8 \quad \log K_i = \log K_B - \frac{(2i-13)}{6} \Delta pK_B \quad (2.3)$$

Andelen grupper som antas vara av typ A och typ B varierar beroende på typ av humusämnen. För den mest lösliga andelen, fulvosyrorna, utgör mängden typ B-grupper 30 % av mängden typ A-grupper. Metaller kan bilda komplex till humusämnena antingen genom monodentat- eller bidentatkomplex. Följande två reaktioner illustrerar bildning av de två typerna komplex för koppar i SHM:



Slutligen modifieras bindningen av heterogenitetstermen ΔLK_2 , som återspeglar det faktum att humusämnena innehåller en liten mängd grupper som binder Cu mycket starkt:

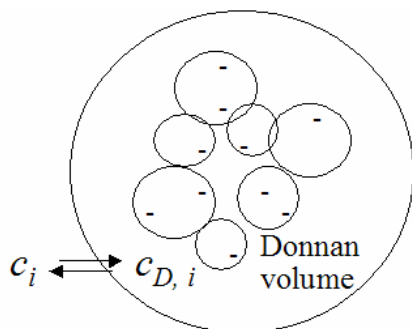
$$\log K_{Cum,x} = \log K_{Cum} + x \cdot \Delta LK_2, \quad x = 0, 1, 2 \quad (2.6)$$

$$\log K_{Cub,x} = \log K_{Cub} + x \cdot \Delta LK_2, \quad x = 0, 1, 2 \quad (2.7)$$

Så kallade *generiska* parametrar för de olika komplexkonstanterna har tagits fram [21]. Dessa bygger på utvärdering av ett stort antal experiment där syra-bas-egenskaper och metallbildningsegenskaper har studerats för humusämnena som isolerats från naturvatten.

2.4.2 NICA-Donnan

Som namnet antyder använder NICA-Donnan av en s.k. Donnan-modell för att hantera den elektrostatiska attraktionen mellan ett negativt laddat humusämne och en positivt laddad katjon, se Figur 2.2.



Bulk solution

Figur 2.2. Donnan-modellen. Lösningen i omedelbar kontakt med humusämnet utgör den s.k. Donnanvolymen, i vilken motjoner till de negativa laddningarna på humusen finns. Donnanjämvikten relaterar koncentrationen av det lösta ämnet i i bulklösningen, c_i , till dess koncentration i Donnanvolymen, $c_{D,i}$.

Figur 2.2. Principles of the Donnan model.

NICA-Donnanmodellen bygger sedan på följande komplicerade uttryck för att relatera koncentrationen av en jon i Donnanvolymen till dess komplexbildning:

$$Q_i = \frac{n_i}{n_{\text{ref}}} \cdot Q_{\text{max,ref}} \cdot \frac{(\tilde{K}_i \cdot c_{D,i})^{n_i}}{\sum_i (\tilde{K}_i \cdot c_{D,i})^{n_i}} \cdot \frac{\left\{ \sum_i (\tilde{K}_i \cdot c_{D,i})^{n_i} \right\}^p}{1 + \left\{ \sum_i (\tilde{K}_i \cdot c_{D,i})^{n_i} \right\}^p} \quad (2.8)$$

, där Q_i är den mängden av ämne i som komplexbundits, \tilde{K}_i är komplexbildningskonstanten för ämnet i , n_i är den s.k. icke-idealitetsparametern för ämnet, n_{ref} är icke-idealitetsparametern för referensämnet (vanligen H^+), $Q_{\text{max,ref}}$ är den maximala komplexbildningskapaciteten för referensämnet, $c_{D,i}$ är koncentrationen av ämnet i Donnanvolymen, och p är en icke-idealitetsparametern för typen av grupp. Vanligen används NICA-Donnan-modellen för två typer av grupper samtidigt, nämligen för karboxyl- och fenolgrupperna vilka antas vara de dominerande i lösta humusämnen. Varje typ av grupp har sin egen uppsättning av parametrar, men har en gemensam Donnanvolym.

Precis som för SHM har s.k. generiska parametrar tagits fram, som antas gälla för genomsnittliga fulvosyror och humussyror [9]. När man använder SHM och NICA-Donnan för naturvatten antar man oftast att en viss andel (oftast 65-90 %) av det lösta organiska materialet utgörs av fulvosyra, medan resten inte bidrar till komplexbildning av metaller.

2.4.3 Användning av modellerna

All modellering gjordes i det kemiska jämviktsprogrammet Visual MINTEQ, som innehåller både SHM och NICA-Donnan (detta program kan laddas ned kostnadsfritt från: <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/index.htm>). Inledningsvis antog vi att det lösta organiska materialet i bottenaskans lakvatten kunde betraktas som organiskt material i naturvatten; således användes de generiska parametrarna i SHM och NICA-Donnan i ett försök att simulera kopparjonaktiviteterna. Vi antog att summan av hydrofoba + hydrofila syror var att betrakta som fulvosyra, medan den resterande delen av det lösta organiska materialet inte var aktivt. Detta ledde till att vi för modelleringen

antog att 75 % av det lösta organiska materialet i bottenaskans lakvatten utgjordes av fulvosyra; motsvarande procentsats för markvattnet var 90 %.

I ett senare skede i arbetet (se resultaten) gjorde vi även en modifiering av parameteruppsättningen för SHM i ett försök att få till bättre modellsimuleringar av koppars komplexbildning i lakvattnet. Vi minskade andelen fenolgrupper från 30 % (av antalet karboxylgrupper) till 3,5 %, samtidigt som den totala aciditeten hölls konstant.

För lakvattnen från bottenaska började vi med att undersöka modellanpassningen för de prover som passerats genom katjonbytare (BA-CE och BA-HPI). Det ursprungliga lakvattnet, BA-0, innehöll betydligt högre koncentrationer katjoner vilka kan konkurrera med Cu^{2+} om komplexbildningspositioner: detta tillför stora osäkerheter i modelleringen. Baserat på erfarenheterna av modellering av BA-CE och BA-HPI undersökte vi dock huruvida motsvarande resultat erhöles även i BA-0.

3 Resultat

3.1 Kemiska egenskaper samt fraktionering av hydrofoba och hydrofila komponenter

Tabell 3.1 visar de kemiska egenskaper hos de lakvatten från Uppsala som användes för titreringar med koppar. Av dessa var prov BA, som togs under 2004, det bäst karakteriserade och som användes i nästan alla försök. Prov BA3 togs i juli 2005, och detta användes bara för en pH-stat-titrering, efter katjonbyte (provbeteckning BA3-CE). Prov BA3 innehöll betydligt lägre koncentration löst organiskt kol (DOC) än BA. I övrigt är de kemiska egenskaperna jämförbara med många andra lakvatten av motsvarande typ [22]. Som tabellen visar blev koncentrationerna Ca och Al åtskilligt lägre efter katjonbyte (jämför BA-CE och BA-HPI med BA-0, som är det ursprungliga provet). Tabellen visar även de kemiska egenskaperna för olika versioner av det markvattenprov från Asa som användes som referens. Inte oväntat var koncentrationerna av de flesta lösta ämnen förutom Al åtskilligt lägre i markvattnet. Koncentrationerna Na, NO₃ och Cl var till stor del beroende på de tillsatser som gjordes i olika skeden av provbehandlingen, se kap. 2.

Tabell 3.1. Koncentrationsintervall för lösta ämnen i prov som användes till titreringar.
Table 3.1. Concentration ranges of solutes in subsamples subject to titration

Prov	Ca (mM)	Na (mM)	Al (µM)	Ursprungligt Cu (µM)	Total Cu ^a (µM)	Cl (mM)	SO ₄ (mM)	NO ₃ (mM)	DOC (mg/l)
BA-0	3,5-4,4	29-37	22-24	4-4,5	4-4,5	29-40	6-10	0-9	26-31
BA-CE	0,0	35-47	0,3	0,0	3,5-4,8	20-32	8-11	0,0	15-23
BA-HPI	0,0	34-44	1,9-2,0	0,0	2,8-2,9	23-30	9-10	0,0	14-15
Asa-0	0,0	0-9	27-29	0,1	4,6-5	0,1	0,02	8,2-9	58-63
Asa-CE	0,0	31	3,9	0,02	-	12	0,005	15	17,3
Asa-HPIa	0,1	11	5,8-7,1	0,1	0,57-0,7	0,1	0,01	18-22	7,1-8,6
Asa-HPIb	0,0	38-39	5,3	0,03	-	20	0,01	14-15	13,8

^aDessa är de justerade Cu-koncentrationerna innan de alkalimetriska titreringarna

Fraktioneringen av lakvatten från Högdalen och Uppsala visade en liknande bild (se Tabell 3.2). Det lösta organiska materialet bestod till övervägande del av hydrofila syror, och procentandelen hydrofoba syror och neutraler var mellan 18 och 25 %. De hydrofoba syorna enskilt stod för endast mellan 12 och 17 % av DOC. Detta överensstämmer med fraktioneringsresultat gjorda för bottenaskor av van Zomeren & Comans [13]. Resultaten skiljer sig avsevärt från vad som brukar observeras i naturvatten, där hydrofoba syror står för en mycket större andel. Som tabellen visar utgör de hydrofoba syorna så mycket som 57,5 % av DOC för markvattnet från Asa.

Tabell 3.2. Fraktionering av löst organiskt material i lakvatten från två >6 månader gamla bottenaskor från Uppsala och Högdalen, samt av markvatten från Asa.

Table 3.2. DOC fractions in leachates from two >6 months old MSWI BA samples and in soil leachate from Asa.

Prov	DOC (mg/l)	Hydrofoba syror (% av DOC)	Hydrofoba neutraler (% av DOC)	Hydrofila syror (% av DOC)	Hydrofila neutraler (% av DOC)	Hydrofila baser (% of DOC)
Uppsala	28	16,5	8,9	57,7	16,0	0,9
Högdalen	33	11,8	7,1	49,5	29,8	1,8
Asa	87	57,5	5,0	30,0	4,6	3,0

De stora skillnaderna mellan markvatten och lakvatten tyder förstas på att det organiska materialet i lakvatten har andra egenskaper än naturvatten, vilket kan ställa till problem om man vill använda modeller för metallkomplexbildning som bygger på naturligt organiskt material. I många fall skulle den höga andelen hydrofila komponenter kunna förklaras med närvaro av relativt lågmolekylära organiska syror i lakvattnet. Dock är koncentrationen av identifierbara, lågmolekylära organiska syror, i lakvattnet mycket låg, vilket visas av Tabell 3.3. Det tyder på att vanliga organiska syror som t.ex. malonsyra och oxalsyra inte har någon större betydelse för mobilisering av Cu och andra metaller från bottenaskan; därför är troligen de hydrofila syror oftast ganska högmolekylära och har möjligen ”humus”-liknande egenskaper. Dessa resultat stämmer bra överens med tidigare undersökningar [1] [13]. Även i markvattnet från Asa är koncentrationerna lågmolekylära organiska syror mycket låga.

Tabell 3.3. Lågmolekylära organiska syror i ett lakvatten från Uppsala (BA) samt i markvatten från Asa

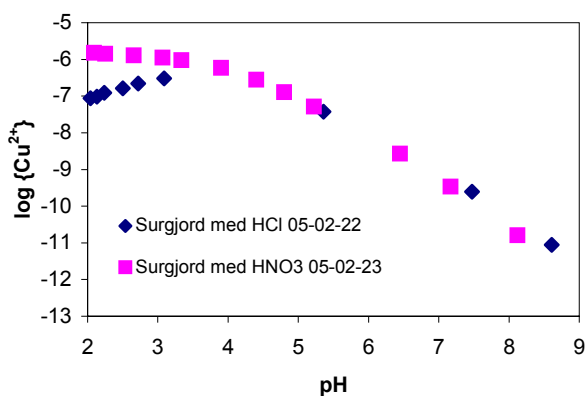
Table 3.3. Low-molecular-weight organic acids in a leachate from a MSWI BA sample and in the Asa soil leachate

Prov	Malonsyr a (µM)	Oxalsyra (µM)	Myrsyra (µM)	Ättiksyra (µM)	Propionsyr a (µM)	Mjölksyr a (µM)	Citronsyr a (µM)
BA	3,8	7,3	35	14	0	0	0
Asa	0	0,24	0,48	0	0	1,5	0

3.2 Utvärdering av jonselektiv elektrod för bestämning av kopparaktiviteter i lakvatten

Även om jonselektiv elektrod med framgång har använts i många tidigare undersökningar av kopparspeciering i vatten, kan lakvattnets höga innehåll av bl.a. klorid vara ett potentiellt problem [23]. Anledningen är att Cu(II) kan reduceras till Cu(I) vid lågt pH, vilken bildar mycket starka kloridkomplex, mestadels som CuCl_2^- . Detta komplex adsorberas sedan till elektroden, vilket leder till ett försämrat utslag. Då

kloridkoncentrationerna uppgick till de som är typiska för lakvatten från askor, fann vi att kloridinterferensen var viktig då $\text{pH} < 4$, se exempel på resultat i Figur 3.1. Över $\text{pH} 5$ var dock interferensen från klorid försumbar, varför det är möjligt att göra precisa avläsningar av kopparaktiviteten i intervallet $\text{pH} 5$ - $\text{pH} 12$, vilket oftast är det intressanta för lakvatten från askor.

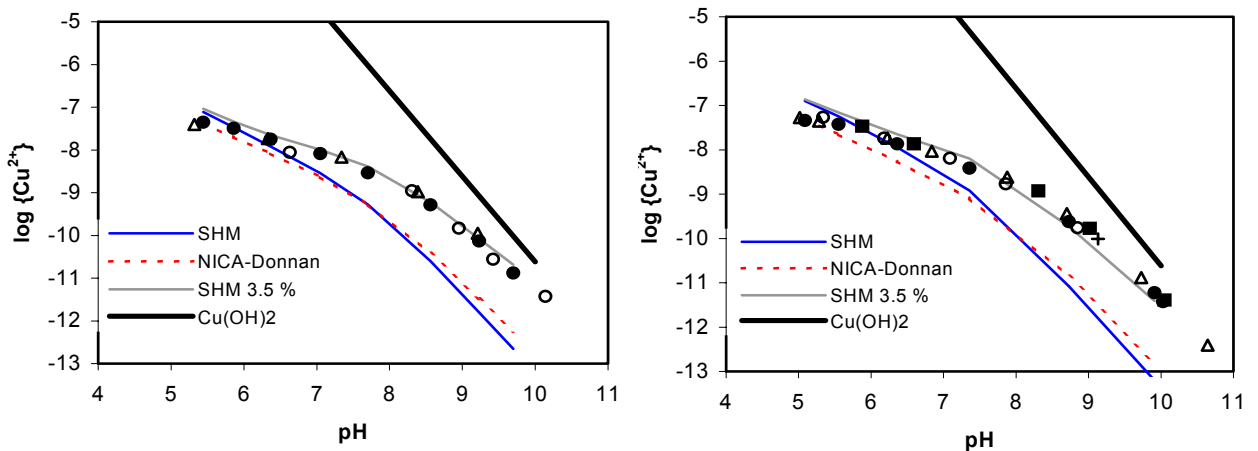


Figur 3.1. Kopparaktivitetens beroende av pH i Asa-prover som surgjorts med antingen HCl (motsvarande lakvattnets kloridkoncentration) eller HNO_3 .
Figure 3.1. Plot of pH vs. Cu^{2+} activity for samples from Asa acidified with either HCl or HNO_3 .

Tillförlitligheten i avläsningen av kopparaktivitet med elektroden är starkt beroende både av totalkoncentrationen koppar och av koncentrationen av DOC; ju större DOC-koncentrationer desto lägre kopparaktiviteter är möjliga att analysera. I de system vi arbetade med var DOC-koncentrationerna relativt låga, varför detektionsgränsen inte var anmärkningsvärt låg. Efter upprepade försök fann vi att totalkoncentrationen Cu i vattnet bör överstiga $0,5 \mu\text{M}$ (dvs $0,03 \text{ mg/L}$) för att få tillförlitliga avläsningar med elektroden.

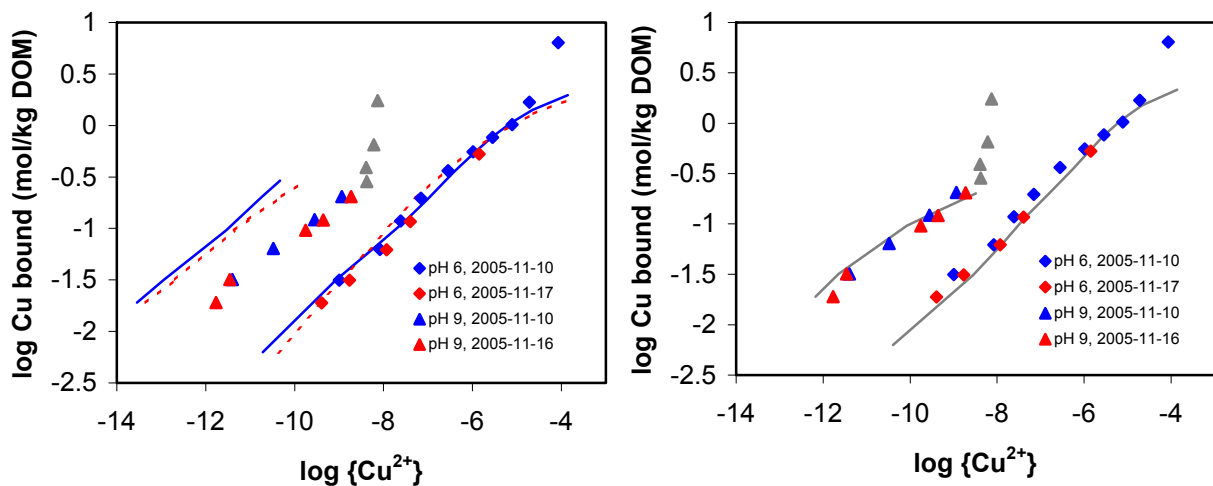
3.3 Titringar med lakvatten från bottenaska; resultat och modellering

Den uppmätta Cu^{2+} -aktiviteten i försöken varierade över ett brett intervall, från ca 10^{-5} till ca 10^{-12} , beroende på pH -värden och totalkoncentrationen koppar i vattnet. I de alkalimetriska titringarna var kopparaktiviteterna alltid under de som ges av löslighetsprodukten av kopparhydroxid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), som kan ses som den maximala kopparaktivitet som vattnet kan ha utan att utfällning sker, se Figur 3.2. I pH -stat-titringarna däremot överskreds löslighetsprodukten av kopparhydroxid för några prover vid $\text{pH} 9$, och detta syns tydligt i kurvorna som en förändring av lutningen orsakad av utfällning, se Figur 3.3 och Figur 3.4.



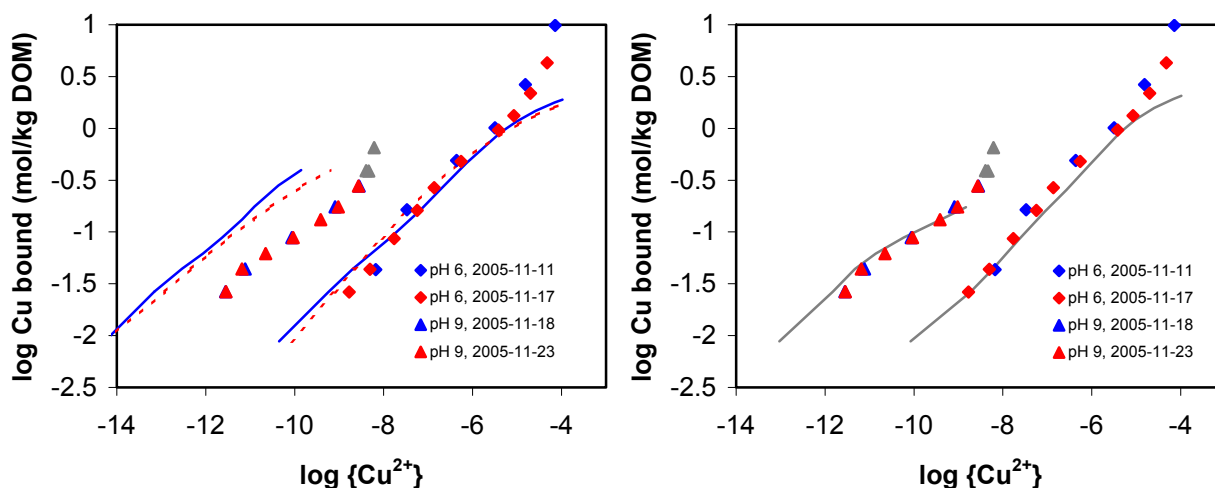
Figur 3.2. pH-beroendet för Cu^{2+} -aktiviteten för BA-CE (vänster) och BA-HPI (höger). Datapunkter är experimentella värden; linjerna är modellsimuleringar med SHM och NICA-Donnan (se text för detaljer); den tjocka linjen representerar löslighetsprodukten för $Cu(OH)_2$.

Figure 3.2. Observed pH dependence of the Cu^{2+} activity for BA-CE (left) and BA-HPI (right). Points are experimental data; lines are model predictions with SHM and NICA-Donnan (see text); the thick line represents the solubility product for $Cu(OH)_2$.



Figur 3.3. Bindning av koppar i katjonbytt lakvatten (BA-CE) vid pH 6,0 och pH 9,0. Datapunkter är experimentella data. De grå punkterna överskrider lösligheten för $Cu(OH)_2$. Vänster: modellanpassningar med SHM (heldragen linje) och med NICA-Donnan (bruten linje). Höger: modellanpassningar med den modifierade SHM.

Figure 3.3. Copper binding in the cation-exchanged MSWI bottom ash leachate (BA-CE) at pH 6.0 and pH 9.0. Points are experimental data. Greyed values exceed the solubility limit for $Cu(OH)_2$. Left panel: Model predictions with the Stockholm Humic Model (SHM; solid line) and with the NICA-Donnan model (dotted line). Right panel: model predictions with the revised SHM model.



Figur 3.4. Bindning av koppar i den hydrofila fraktionen av lakvattnet (BA-HPI) vid pH 6,0 och pH 9,0. Datapunkter är experimentella data. De grå punkterna överskrider lösligheten för $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Vänster: modellanpassningar med SHM (heldragen linje) och med NICA-Donnan (bruten linje). Höger: modellanpassningar med den modifierade SHM.

Figure 3.4. Copper binding in the hydrophilic fraction of the MSWI bottom ash leachate (BA-HPI) at pH 6.0 and pH 9.0. Points are experimental data. Greyed values exceed the solubility limit for $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Left panel: Model predictions with the Stockholm Humic Model (SHM; solid line) and with the NICA-Donnan model (dotted line). Right panel: model predictions with the revised SHM model.

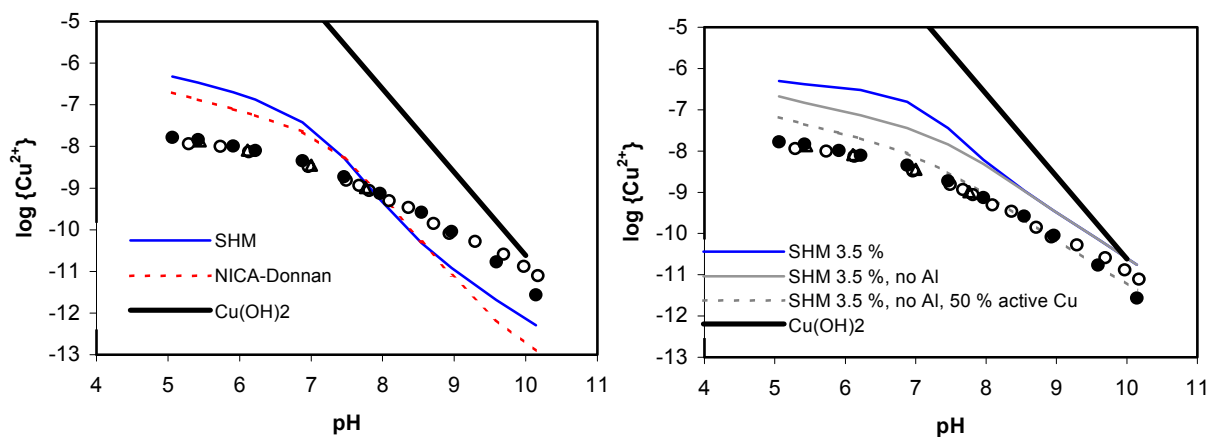
De alkalimetriska titringarna visade att aktiviteten av kopparjoner var starkt pH-beroende; ju högre pH desto lägre var aktiviteten av Cu^{2+} för samma totalkoncentration koppar (Figur 3.2). Detta beror på att komplexbildningen av koppar till organiskt material blir effektivare ju högre pH är. Då SHM och NICA-Donnanmodellerna användes i ett försök att simulera kopparjonaktiviteten, fann vi en ganska dålig överensstämmelse för de katjonbytta lakvattenproverna BA-CE och BA-HPI. Visserligen stämde modellerna ganska bra med uppmätta data vid lågt pH upp till pH 6, vilket även framgår av pH-stat-titreringarna (Figur 3.3 och Fig. 3.4), men vid pH 9 blev det en stor skillnad, särskilt för SHM. Uppenbarligen är pH-beroendet för kopparjonaktiviteterna klart lägre än vad modellerna antyder.

Vi försökte med flera olika sorters ändringar av modellerna för att undersöka om det gick att få till bättre modellanpassningar. Vi justerade t.ex. andelen aktiv fulvosyra som modellerna använde. Det gick att få till bra anpassningar för lakvattnets ursprungliga pH vid 8,5 då andelen aktiv fulvosyra reducerades från 75 % till ca 25 %. Dock ledde detta till problem vid andra pH-värden eftersom ändringen inte förbättrade modellernas dåliga beskrivning av pH-beroendet. En betydligt mer lovande ansats var att sänka andelen fenolgrupper som modellen använder (se bilaga A). Vi testade att sänka andelen fenolgrupper i SHM från 30 % till 3,5 %, med samma totalkoncentration syradissocierande grupper. Alla andra parametrar lämnades oförändrade. Som figurerna visar ledde detta till betydligt bättre modellanpassningar; såväl de alkalimetriska

titreringarna som pH-stat-titreringarna kunde simuleras väl med den modifierade SHM-modellen. Det är mycket möjligt (och t.o.m. troligt) att detta återspeglar ett faktiskt förhållande, alltså att koncentrationen fenolgrupper är relativt låg i lakvatten från askor jämfört med naturvatten. Dock finns ännu inte, vad vi har kunnat hitta, konkreta belegg för detta i litteraturen. Hur som helst har det uppenbara implikationer för vilken modellversion som ska användas, om man överväger att simulera kopparjonaktiviteter i askors lakvatten.

pH-stat-titreringarna visade kurvor som var linjära på log-log-skalan när det gäller förhållandet mellan Cu^{2+} -aktiviteten och mängden bundet Cu till det lösta organiska materialet (DOM = *dissolved organic matter*). Dock var lutningen på kurvorna betydligt lägre än 1, vilket antas bero på att bindningsstyrkan är heterogen, dvs ett litet antal grupper i det organiska materialet binder Cu mycket starkt, medan andra mer vanligt förekommande grupper binder Cu svagare. Modellerna visar i detta fall god överensstämmelse med uppmätta data, dvs de beskriver heterogeniteten bra.

Ett viktigt konstaterande från figurerna är att BA-CE och BA-HPI-proverna komplexband Cu ungefär lika starkt, och att modellanpassningarna blev i stort sett identiska. Detta visar att avskiljandet av hydrofoba syror i BA-HPI inte ledde till någon nämnvärd effekt på bindningsegenskaperna för koppar. Alltså är de hydrofila syrorna, vilka utgör nästan 60 % av lakvattnets DOC, viktiga för komplexbildningen av koppar. Det antagande som förut gjorts av t.ex. van Zomeren & Comans [13], nämligen att det endast är de hydrofoba komponenterna som behöver beaktas i samband med kopparbindning i askors lakvatten, är alltså inte korrekt.



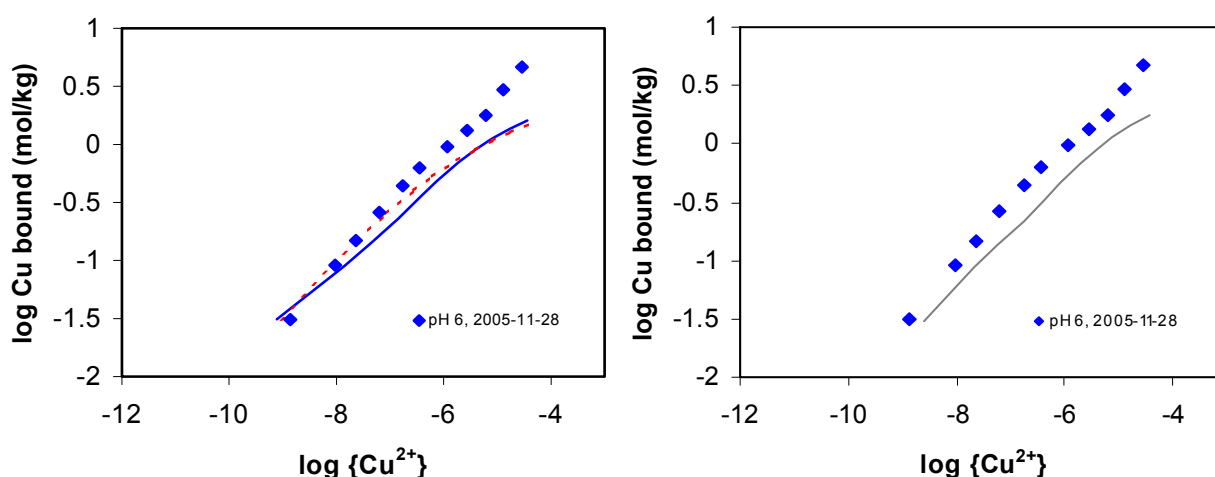
Figur 3.5. pH-beroendet för Cu^{2+} -aktiviteten för det ursprungliga lakvattnet BA-0. Datapunkter är experimentella värden; linjerna är modellsimuleringar med SHM och NICA-Donnan (se text för detaljer); den tjocka linjen representerar löslighetsprodukten för $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Figure 3.5. Observed pH dependence of the Cu^{2+} activity for BA-0. Points are experimental data; lines are model predictions with SHM and NICA-Donnan (see text); the thick line represents the solubility product for $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Titringarna med det ursprungliga lakvattnet BA-0 gav dock resultat som inte var helt och hållet konsekventa med de katjonbytta varianterna. Som Figur 3.5 visar var SHM och NICA-Donnan, med användning av generiska parametrar, även i detta fall oförmögna att korrekt simulera pH-beroendet. Dock gav inte heller den modifierade SHM-modellen någon vidare bra simulering (Figur 3.5, höger). Kopparjonaktiviteterna blev överskattade med denna modell, vid alla pH-värden.

Anledningarna till att den modifierade SHM-modellen inte förmådde beskriva resultaten väl i detta fall kan vara flera. Man ska till att börja med komma ihåg att det fanns en olikhet i försökens utförande: för BA-0 tillsattes inget extra koppar, utan titringen skedde på den ursprungliga mängden koppar. Kopparn försvann till mer än 95 % under katjonbytet, därför utgjordes den största delen av koppar i BA-CE och BA-HPI av koppar som tillsatts som kopparnitrat. En annan skillnad är att det fanns en betydligt högre koncentration konkurrerande katjoner i BA-0, som t.ex. Al och Ca, och det är osäkert i vilken grad i synnerhet Al kan finnas i monomera, fria jonformer; det är inte otänkbart att en stor del av detta Al kan vara kolloidalt Al från askan.

I ett försök att få modellen att fungera bättre antog vi först att inget av det lösta aluminiumet var aktivt, dvs koncentration löst Al sattes till 0. Det ledde till en bättre modellanpassning under pH 7, men vid högre pH blev anpassningen oförändrad (Figur 3.5, höger). En väsentligt förbättrad anpassning var dock möjlig då det antogs att endast 50 % av kopparn var aktiv. Detta skulle t.ex. kunna vara fallet om det även finns en del kolloidalt Cu i lakvattnet. En annan möjlighet är att en del av lakvattnets Cu i själva verket är envärda kopparjoner (Cu^+) som stabiliserats genom mycket stark komplexbildning till sulfidgrupper i det organiska materialet. Mer forskning behövs för att klarlägga detta; det viktigaste är att konstatera att vi idag inte på ett särskilt tillfredsställande sätt kan simulera koppars komplexbildning till lakvattnets DOC, i synnerhet inte med de generiska parametrarna för SHM och NICA-Donnan.



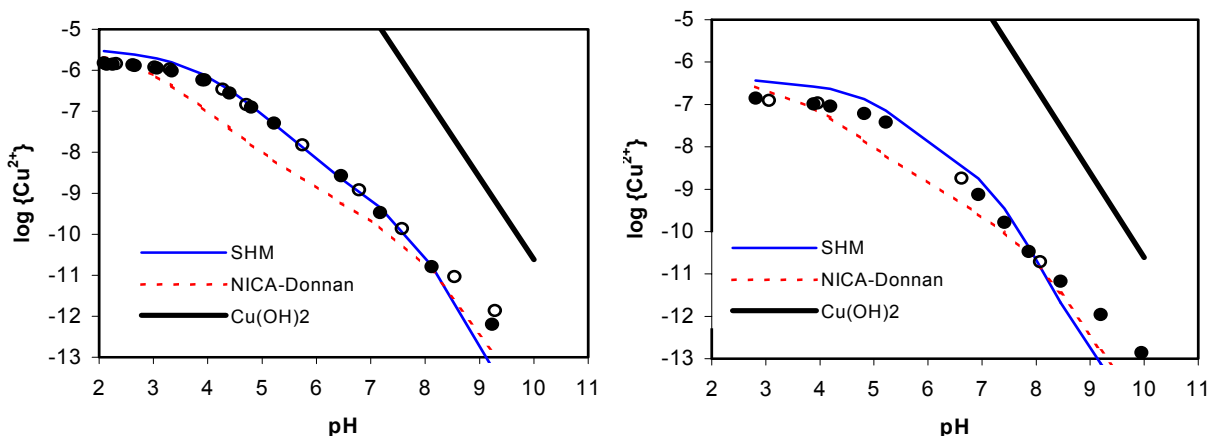
Figur 3.6. Bindning av koppar till BA3-CE vid pH 6,0. Datapunkter är experimentella data. Vänster: modellanpassningar med SHM (heldragen linje) och med NICA-Donnan (bruten linje). Höger: modellanpassningar med den modifierade SHM.

Figure 3.6. Copper binding to BA3-CE at pH 6.0. Points are experimental data. Left panel: Model predictions with the Stockholm Humic Model (SHM; solid line) and with the NICA-Donnan model (dotted line). Right panel: model predictions with the revised SHM model.

Avslutningsvis gjorde vi även en pH-stat-titrering på ett katjonbytt lakvatten från Uppsala som provtogs under 2005 (BA3-CE), se Figur 3.6. I detta fall underskattade modellerna Cu-bindningen något. Den relativt låga DOC-koncentrationen i detta prov gör dock uttolkningen av resultatet mer osäker än för BA-proverna.

3.4 Titringar med lakvatten från markvatten; resultat och modellering

I det här kapitlet redovisar vi endast en del av resultaten som erhöles för markvattnet; mer detaljer kommer att finnas i vår kommande artikel [15].



Figur 3.7. pH-beroendet för Cu^{2+} -aktiviteten för Asa-0 (vänster) och Asa-HPIa (höger). Datapunkter är experimentella värden; linjerna är modellsimuleringar med SHM och NICA-Donnan (se text för detaljer); den tjocka linjen representerar löslighetsprodukten för $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Figure 3.7. Observed pH dependence of the Cu^{2+} activity for Asa-0 (left) and Asa-HPIa (right). Points are experimental data; lines are model predictions with SHM and NICA-Donnan (see text); the thick line represents the solubility product for $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Även för markvattnet var Cu^{2+} -aktiviteten starkt pH-beroende, se Figur 3.7. Dock gav modellerna i detta fall betydligt bättre anpassningar, vilket visar att Asas markvatten är ett ganska typiskt naturvatten beträffande kopparbindningsegenskaper. Samma sak observerades för pH-stat-titringarna, alltså att såväl SHM som NICA-Donnan gav en

någorlunda bra beskrivning av kopparjonaktiviteterna. För markvattnet gav SHM i allmänhet en bättre beskrivning av kopparbindningen då $\text{pH} < 7$, men vid högre pH-värden blev NICA-Donnan relativt sett bättre.

En viktig slutsats man kan dra vid jämförelsen mellan Asas markvatten och lakvatten från bottenaska är att det senare har en sämre förmåga att komplexbinda koppar vid de höga pH-värden som är typiska för lakvatten (dvs mellan pH 8 och pH 12). Som figurerna 3.2-3.5 visar överskattar modellerna Cu-bindningen i detta pH-intervall, medan Cu-bindningen i Asa beskrivs bättre. Detta i sin tur beror alltså antagligen på att lakvattnets DOC innehåller färre fenolgrupper än vad DOC från naturvatten i allmänhet gör. Vi återkommer till detta i diskussionen; detta har viktiga implikationer för såväl spridning som toxicitet för Cu i lakvatten.

4 Diskussion

Vad har våra resultat för betydelse när man bedömer miljöeffekter av kopparläckage från energiaskor? Det finns i huvudsak två aspekter som kan vara viktiga:

Toxiciteten av löst koppar i lakvatten. Hur biologiskt tillgänglig / toxisk kan man förvänta sig att den lösta kopparn är, med ledning av våra erhållna data för komplexbildning av koppar till lakvattnets organiska material? Även om hittillsvarande vattenkvalitetskriterier utgår från totalkoncentration koppar, kan den biologiska tillgängligheten i framtiden vara vägledande för framtagande av platsspecifika vattenkvalitetskriterier, som t.ex. det system som nu är under prövning i USA [24]. Dessutom kan toxicitetsaspekten redan nu beaktas i t.ex. platsspecifika miljöbedömningar.

Spridningsförutsättningar för koppar från bottenaskor. Forskning om koppars förekomstformer har betydelse för vår förståelse hur koppar mobiliseras från askor. Den kunskapen kan i sin tur användas för att optimera åtgärder som leder till minskat kopparläckage. Nedan syntetiserar vi resultat från detta projekt med resultat från ett tidigare examensarbete vid KTH för att komma fram till en möjlig konceptuell bild för hur kopparläckaget egentligen går till.

4.1 Hur biologiskt tillgänglig är egentligen koppar i lakvatten?

Den slutliga exponeringen av koppar till levande organismer (inkl. människan) beror förstås på en mångfald olika faktorer (se t.ex. [25]). En viktig aspekt är hur biologiskt tillgänglig kopparn är i det vatten man är intresserad av. Oftast betraktar man en känslig recipient i närområdet, till viken lakvattnet rinner efter att ha späts ut och infiltrerat i jordarna på vägen. Man kan ganska lätt visa att de förhöjda koncentrationer koppar som mobiliseras från askor i troligen inte bidrar till en väsentligt ökad toxicitet i recipienter [25]. Det beror till stor del på att koppar som mobiliserats från konstruktioner fastläggs mycket starkt i de flesta jordar och ofta krävs det tusentals år innan den mesta kopparn når recipienten (och då utspädd tusentals gånger) [26].

Man kan oftast anta att själva lakvattnet (innan det späts ut med mark- grund, och ytvatten i omgivningen) är av begränsat intresse i miljöbedömningar eftersom det endast finns i anslutning till själva konstruktionen, i t.ex. vägdiken. Det kan dock vara intressant att göra en ”worst-case”-analys: hur toxiskt är egentligen koppar i lakvattnet för de ev. arter som kan finnas där och vilka riktvärden skulle sättas för lakvattnet om man räknade fram ett toxicitetsbaserat vattenkvalitetskriterium för detta?

Vi utgår från de föreslagna amerikanska vattenkvalitetskriterierna [24] som är platsspecifika, dvs. det slutliga kriteriet baseras på den aktuella vattenkemin. Inte minst DOC är en viktig variabel eftersom organiskt material komplexbinder koppar och gör

kopparn mindre biologiskt tillgänglig. Även pH är viktigt eftersom det styr såväl komplexkemin som det biologiska upptaget.

De föreslagna vattenkvalitetskriterierna på en hypotetisk art som är känsligare än 95 % av de testade arterna. Denna beräknas genom en fördelningsfunktion; för att denna funktion ska vara meningsfull ska ett flertal representativa arter testas. För att härleda ett vattenkvalitetskriterium för en bestämd vattentyp måste man ha testresultat för åtminstone 8 stycken arter att utgå ifrån.

Det beräknade LC50-värdet (dvs den kopparkoncentration där 50 % av individerna dör) för den hypotetiska arten anpassas till den aktuella vattenkvaliteten genom ett kemiskt jämviktsprogram som också innehåller reaktioner mellan metallen ifråga och ett biologiskt membran. Den mest använda modellen hittills är, som nämndes inledningsvis, *Biotic Ligand Model* (ursprungligen beskriven i [27]). För att fungera måste modellen innehålla viktigare komplexreaktioner med naturligt förekommande ligander inklusive de med organiskt material. För detta ändamål använder Biotic Ligand Model modellen WHAM, med modell V [8]. Det är dock också möjligt att använda Visual MINTEQ med den askmodell vi härledde i kapitel 3, efter att man inkluderat reaktionerna med ett biologiskt membran (dessa reaktioner kallas ofta biotiska ligandreaktioner). Därigenom får vi ett beräknat LC50-värde som uttrycks som en löst koncentration koppar för vattnet ifråga. Nästa steg är att relatera LC50-värdet för *Daphnia Magna* till LC50-värdet för den hypotetiska arten (5%-percentilen av alla arters LC50-värden). Enligt EPAs sammanställning [24] ligger detta LC50-värde (som kallas 'Final Acute Value', FAV) för sötvattensmiljöer 16 % lägre än för *Daphnia Magna*. Det finns två vattenkvalitetskriterier i det amerikanska systemet, CMC ("criterion maximum concentration") och CCC ("criterion continuous concentration"), där CCC anger ett kriterium för kronisk risk, dvs vid långvarig kontinuerlig belastning, vilket är mest aktuellt i det här fallet. I princip kan CMC och CCC beräknas från LC50-värdena för *Daphnia Magna* genom:

$$\begin{aligned} \text{CMC} &= \text{LC50} (\textit{Daphnia Magna}) \times 0,84 / 2 \\ \text{CCC} &= \text{LC50} (\textit{Daphnia Magna}) \times 0,84 / 3,23 \end{aligned}$$

, där 3,23 är det generiska värdet för den s.k. akut-kroniska kvoten [24]. För att få den slutliga maximikoncentrationen löst koppar enligt CCC, divideras det erhållna LC50-värdet för koppar sammantaget alltså med 3,8.

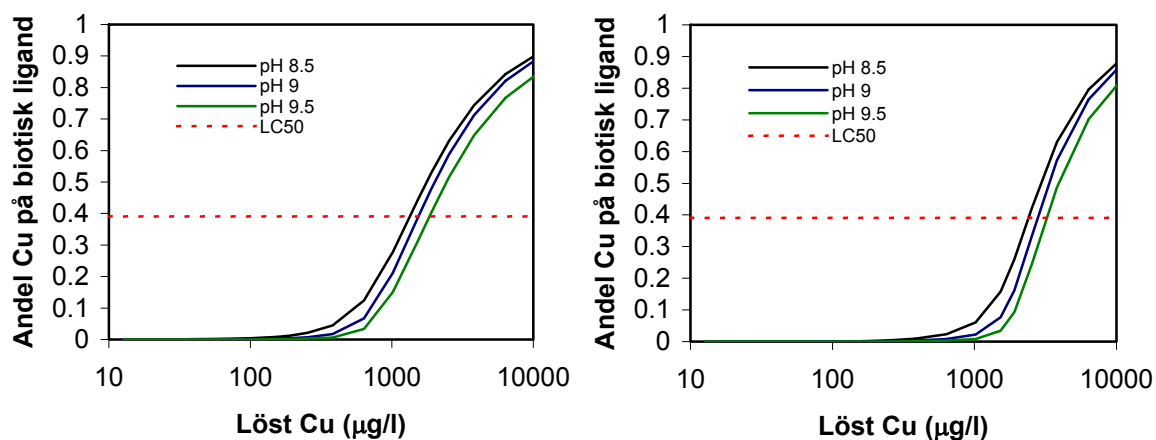
För att demonstrera modellens möjliga tillämpbarhet för att beräkna toxiskt baserade riktvärden i lakvatten från bottenaskor, gör vi en simulering med ett hypotetiskt lakvatten för att beräkna CCC. Koppartoxiciteten för *Daphnia Magna* är ganska väl känd under en mängd olika förhållanden [28]. Reaktionerna finns angivna i bilaga B. Vi tillämpade den modifierade SHM-modellen för lakvatten från bottenaska enligt kapitel 3.3 och antog att hälften av den lösta kopparn var biogeokemiskt aktiv (enligt resultaten för det ursprungliga lakvattnet, se kapitel 3.3). Som indata i modellen användes en sammansättning för ett hypotetiskt lakvatten, se tabell 4.1.

Tabell 4.1. Sammansättning av hypotetiskt lakvatten som användes som indata i simulering med en biotisk ligandmodell för *Daphnia Magna* i Visual MINTEQ.

Table 4.1. Properties of a hypothetical MSWI bottom ash leachate used as input to a biotic ligand model for *Daphnia Magna* in Visual MINTEQ.

Parameter	Värde
pH	8,5 / 9 / 9,5
DOC (mg/l)	20 / 50
Na (M)	0,05
Cl (M)	0,05
Mg (M)	0,01
SO ₄ (M)	0,01
Ca	Styrd av jämvikt med CaCO ₃ (s), se [1]
HCO ₃	Styrd av jämvikt med CaCO ₃ (s), se [1]

Genom att variera Cu-koncentrationen för modellen kunde vi beräkna vilken Cu-koncentration som gällde då 39 % av det biologiska membranet var ockuperat av Cu-komplex, som antas motsvara LC50-värdet [28]. I figur 4.1 visar vi simuleringens resultatet för de två scenarierna där DOC antas vara 20 resp. 50 mg/l. I det första scenariet hamnar LC50-värdet på mellan 1,1 och 1,5 mg/l Cu, medan motsvarande värden blir mellan 2,4 och 3 mg/l då en högre DOC-koncentration används.



Figur 4.1. Framräknat värde för andelen Cu på biotisk ligand (= biologiskt membran) för *Daphnia Magna* som funktion av den lösta kopparkoncentrationen i det hypotetiska lakvattnet. Den brutna linjen är LC50-värdet. Till vänster: DOC = 20 mg/l, och till höger: DOC = 50 mg/l.

Figure 4.1. Calculated values for the fraction of Cu on the biotic ligand of *Daphnia Magna* versus dissolved copper concentrations for the hypothetical MSWI bottom ash leachate. Left panel: DOC = 20 mg/l; right panel: DOC = 50 mg/l.

Med de givna antagandena skulle vi således få en maximalt tillåten Cu-koncentration enligt CCC-kriteriet på mellan 0,3 och 0,4 mg/l Cu då DOC = 20 mg/l, och mellan 0,6 och 0,9 mg/l Cu då DOC = 50 mg/l. Observera att detta är enligt den föreslagna amerikanska metoden; det finns ännu inget färdigt förslag på motsvarande vattenkvalitetskriterier inom EU.

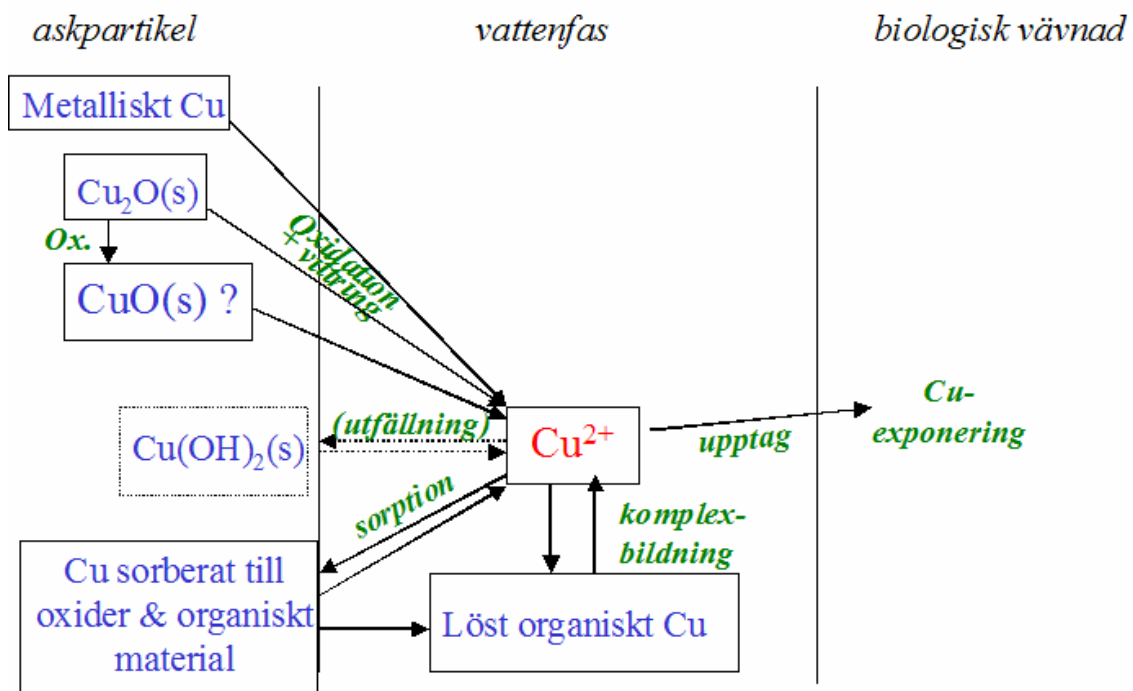
De erhållna kritiska värdena är trots allt relativt höga, högre än vad som oftast observeras i lakteter och lysimeterdata för lakvatten för energiaskor. De kan dock överskridas under de första porvolymerna genomsköljt vatten, vilket observerats t.ex. i lakteter vid L/S 0,1 [7] och i analyser av vattensammansättningen under de första månaderna i Dåvaprojektet samt i lakteter vid L/S 2 för detta material [1][3]. De höga kritiska värdena har till stor del att göra med den kraftiga komplexbildningen av koppar till organiskt material; om inte DOC-koncentrationen var så hög, så skulle LC50-värdena vara betydligt lägre (å andra sidan skulle då mindre Cu spridas från materialet eftersom Cu skulle fastläggas som kopparhydroxid, se kapitel 4.2). En annan bidragande orsak till de höga CCC-värdena är lakvattnets höga koncentrationer av Na^+ och Ca^{2+} , som gör det biologiska upptaget av Cu^{2+} mindre effektivt.

Det bör betonas att ovanstående resultat är en teoretisk övning; det behövs mer data rörande toxicitet för olika arter att belägga detta. De biologiska ligandmodellerna har därtill inte testats för vatten som överskrider pH 8,5. Man kan nog ändå säga att modellresultatet antyder att ”koncentrerat” lakvatten, som kommer direkt från den konstruktion där aska använts, kan bidra till en viss ekotoxikologisk risk vad gäller koppar. Efter utspädning med annat vatten och/eller infiltration i jordmaterialet torde dock risken minska kraftigt, något som också visats i projektet ”Miljöriktlinjer för askanvändning i anläggningsbyggande” (projekt Q4-238, [25]).

4.2 Spridning av koppar från energiaskor

Med hjälp av våra undersökningar, tidigare litteratur och även med hjälp av en nyligen presenterad licentiatavhandling av Karin Karlfeldt [29], kan vi nu sammanfatta vår bild över reaktioner som påverkar spridningen av koppar från energiaskor, se Figur 4.2.

Orsaken till att koppar frigörs i lakvattnet är att askans ursprungliga Cu-faser vittrar. Kopparn i energiaskor kan bestå av flera faser. Vid höga förbränningstemperaturer kan metalliskt koppar och koppar(I)-oxid (Cu_2O) bildas, eftersom dessa två oxidationstillstånd av koppar oftast är de mest stabila vid höga förbränningstemperaturer. Dessa två Cu-former är inte termodynamiskt stabila i lågtemperaturmiljöer utan kommer att så småningom oxideras och vittras till fria kopparjoner i lösningen. Dessutom finns det koppar(II)-föreningar; möjligen rör det sig om kopparoxid, CuO(s) , men spektroskopiska resultat från cyklonaskor [29] utesluter inte att det i stället kan röra sig om andra typer av koppar(II)-föreningar, t.ex. kopparsilikat, $\text{CuSiO}_3\text{(s)}$. Hur som helst tycks koppar(II)-föreningar tycks vara dominerande i svenska flygaskor av cyclontyp [29]. (hur det är i bottenaskor vet vi ännu inte). Man kan även tänka sig att eventuell koppar(I)-oxid kan övergå till koppar(II)oxid, CuO(s) under lagringen.



Figur 4.2. Reaktionen som påverkar spridning och exponering av koppar i lakvatten från energiaskor.

Figure 4.2. Reactions affecting the dispersion and exposure of copper in leachates from ashes.

Även koppar(II)-oxid kommer mer eller mindre långsamt att vittras till lösta kopparjoner. De fria kopparjonerna, vilka i lösning befinner sig som hydratiserade joner, dvs. som $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (vattenmolekylerna är dock inte utskrivna i Figur 4.2), kan sedan sorberas till olika sorts ytor på askan (framför allt järnoxider och organiskt material), men kan även bilda olika lösta komplex, där de organiska komplexen är de absolut viktigaste även om koppar även bildar karbonat- och sulfatkomplex, samt starka komplex med sulfid, om denna finns närvarande. Om vittringshastigheten är hög kan koncentrationen lösta kopparjoner trots dessa andra sänkor bli så hög att löslighetsprodukten för kopparhydroxid nås; vi kan alltså få utfällning av kopparhydroxid vilket reglerar lösligheten av fria kopparjoner till en maximinivå som inte överskrider.

Läckaget av den vittrade kopparn kan sägas vara styrt av *relationen* mellan mängderna av de lösta kopparformerna (i figurens mitt) och mängderna av sorberat och utfällt koppar (nedan till vänster). Denna relation påverkas inte minst av hur lösligt det organiska materialet i askan är, eftersom koppars organiska komplex är mycket starka och dominerar över andra Cu-former i vattnet. Ju mer lösta organiska föreningar, desto mer förskjuts kopparn till den lösta fasen och läckaget ökar. Sammanfattningsvis finns alltså framför allt tre faktorer som påverkar spridningen av koppar från energiaskor:

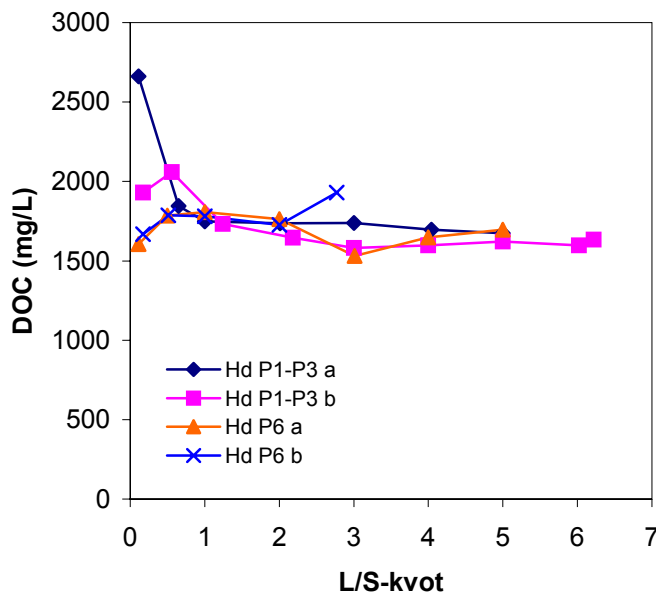
- **Vittringshastigheten av Cu** från ursprungliga kopparfaser som metalliskt Cu, koppar(I)-oxid samt koppar(II)-oxid. Denna är i sin tur styrd av faktorer som t.ex. specifik yta och redoxpotential. Vittringshastigheten verkar på lång sikt men går att påverka genom att (i) optimera förbränningsförhållandena för att få svårvittrade Cu-faser, och (ii) behandla den erhållna askan genom t.ex. härdning för att minska den specifika ytan.

- **Innehållet av kopparsorberande föreningar på askpartiklarnas ytor.** Oxider och fast organiskt material i askan kan komplexbinda kopparn och därigenom förhindra läckage av vittrat Cu.

- **Koncentrationen löst organiskt material i lakvattnet** från askan. Kopparläckaget ökar med ökande koncentration DOC. I frånvaro av organiskt material skulle kopparkoncentrationerna vara låga, oftast < 200 µg/l. Även denna faktor borde gå att påverka. Det är dock inte säkert att reduktion av halten oförbränt material i askor minskar Cu-läckaget nämnvärt eftersom läckaget i första hand styrs av hur stor andel av det organiska materialet som är lösligt, snarare än av mängden organiskt material i absoluta tal.

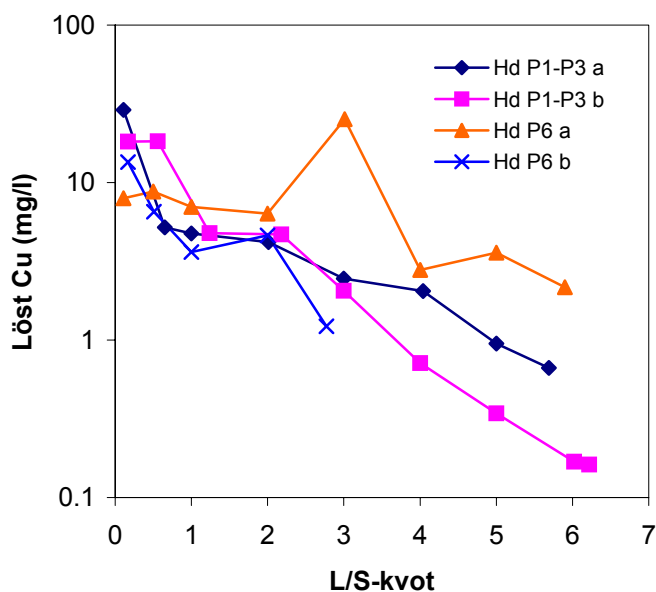
En intressant konsekvens av den senare faktorn är att kopparläckaget kommer att öka om vi leder igenom vatten med ett högt innehåll löst organiskt material. Om vi blandar bottenaska med t.ex. avloppsvatten eller lakvatten från deponier, där koncentrationen DOC kan vara hundratals eller t.o.m. tusentals mg/l, bör vi enligt detta resonemang observera ett kraftigt ökat Cu-läckage. Detta observerades också i ett examensarbete av Lind & Nordh [30], i vilket man egentligen undersökte huruvida man kan avskilja ammoniumjoner från deponilakvatten genom att använda bottenaska från Högdalenverket.

Examensarbetet innehöll ett kolonnförsök där man i två kolonner använde askor från linjerna P1-P3 (hushållsavfall) och i två andra kolonner använde aska från P6-linjen (med bygg- och industriavfall). Halterna löst organiskt kol i lakvattnet från kolonnerna var mycket höga, oftast mellan 1500 och 2000 mg/l (Fig. 4.3) beroende på deponilakvattnets höga koncentration.



Figur 4.3. Koncentration löst organiskt kol (DOC) i kolonnförsök med bottenaskor från Högdalen [30].

Figure 4.3. Concentrations of dissolved organic carbon (DOC) in column experiments with bottom ashes from Högdalen [30].

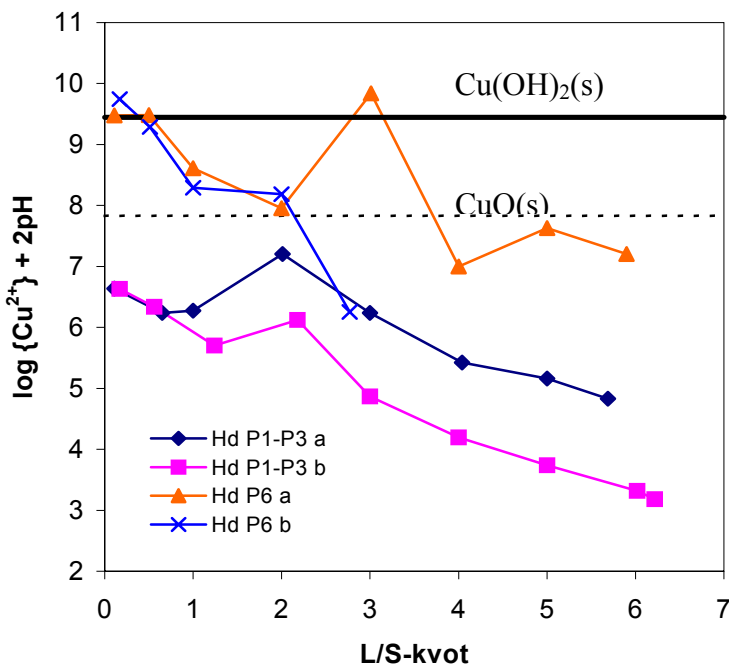


Figur 4.4. Koncentration löst koppar i kolonnförsök med bottenaskor från Högdalen [30].

Figure 4.4. Concentrations of dissolved copper in column experiments with bottom ashes from Högdalen [30].

De observerade Cu-koncentrationerna i lakvattnet var extremt höga, och de inledande proverna från låga L/S-kvoter hade Cu-koncentrationer betydligt högre än 10 mg/l (Fig. 4.4). I två askor var Cu-koncentrationen över 1 mg/l fortfarande vid L/S 5. Dessa värden är betydligt högre än de som någonsin uppmäts i lakterter för svenska bottenaskor. Eftersom deponilakvattnets Cu-koncentration var mycket låg (0,09 mg/l) så måste kopparn härröra från askan. Även i detta fall gjordes modellering med Stockholm Humic Model för att simulera fördelningen av kopparformer i askan; denna gång gjordes antagandet att DOC från deponilakvattnet kunde simuleras med samma

modellparametrar som markvattnet från Asa. Därigenom kunde kopparaktiviteter uppskattas och Lind & Nordh [30] kunde beräkna huruvida någon utfällning kunde tänkas styra upplösning/fastläggning av Cu.



Figur 4.5. Den beräknade summan $\log \{Cu^{2+}\} + 2pH$ som funktion av L/S-kvoten i kolonnförsök med bottenaskor från Högdalen. De horisontella linjerna är löslighetskonstanter [30].
Figure 4.5. Calculated sums of $\log \{Cu^{2+}\} + 2pH$ as a function of the L/S ratio in column experiments with bottom ashes from Högdalen. Horizontal lines are solubility constants [30].

Det visade sig att förhållandena för Cu-spridning tycks vara olikartade i askorna från de olika linjerna i Högdalen. Linje P6 ligger högre i diagrammet och har inledningsvis jämvikt med kopparhydroxid, vilket tyder på en högre vittringshastighet för Cu i denna aska jämfört med linje P1-P3, där det inte finns några tecken på jämvikt med en Cu-fas i det fasta materialet. I samtliga fall sjunker jonaktivetsprodukterna och Cu-koncentrationerna, vilket sannolikt framför allt på att det sorberade förrådet av Cu (se Figur 4.2) utarmas och att vittringshastigheten är alltför låg under försökets tidsrymd för att hinna ”fylla på” nytt koppar. Examensarbetet med Högdalens bottenaskor visar ett extremfall men är användbart för förståelsen av hur läckaget av Cu går till.

4.3 Åtgärder för att minska läckaget av Cu från askor

Vi har ovan nämnt några faktorer som är av betydelse för läckage av Cu från askor. Frågan är då hur man kan minimera detta läckage. Några typer av åtgärder kommenteras nedan:

- 1. *Optimering av förbränningsförhållanden.* De ursprungliga kopparfaserna i askor har olika stor vittringshastighet. Om man får en stor andel koppar som är bundet i mineral med låg vittringsbenägenhet minskar det antagligen kopparläckaget.

Optimering som syftar till att få till en låg andel vattenlösligt organiskt material minskar också kopparläckaget.

- 2. *Olika åtgärder som syftar till att minska den specifika ytan efter förbränning* (t.ex. härdning) minskar visserligen vittringshastigheten men kan även minska graden av sorption till ytor, varför åtgärdens effektivitet är tveksam, åtminstone i det korta till medellånga tidsperspektivet. Resultat från Karlfeldt och Steenari för cyklonaskor [32] visar att Cu-läckaget på kort sikt t.o.m. minskade efter det att den specifika ytan ökades genom malning.

- 3. *Våta reningsmetoder*. Om askan först behandlas med t.ex. vatten eller svag syra [33] kommer man att kunna lösa upp de mest lösliga sorberade Cu-fraktionerna samt även "bli av" med en del av det mest lösliga organiska materialet. Detta bör minska såväl Cu-läckaget som den ekotoxikologiska risken.

- 4. *Undvik kontakt med omgivningens organiska material i applikationer*. Om humusämnen i t.ex. torvmark och skogsmarkens ytliga skikt samt även i andra typer av lakvatten (se kapitel 4.2) tillåts perkolera genom askan kan dessa påskynda kopparläckaget genom att de komplexbinder koppars. Även vissa andra starkt komplexbildande metaller som t.ex. Cr och Hg kan påverkas på samma sätt. Detta kan vara av vikt i applikationer som använder aska och kan påverka t.ex. miljöbedömningar som görs med hjälp av miljösystemanalys eller liknande metoder och där utläckaget av tungmetaller under applikationens livstid är en viktig variabel [34].

Åtgärderna 1-3 ovan skulle direkt påverka de resultat som ges av standardiserade lakteter på askor (perkulations- eller kontrolltest), och dessas effektivitet kan därför lätt kontrolleras. Då lakteterna alltid genomförs med avjoniserat vatten kan man dock inte på detta sätt utvärdera åtgärd nr 4. Däremot kan effekten av omgivningens organiska material lämpligen utvärderas med hjälp av kemiska jämviktsmodeller. Här kan de resultat vi har fått i denna studie komma till nytta.

5 Slutsatser

- Användning av jonselektiv elektrod är en utmärkt metod för att bestämma koncentrationen fria kopparjoner i askors lakvatten.
- Den övervägande delen av den lösta kopparn i lakvatten från bottenaskor är bunden till löst organiskt material.
- Hydrofila organiska syror dominerar lakvattnets DOC, och de är även viktiga för komplexbildningen av koppar.
- Jämfört med den organiska komplexbildningen av koppar till ett markvatten från en podsol, uppvisade koppars komplexbildning till bottenaskans organiska material ett svagare pH-beroende, vilket kan bero på ett mindre antal fenolgrupper.
- Jämviktsmodeller för komplexbildning av metaller till humusämnen går inte att använda på ett bra sätt för att simulera koppars speciering, när man använder parametrar optimerade för fulvosyror från naturvatten. Justering av andelen fenolgrupper i modellerna kan ge bättre modellsimuleringar.
- Simuleringar med en biotisk ligandmodell för *Daphnia Magna* antyder att vissa bottenaskors lakvatten kan ha en ekotoxikologisk risk vad gäller koppar, men att risken för recipienter sannolikt minskar kraftigt efter spädning / reaktioner med jordkomponenter.
- En utvärdering av försöken samt av andra studier visar att tre samverkande faktorer påverkar läckage av koppar från energiaskor: vittringshastigheten av Cu från Cu-innehållande fasta faser i askan, innehållet av komplexbindande föreningar på askpartiklarnas ytor, samt koncentrationen löst organiskt material i askans lakvatten.

6 Rekommendationer och användning

För att minska Cu-läckaget från askor kan man:

- optimera förbränningsförhållandena för att maximera andelen Cu-faser med låg vittringsbenägenhet i askan, och låg halt lösligt organiskt material.
- förbehandla askor genom t.ex. våt rening.
- undvika att askan kommer i kontakt med löst organiskt material från andra källor, vilket ökar spridningen av Cu från t.ex. konstruktioner med aska. Exempel: avlopps- och deponilakvatten samt industriellt processvatten med hög halt organiskt material, samt dessutom markvatten från torvmark och mårskikt.

För att förbättra miljöbedömningarna när det gäller Cu kan man:

- använda jonselektiv elektrod för att direkt uppskatta den lösta koncentrationen fria kopparjoner (vilka sedan kan relateras till ekotoxikologisk risk med modeller för biologiskt upptag).
- genomföra fler toxicitetstester på lakvatten från bottenaskor för att förbättra underlaget för simuleringar av ekotoxikologiska effekter
- analysera vilka osäkerheter laktester har när det gäller att få en bild av Cu-spridningen.

7 Förslag till fortsatt forskningsarbete

I projektet hade vi möjlighet att i detalj studera endast en bottenaska, även om två andra bottenaskor också användes i mindre grad. Det vore önskvärt att undersöka om komplexbildningsegenskaperna för koppar är likartad i olika bottenaskor och är likartad för samma bottenaska vid olika lagringstider, eller om stora skillnader finns.

Som framgår av kapitel 3.3 gick det att ta fram en modifierad modell som väl kunde beskriva komplexbindningen av tillfört koppar till katjonbytt lakvatten. Tyvärr fungerade inte modellen så bra när den användes för obehandlat lakvatten med ursprungligt koppar. Anledningen till detta är okänd, men kan t.ex. bero på att kolloidalt Cu-innehållande material ingick i provet som titrerades. Detta bör klargöras.

Toxiciteten för koppar i lakvatten från bottenaskor bör studeras mer i detalj. Detta kan t.ex. göras genom att använda katjonbytt lakvatten, där medverkan av interfererande metaller minimeras.

En angelägen fråga är att ta reda på hur lakningen av Cu ser ut långsiktigt från bottenaskor. Vi anser att standardiserade lakteter är olämpliga för detta ändamål eftersom de är kortsiktiga och inte får med vittringskomponenten, som i praktiken är en viktig tillförselterm av lösligt Cu på lång sikt. Dessutom bör man ta hänsyn till eventuellt inflödande DOC från omgivningen, som i sig kan bidra till en högre långsiktig lakning av koppar.

8 Litteraturreferenser

- [1] Lind, B., Larsson, L., Gustafsson, J.P., Gustafsson, D., Ohlsson, S.Å., Norrman, J., Arvidsson, O. & Arm, M., "Energiaska som vägbyggnadsmaterial – utlakning och miljöbelastning från provväg." SGI Varia 557, SGI, Linköping, 2005.
- [2] Åberg, A., Kumpiene, J. & Ecke, H., "Evaluation and prediction of emissions from a road built with bottom ash from municipal solid waste incineration (MSWI)" *Science of the Total Environment*, 2006, under tryckning.
- [3] Svensson, M., Sjöblom, R., Herrmann, I. & Ecke, H., "Selektiv mobilisering av kritiska element från energiaskor". Q4-140, Värmeforsk Service AB, Stockholm, 2005.
- [4] Lithner, G. & Holm, K., "Nya metaller och föroreningar i svensk miljö". Rapport 5306, Naturvårdsverket, Stockholm, 2003.
- [5] Gustafsson, J.P., Elert, M., Jarvis, N.J., Norrström, A.C., Berggren Kleja, D., Linde, M. & Bhattacharya, P., "Metallers mobilitet i mark". Naturvårdsverket, Stockholm, under tryckning, 2006.
- [6] Janssen, C.R., Heijerick, D.G., de Schamphelaere, K.A.C. & Allen, H.E., "Environmental risk assessment for metals. Tools for incorporating bioavailability." *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, **133**:207-218, 2003.
- [7] van der Sloot, H.A., Seignette, P., Comans, R.N.J., van Zomeren, A., Dijkstra, J.J., Meeussen, H., Kosson, D.S. & Hjelmar, O., "Evaluation of environmental aspects of alternative materials using an integrated approach assisted by a database/expert system." *Proceedings of the Conference "Advances in Waste Management and Recycling"*, Dundee, 2003.
- [8] Tipping, E., "WHAM – a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete-site electrostatic model of ion binding by humic substances." *Computers and Geosciences*, **20**:973-1023, 1994.
- [9] Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H. & Tipping, E., "Generic NICA-Donnan parameters for metal-ion binding by humic substances." *Environmental Science and Technology*, **37**:958-971, 2003.
- [10] Gustafsson, J.P. , "Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model." *Journal of Colloid and Interface Science*, **52**:655-665, 2001.
- [11] Johansson, I., "Characterisation of organic materials from incineration residues." Doktorsavhandling, Örebro Universitet, 2003.
- [12] Meima, J.A., van Zomeren, A. & Comans, R.N.J., "Complexation of Cu with dissolved organic carbon in municipal solid waste incinerator bottom ash leachates". *Environmental Science and Technology*, **33**:1424-1429, 1999.
- [13] van Zomeren, A. & Comans, R.N.J. , "Contribution of natural organic matter to copper leaching from municipal solid waste incinerator bottom ash". *Environmental Science and Technology*, **38**:3927-3932.

- [14] Leenheer, J.A., "Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters." *Environmental Science and Technology*, **15**:578-587.
- [15] Olsson, S., van Schaik, J.W.J., Gustafsson, J.P., Berggren Kleja, D. & van Hees, P.A.W., "Copper(II) binding to dissolved organic matter fractions in leachates from municipal solid waste incinerator bottom ash and soil." Manuskript under granskning, 2006.
- [16] Lu, Y. & Allen, H.E., "Characterization of copper complexation with dissolved organic matter (DOM) – link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg." *Water Research*, **36**:5083-5101, 2002.
- [17] Sarathy, V. & Allen, H.E., "Copper complexation by dissolved organic matter from surface water and wastewater effluent." *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **61**:337-344, 2005.
- [18] Avdeef, A., Zabronsky, J. & Stuting, H.H., "Calibration of copper ion selective electrode response to pCu 19." *Analytical Chemistry*, **55**:298-304, 1983.
- [19] Tipping, E., "Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances." *Aquatic Geochemistry*, **4**:3-47, 1998.
- [20] Gustafsson, J.P. & Berggren Kleja, D., "Modeling salt-dependent proton binding by organic soils with the NICA-Donnan and Stockholm Humic models." *Environmental Science and Technology*, **39**:5372-5377, 2005.
- [21] Gustafsson, J.P. & van Schaik, J.W.J., "Cation binding in a mor layer: batch experiments and modelling." *European Journal of Soil Science*, **54**:295-310, 2003.
- [22] RVF, "Kvalitetssäkring av slaggrus från förbränning av avfall." Rapport 02:10, Svenska Renhållningsverksföreningen, Malmö, 2002.
- [23] Westall, J.C., Morel, F.M.M. & Hume, D.N., "Chloride interference in cupric ion selective electrode measurements." *Analytical Chemistry*, **51**:1792-1798, 1979.
- [24] U.S. Environmental Protection Agency, "2003 Draft update of ambient water quality criteria for copper". U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., 2003.
- [25] Bendz, D., Wik, O., Elert, M. & Håkansson, K., "Miljöriktlinjer för askanvändning i anläggningsbyggande – etapp 2". Q4-238, Värmeforsk Service AB, Stockholm, 2006.
- [26] Bertling, S., "Corrosion-induced metal runoff from external constructions and its environmental interaction. A combined field and laboratory investigation of Zn, Cu, Cr and Ni for risk assessment". Doktorsavhandling, KTH, Stockholm, 2005.
- [27] di Toro, D.M., Allen, H.E., Bergman, H.L., Meyer, J.S., Paquin, P.R. & Santore, R.C., "Biotic ligand model for the acute toxicity of metals. 1. Technical basis." *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20**:2383-2396, 2001.
- [28] de Schampelaere, K.A.C., Heijerick, D.G. & Janssen, C.R., "Refinement and field validation of a biotic ligand model predicting acute copper toxicity to *Daphnia Magna*." *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, **133**:243-258, 2002.

-
- [29] Karlfeldt, K., "Characterisation and speciation of metals in ash". Licentiatavhandling. Institutionen för kemi- och bioteknik, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, 2006.
- [30] Lind, S. & Nordh, M., "Ammonium removal from landfill leachate by use of ashes". TRITA-LWR Master Thesis, LWR-EX-04-18, KTH, Stockholm, 2004.
- [31] Milne, C.J., Kinniburgh, D.G. & Tipping, E., "Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances". *Environmental Science and Technology*, **35**:2049-2059, 2001.
- [32] Karlfeldt, K. & Steenari, B.-M., "Characterisation of cyclone ashes from MSW incineration with focus on water soluble compounds". Manuskript under granskning, 2006.
- [33] Bjurström, H. & Steenari, B.-M., "Våt rening av askor, metodöversikt". Q4-129, Värmeforsk Service AB, Stockholm, 2003.
- [34] Olsson, S., Kärrman, E. & Gustafsson, J.P., "Environmental systems analysis of the use of bottom ash from incineration of municipal waste for road construction." *Resources, Conservation and Recycling*, under tryckning, 2006.

Bilagor

Bilaga A. Generiska parametrar för organiska komplexmodeller

A.1 Stockholm Humic Model

Här nedan listas parametrar för syra-basegenskaper för fulvosyra (Tabell A.1) samt stökiometri och konstanter som använts för de metallkomplexbildningsreaktioner som är av intresse för studien (Tabell A.2). Dessa överensstämmer i huvudsak med de konstanter som använts av Gustafsson & van Schaik [21], men vissa ändringar har gjorts som återspeglar att fler data har tagits in i medelvärdesberäkningen.

Tabell A1. Generiska parametervärden för syrabasegenskaper i SHM

Table A1. Generic parameter values for proton binding in SHM

Parameter	Löst fulvosyra
n_A ; antal dissocierande karboxylgrupper (mol kg ⁻¹)	5,4
n_B ; antal dissocierande fenolgrupper (mol kg ⁻¹) (= 30 % av n_A)	1,62
log K_A ; centralvärdet av log K för typ A-grupper (se ekvation 2.2)	-3,51
log K_B ; centralvärdet av log K för typ B-grupper (se ekvation 2.3)	-8,81
ΔpK_A ; styr fördelningen av log K för typ A-grupper (se ekvation 2.2)	3,48
ΔpK_B ; styr fördelningen av log K för typ B-grupper (se ekvation 2.3)	2,49
g_f ; definierar andelen som är att betrakta som gel	0,72

Tabell A2. Reaktionen och generiska konstanter för metallkomplex i SHM

Table A2. Reactions and generic constants for metal complexation in SHM

Species ^a	P_o^b	P_d^b	ROH	H ⁺	M^{n+}	log K	ΔLK_2
RO ⁻	-1	0	1	-1	-	K_1	0
(RO) ₂ Al ⁺	-0,2	1,2	2	-2	1	-4,2	1
(RO) ₂ AlOH	-0,2	0,2	2	-3	1	-9,3	1
ROCa ⁺	-0,5	1,5	1	-1	1	-2,5	0,3
(RO) ₂ Ca	-0,75	0,75	2	-2	1	-11,3	0,3
ROMg ⁺	-0,5	1,5	1	-1	1	-2,55	0,3
ROCu ⁺	0,5	0,5	1	-1	1	-0,8	1,4
(RO) ₂ Cu	-0,5	0,5	2	-2	1	-5,8	1,4
(RO) ₂ CuOH	-0,5	-0,5	2	-3	1	-13,4	1,4
-							

^aVattenmolekyler är ej inkluderade i tabellen

${}^bP_o = \exp(-F\Psi_o/RT)$, $P_b = \exp(-F\Psi_b/RT)$, och $P_d = \exp(-F\Psi_d/RT)$, där F är Faraday's konstant, Ψ_o , Ψ_b och Ψ_d är elektrostatiska potentialer i o -, b - och d -planen, R är den allmänna gaskonstanten och T är den absoluta temperaturen. För löst fulvosyra multipliceras dessa värden med geländelsparametern g_f .

A.2 NICA-Donnan-modellen

Här är de generiska parametererna för syrabasegenskaper (Tabell A.3) samt för metallkomplex (Tabell A.4). Konstanterna är hämtade direkt ur sammanställningar av Milne m.fl. [9],[31].

Tabell A3. Generiska parametervärden för syrabasegenskaper i NICA-Donnan

Table A3. Generic parameter values for proton binding in NICA-Donnan

Parameter	Löst fulvosyra
$Q_{\max,H}$; antal dissocierande karboxylgrupper (mol kg ⁻¹)	5,88
$\log \tilde{K}_1$; komplexbildningskonstant för H ⁺ för karboxylgrupper	2,34
n_1 ; icke-idealitetsparameter för H ⁺ för karboxylgrupper	0,66
p_1 ; generell icke-idealitetsparameter för karboxylgrupper	0,59
$Q_{\max,H}$; antal dissocierande fenolgrupper (mol kg ⁻¹)	1,86
$\log \tilde{K}_2$; komplexbildningskonstant för H ⁺ för fenolgrupper	8,60
n_2 ; icke-idealitetsparameter för H ⁺ för fenolgrupper	0,76
p_2 ; generell icke-idealitetsparameter för fenolgrupper	0,70

Tabell A4. Generiska konstanter för metallkomplex i NICA-Donnan

Table A4. Generic constants for metal complexation in NICA-Donnan

Metall	Fulvosyra			
	$\log \tilde{K}_1$	n_1	$\log \tilde{K}_2$	n_2
Ca ²⁺	-2,13	0,85	-3,0	0,80
Mg ²⁺	-2,1	0,77	-2,4	0,59
Cu ²⁺	0,26	0,53	8,26	0,36
Al ³⁺	-4,11	0,42	12,16	0,31

Bilaga B. Konstanter för upptagsmodell för biotisk ligand hos *Daphnia Magna*

Tabell B1. Konstanter (från [28])

Table B1. Constants (from [28])

Konstant	Värde
$\log K_{\text{CaBL}}$	3,47
$\log K_{\text{MgBL}}$	3,58
$\log K_{\text{NaBL}}$	3,19
$\log K_{\text{HBL}}$	5,40
$\log K_{\text{CuBL}}$	8,02
$\log K_{\text{CuOHBL}}$	7,32
$\log K_{\text{CuCO}_3}$	7,01
$f_{\text{CuBL}}(50 \%)$	0,39

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem.

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED
STATENS ENERGIMYNDIGHET

VÄRMEFORSK SERVICE AB
101 53 Stockholm
Tel 08-677 25 80
Fax 08-677 25 35
www.varmeforsk.se

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35