

UTVÄRDERING AV FILTERMATERIAL FÖR ATT AVLÄGSNA LÖSTA ORGANISKA FÖRORENINGAR I DAGVATTEN

EVALUATION OF FILTER MATERIALS FOR THE REMOVAL OF ORGANIC CONTAMINANTS IN STORMWATER



Karin Björklund¹ och Loretta Y. Li²

¹Vatten Miljö Teknik, Arkitektur och samhällsbyggnadsteknik, Chalmers tekniska högskola, Sven Hultins Gata 6, 412 96 Göteborg, karin.bjorklund@chalmers.se

²Department of Civil Engineering, 2002 - 6250 Applied Science Lane, Vancouver, BC, Canada V6T 1Z4, lli@civil.ubc.ca

Sammanfattning

Dagvatten är i många fall förorenat av organiska miljögifter såsom polycykliska aromatiska kolväten (PAH), ftalater och alkylfenoler, som härstammar från trafik och byggnadsmaterial. Filter med adsorberande material har potential att rena bort lösta, kolloidala och partikelbundna organiska föroreningar från dagvatten. Syftet med detta forskningsprojekt är att undersöka hur effektivt olika filtermaterial kan avlägsna lösta organiska föroreningar från dagvatten. 11 olika material undersöktes i bägarförsök med syntetiskt dagvatten: PAH, ftalater och alkylfenoler i koncentrationer från 10 till 300 µg/l samt löst organiskt material blandades med materialen under 10 min till 24 h varefter kvarvarande halter föroreningar i vattenfasen analyserades. Materialen chitosan, cellulosa, zeolit, perlit och vermikulit uppvisade begränsad adsorption av de undersökta föroreningarna. Tallbark och plastfibrer kunde dock avlägsna minst 70 % av de flesta föroreningar. Obehandlad och behandlad tallbark från olika tillverkare uppvisade liknande adsorptionsförmåga; det är därför inte avgörande vilken tallbarksprodukt som används. En stor andel av föroreningarna adsorberades inom 10 min kontakt med bark. Fortsatta studier bör fokusera på den praktiska tillämpningen av materialen och optimering av filteranläggningar, så att materialens adsorptionsförmåga utnyttjas till dess fulla potential.

Abstract

Stormwater is frequently contaminated with organic pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), phthalates and alkylphenols emitted from traffic and building materials. Filters with adsorbing materials have the potential to remove dissolved, colloidal and particulate organic pollutants from stormwater. The aim of this research project is to investigate how effectively filter materials remove dissolved organic pollutants from stormwater. 11 materials were investigated in batch tests with synthetic stormwater: PAHs, phthalates and alkylphenols in concentrations ranging from 10 to 300 µg/L and dissolved organic matter were mixed with the materials for 10 min to 24 h, after which residual concentrations of compounds in the aqueous phase were analyzed. The materials chitosan, cellulose, zeolite, perlite and vermiculite exhibited limited adsorption of the investigated pollutants. However, pine bark and plastic fibers could remove most contaminants by $\geq 70\%$. Untreated and treated pine bark from different manufacturers showed similar adsorption capacity; it is therefore not critical which pine bark product is used. A large proportion of the contaminants were adsorbed within 10 min of contact with the barks. Continued studies should focus on the practical application of the materials and optimization of filter facilities.

Keywords: Alkylphenols, alternative materials, PAH, phthalates, sorption studies, stormwater quality, stormwater management

Introduktion

Det senaste decenniets forskning har visat att organiska föroreningar, till exempel polycykliska aromatiska kolväten (PAH), polyklorerade bifenylter (PCB), ftalater och alkylfenoler, är allmänt förekommande i dagvatten (Björklund m.fl., 2009, Björklund m.fl., 2011, Zgheib m.fl., 2012, Gasperi m.fl., 2014). Rapporteringen av dessa ämnen i dagvatten visar också att det inte är ovanligt att de förekommer i halter som överstiger satta internationella, nationella och lokala miljö kvalitetsnormer. Många organiska föreningar är svårnedbrytbara i miljön, de kan bioackumuleras och många ämnen uppvisar även negativa effekter på människors och djurs hälsa, såsom cancerogenitet, hormonella störningar och mutagena effekter (Neilson, 1998, Smital, 2008). PAH är så kallade ”legacy pollutants” som studerats, och detekterats, i en uppsjö av dagvattenstudier. Deras allmänna förekomst i miljön beror på de många källor som finns i vårt samhälle, nämligen petroleumprodukter och ofullständig förbränning av organiskt material. Till de föroreningar som inte studerats lika mycket eller lika länge, så kallade ”emerging contaminants”, hör bl.a. alkylfenoler och ftalater, som främst emitteras från byggnadsmaterial och fordon (Björklund, 2010, Markiewicz m.fl., 2017a). Dessa ämnen är dock bara en bråkdel av de organiska föroreningar som kan förväntas förekomma i urbana dagvatten. I en screening av organiska ämnen som emitteras med fordon och andra trafikrelaterade källor, kunde över 1100 ämnen identifieras (Markiewicz m.fl., 2017a).

För att nå uppsatta vattenkvalitetsmål, anses rening av dagvatten vara en viktig pusselbit och intresset för att utveckla effektiva metoder för dagvattenrening ökar årligen. Många organiska föreningar som detekteras i dagvatten är hydrofoba; teoretiskt sett bör dessa ämnen binda till partiklar och organiskt material i vatten och på så sätt relativt lätt renas bort genom sedimentation eller filtrering. Studier har dock visat att alkylfenoler, ftalater och PAH inte avlägsnas fullständigt genom filtrering (<0,7 µm) av dagvatten och att en stor del av dessa ämnen förekommer i löst form eller är bundna till kolloider (Kalmykova m.fl., 2013, Nielsen m.fl.,

2015, Becouze-Lareure m.fl., 2019). Kolloider, ofta definierade som <1 µm, sedimenterar inte och kan agera bärare av föroreningar och därmed underlätta transport av dessa molekyler genom konventionella reningsmetoder för dagvatten, såsom sedimentationsdammar och filter (Massoudieh och Ginn, 2008, Kalmykova m.fl., 2014). Dessa studier tyder på att behandlingsmetoder för dagvatten måste angripa partiklar, kolloider och lösta ämnen för att effektivt rena bort föroreningar.

Filtrering genom ett adsorberande material är en av de mest lovande teknikerna för att rena bort partikulära, kolloidalt bundna och föroreningar i löst fas i dagvatten, förutsatt att effektiva filter- och adsorptionsmaterial används. De studier som hittills publicerats inom adsorption av dagvattenföroreningar är i stort sett begränsade till metaller (Genç-Fuhrman m.fl., 2007, Monrabal-Martinez m.fl., 2017). Forskning kring billiga adsorptionsmaterial för att avlägsna organiska föroreningar i dagvatten är fortfarande i sin linda med endast ett fåtal publicerade studier.

Syftet med denna forskning är att bestämma adsorptionsförmågan för några utvalda adsorbenter, med avseende på lösta organiska föroreningar som ofta detekteras i dagvatten. I studien jämförs adsorptionsisotermer och -kinetik för 11 olika material genom bägarförsök i laboratorium. Studiens resultat kan användas som vägledning vid val av effektiva adsorptionsmaterial för rening av förorenat dagvatten i exempelvis brunnsfilter, svackdiken och biofilter. Denna artikel är en sammanställning av data från tidigare publicerade studier (Björklund och Li, 2015, 2017a).

Material och metod

Urval av föroreningar

Urvalet av organiska föroreningar som ingår i studien har baserats på dokumenterad förekomst i dagvatten, toxiska effekter på vattenlevande organismer och internationella prioriteringslistor, såsom det Europeiska Vattendirektivet. De utvalda föreningarna täcker in ett brett spektrum av fysikaliska-kemiska egenskaper (Tabell 1).

Tabell 1. Undersökta organiska föreningar, deras fysikaliska-kemiska egenskaper samt kemiska struktur.

Förening (förkortning)	CAS-nummer	Molekylvikt [g/mol]	Vatten-löslighet ^a [mg/l]	log K _{ow} ^a	Struktur
Polycykliska aromatiska kolväten					
Fluoren (FL)	86-73-7	166	1,8	4,2	
Antracen (ANT)	120-12-7	178	1,3	4,5	
Pyren (PYR)	129-00-0	202	7,7 × 10 ⁻²	4,9	
Alkylfenoler					
4-tert-oktylfenol	140-66-9	206	19	4,1	
4-nonylfenol (isomerblandning)	84852-15-3	220	5,4	4,5	
Ftalater					
Di-n-butyl ftalat (DBP)	84-74-2	278	9,9	4,3	
Di(2-etylhexyl) ftalat (DEHP)	117-81-7	391	2,5 × 10 ⁻³	7,7	

^a (Cousins och Palm, 2003, Mackay m.fl., 2006)

Undersökta material

För rening av dagvatten, bör adsorptions- och filtermaterialen helst vara billigt, lättillgängligt och finnas i rikliga mängder; vara lätt att underhålla; samt bibehålla sin hydrauliska konduktivitet över en längre tid, utan igensättning och utan att materialet packas ihop. Dessutom bör filtermaterialet inte ge upphov till stora mängder avfall och bör antingen återvinnas (t.ex. komposteras, för-

brännas) eller regenereras och användas på nytt. Restprodukter och avfall är intressanta att använda för dagvattenrening ur ett hållbarhets- och kostnadsperspektiv. I denna studie har restprodukter från skaldjur, pappers- och massaindustrin samt trä- och plastindustrin undersökts (Tabell 2). Mineralerna zeolit, perlit och vermikulit är effektiva för att adsorbära lösta metaller i vatten (Malandrino m.fl., 2006, Al-Anbari m.fl., 2008) och är dess-

Tabell 2. De undersökta materialens ursprung och karaktär.

Material	Ursprung	Tillhandahållet av	Karaktär
Chitosan (även kitosan på svenska)	En deacylerad form av kitin, en polysackarid som återfinns i exoskelettet hos kräftdjur	BioLog, Tyskland	Flingor, ca. 2-5 mm i diameter
Chitosan-besprutad tallbark (Zugol)	Se chitosan	BioLog, Tyskland	Finfördelade flingor och fibrer; siktrat till 0,6-2 mm
Ecobark – icke-modifierad tallbark	Restprodukt från träindustrin	Nyman Consulting AB Sweden	Finfördelade flingor och fibrer; siktrat till 0,6-2 mm
Värmebehandlad tallbark	Restprodukt från träindustrin	Rent Dagvatten, ej längre i produktion	Finfördelade flingor och fibrer; siktrat till 0,6-2 mm
Zugol – icke-modifierad tallbark	Restprodukt från träindustrin	Zugol AB Svensk Barkindustri	Finfördelade flingor och fibrer: 85-90 % tallbark, 10-15 % träfiber (tall); siktrat till 0,6-2 mm
Ecoprool Blå – PTFE-behandlat sågspån	Restprodukt från träindustrin	Ecobark Sweden AB	Sågspån: 60-100 % trämjöl, 0-1 % polytetrafluoreten (PTFE); siktrat till 0,6-2 mm
Cellulosa	Restprodukt från pappersmassa-industrin	Rent Dagvatten	Porösa pellets
Cut FIBROIL – plastfiber	Restprodukt från plastindustrin/ plastavfall	Rent Dagvatten	Sytrådstunna fibrer, 5-15 cm långa: 55 % polypropylene (PP), 35 % polyetylen (PE), 10 % kalcit
Zeolit	Mineral	Bear River Zeolite, USA	Krossat; siktrat till 0,6-2 mm
Perlit	Mineral	Perlite Canada Inc., Kanada	Värmeexpanderad; siktrat till 0,6-2 mm
Vermikulit	Mineral	Perlite Canada Inc., Kanada	Värmeexpanderad; siktrat till 0,6-2 mm

utom tillgängliga över hela världen, kostnadseffektiva och mekaniskt stabila. Alla utvalda material är kommersiellt tillgängliga och har, enligt tillgänglig information från tillverkare (se respektive material, Tabell 2), tidigare använts för adsorption av metaller, oljor, syror eller lösningsmedel.

För att förbättra reproducerbarheten av experimenten, vätsiktades mineraler, bark och sågspån med kranvatten till önskad partikelstorlek (0,6–2 mm) och torkades vid 105°C innan analys av fysikaliska-kemiska parametrar samt bägarförsök. Bark och sågspån är hydrofoba material som motstår att vattenmättas >2 h vid blötläggning. Cellulosa expanderar kraftigt i vatten och chitosan kan bli gelatinöst i vissa vattenlösningar. Därför tvättades varken chitosan, chitosan-besprutad bark eller

cellulosa innan bägarförsök. Plastmaterialet består av mycket tunna fibrer som är upp till 15 cm långa och kan vattenmättas.

Adsorptionsstudier

Syntetiskt dagvatten

I adsorptionsexperimenten användes syntetiskt dagvatten som spikats med en blandning av de utvalda organiska föreningarna (Tabell 1) samt löst organiskt material. De experimentella förhållandena har valts för att efterlikna naturliga förhållanden där föroreningar samexisterar och där löst organiskt material kan påverka lösligheten och därmed adsorptionen av de organiska föroreningarna. Teknisk standard av humussyra användes som ett

surrogat för löst organiskt material i vatten (se detaljer i Björklund och Li, 2005). I bägarförsöken spädades humuslösningen till ca 20 mg DOC/l, vilket är typiskt för dagvatten. Den spädda humuslösningen spikades sedan med en blandning av de sju organiska föreningarna.

Bägarförsök – adsorptionsisotermer och -kinetik

Adsorptionförmågan hos de utvalda materialen utvärderades i bägarförsök, vilket är en lämplig metod för att jämföra adsorbenterna under samma villkor. I bägarförsöken spikades syntetiskt dagvatten med en blandning av alla sju organiska föreningar (Tabell 1): fem olika initialkoncentrationer (10, 50, 100, 200, 300 µg/l) testades. Halten löst organiskt material var dock densamma i alla försök (20 mg DOC/l). 1,0 g av varje material (0,10 g cellulosa på grund av dess expansion i vatten) tillsattes därefter lösningen och proven skakades vid rumstemperatur (20 ± 2°C) under 24 timmar. Därefter centrifugerades proverna vid 2000 rpm under 10 min och prover med bark filtrerades genom ett nät av rostfritt stål (mesh #100) p.g.a. att materialet flyter. De organiska föreningar som fanns kvar i vattenfasen efter försöken vätskeextraherades med diklormetan. Identifikation och kvantifiering av de organiska ämnena utfördes med en 6890 HP/Agilent gaskromatograf. En detaljerad beskrivning av GC-MS-metoden samt de kemikalier som använts finns i Björklund och Li (2015). Kvarvarande halter organiska föreningar i vattenfasen användes för att beräkna retentionen och adsorptionskapaciteten.

För att studera adsorptionskinetiken, spikades lösningarna med endast en initialkoncentration av de organiska föreningarna (100 µg/l av varje organisk förening, 20 mg DOC/l), därefter tillsattes 1,0 g material och proven skakades i 10, 20, 30, 60 och 120 min. Därefter behandlades proverna enligt beskrivning ovan.

För varje uppsättning prover utvärderades även blankprov (ultrarent vatten) och spikat prov (utan adsorbent) för att avgöra eventuell kontamination av prover och förlust av analyter under provhantering. Alla prover framställdes i duplikat. Dessutom undersöktes urlakningen av löst organiskt material

och de sju studerade organiska föreningarna från oavvänt material genom att blanda materialet med ultrarent vatten under 24 h, därefter analyserades vattenfasen med avseende på DOC och organiska föreningar.

Analys av adsorptionsdata

Koncentrationen organiska föreningar som finns kvar i lösning efter adsorption används för att beräkna den procentuella retentionen (R,%):

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

där C_0 (µg/l) är initialkoncentrationen organiska föreningarna i provlösningen; C_e (µg/l) är resterande koncentration av ämnen i lösning vid adsorptionsjämvikt, vilket antas vara nådd efter 24 h kontakt med adsorbent. I kinetikförsöken byts C_0 ut mot C_e , där t indikerar kontakttid mellan lösning och material.

Adsorptionskapaciteten vid jämvikt, q_e (µg/g), beräknas med följande ekvation:

$$q_e = V \times \frac{C_0 - C_e}{m}$$

där C_0 och C_e är initial- respektive jämviktskoncentrationer (µg/l); V är provvolymen (l) och m är adsorbentens massa (g).

Resultat och diskussion

Materialens egenskaper

Ingen av de sju studerade organiska föreningarna urlakades i detekterbara halter från någon av adsorbenterna. Undantaget var chitosan, som uppvisade betydande kontamination av DBP (omkring 50 µg/l). Denna kontamination kunde inte påvisas för chitosan-besprutad bark.

Alla träbaserade material (bark, sågspån, cellulosa) uppvisade ytarea ≤ 1,4 m²/g (Tabell 3). Tyvärr var det inte möjligt att mäta ytarea för chitosan och chitosan-besprutad bark p.g.a. instrumentfel. Rapporterad ytarea för chitosan ligger dock inom samma härad som cellulosa och bark (Vakili m.fl., 2014). Jämförelsevis är ytarean hos adsorbenter med mycket hög kapacitet, såsom aktivt kol, i in-

Tabell 3. Undersökta adsorbenters fysikaliska-kemiska egenskaper.

Material	Ytarea (m ² /g)	Organisk halt (%)	pH	Konduktivitet (µS/cm)	Urlakning DOC (mg/l)
Chitosan	Ej analyserat	99,4	8,0	72	11
Chitosan-bark	Ej analyserat	98,7	3,9	50	190
Ecobark	1,4	98,5	3,9	37	95
Värmebehandlad tallbark	< d.l.	98,7	4,0	46	290
Zugol	0,56	98,3	3,5	22	250
Ecoprool Blå	1,4	97,1	4,5	54	120
Cellulosa	1,0	87,4	8,1	130	20
Cut FIBROIL	< d.l.	90,7	9,3	22	2,0
Zeolit	34	1,70	6,6	4,1	3,9
Perlit	1,2	0,25	4,4	6,6	2,3
Vermikulit	8,6	0,35	5,7	9,0	3,6

tervallen 200–1200 m²/g (Ioannidou och Zabaniotou, 2007). Stor area leder till fler möjligheter för aktiva ställen på materialets yta som föroreningarna kan binda till. Den stora ytarean är en avgörande orsak till att aktivt kol har en överlägsen förmåga att binda många organiska föreningar.

Mätningar av löst organiskt material (DOC) visade att barkmaterialen urlakade mellan 95 (Ecobark) och 300 (värmebehandlad bark) mg/l (Tabell 3), vilket är högre än halter som vanligtvis uppmäts i naturligt dagvatten (10–30 mg/l). Från de träbaserade materialen lakas DOC i form av t.ex. fenoler, ligning och humus- och fulvosyror, vilket även hjälper till att sänka pH till 3,5–4,0 (Genç-Fuhrman m.fl., 2007). Urlakningen av DOC från bark antas ha en negativ effekt på adsorption av metaller, på grund av den möjliga transporten av metaller med organiska syror från barken. Däremot har Kalmykova m.fl. (2010) visat att urlakning av DOC från torv avtar inom kort och kolloidal transport av föroreningar med urlakat DOC från materialet är begränsad.

Adsorption till chitosan, cellulosa, zeolit, perlit och vermikulit

Bägarförsöken visade endast 10–30 % retention av de organiska föreningarna (med några undantag) vid kontakt med chitosan, cellulosa samt mineralerna zeolit, perlit och vermikulit (Figur 1). Det

ska påpekas att denna procentsats inte skiljer sig signifikant från analytförluster under extraktion och analys (10–35 % beroende på förening) och därför kan man inte dra slutsatsen att retention verkligen skett.

Tidigare studier har visat att chitosan, trots att materialet inte är hydrofobt, faktiskt kan adsorbiera PAH och nonylfenol genom opolära van der Waal-bindningar (Crisafully m.fl., 2008, Lang m.fl., 2009). Mineral har tidigare mest använts för att avlägsna metaller i vatten eftersom de negativt laddade mineralytorna kan avlägsna metalljoner genom jonbyte (Malandrino m.fl., 2006, Al-Anbari m.fl., 2008). Cellulosans yta är negativt laddad, vilket är bättre för att binda joner än hydrofoba organiska föreningar (Wan Nghah och Hanafiah, 2008). Begränsad adsorption av hydrofoba organiska föreningar var därför förväntad för dessa material. Däremot kan zeolit- och vermikulytan modifieras för att blir attraktiv för hydrofoba föreningar: genom jonbyte binds kvartära ammoniumkationer med hydrofoba grupper (Froehner m.fl., 2009). På liknande sätt kan cellulosa genomgå modifiering, t.ex. genom så kallad kemisk ympning, för att öka attraktionskraften för organiska föreningar (Hokkanen m.fl., 2016). Dessa modifieringar skulle dock göra materialen dyrare och ha större påverkan på miljön än det ursprungliga materialet. På grund av den begränsade retentionen av organiska

föreningar uteslöts chitosan, cellulosa, zeolit, perlit och vermikulit från ytterligare studier.

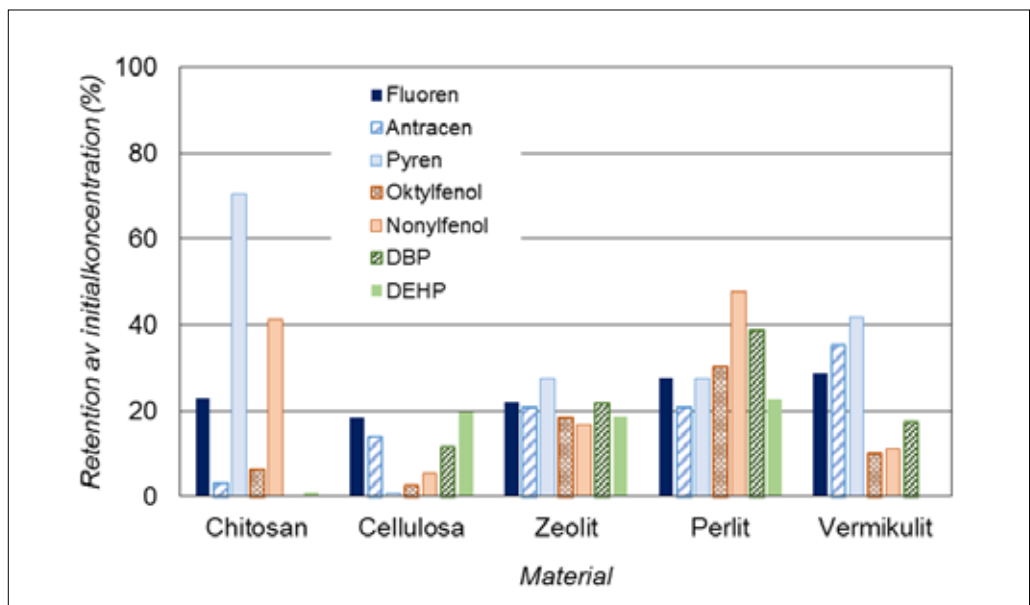
Adsorption till bark, sågspån och plastfibrer

Överlag avlägsnades över 70 % av den initiala koncentrationen av alla testade föreningar efter 24 h kontakt med Fibroil plastfibrer, Ecoprool Blå, värmebehandlad tallbark, Ecobark av tall, Zugol tallbark och chitosan-besprutad Zugol, med några undantag (Figur 2). Adsorptionsförmågan hos de olika barkmaterialen var mycket lika. Chitosan-besprutad Zugol uppvisar något lägre retention av alkylfenoler och ftalater än obehandlade Zugol, vilket kan bero på chitosans dåliga kapacitet att attrahera hydrofoba organiska föreningar (Figur 1).

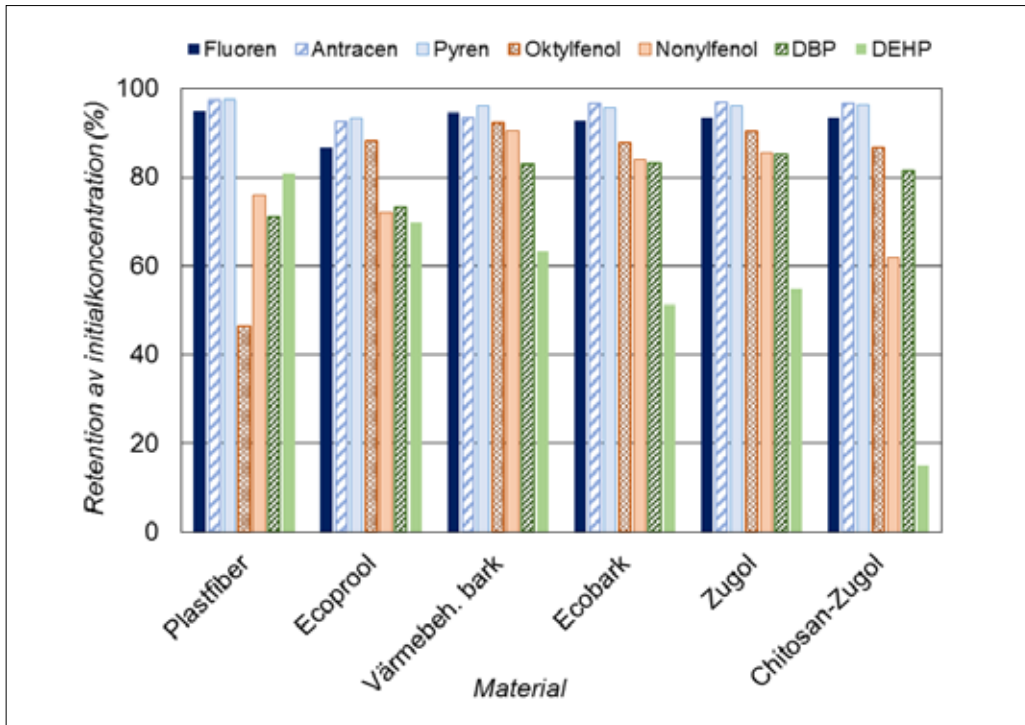
Av alla testade föreningar, var det de tre PAH:erna som avlägsnades till högsta grad: >87 % med Fibroil plastfibrer, värmebehandlad tallbark, Ecobark, Zugol och chitosan-besprutad Zugol. Överlag avlägsnades minst 80 % av DBP, nonylfenol och oktylfenol i kontakt med värmebehandlad tallbark, Ecobark och Zugol. Bland de organiska föreningarna, mättes sämst adsorptionskapacitet

för DEHP. Vattenlösligheten för DEHP är mycket låg (Tabell 1), och emulsionsbildningen kan eventuellt inträffa under provskakning. Resultaten för DEHP bör därför tolkas med försiktighet.

Figur 3 visar tydligt att de tre barkmaterialen (Zugol, Ecobark och värmebehandlad bark) har liknande adsorptionskapacitet för alla testade föreningar. Fibroil plastfibrer och Ecoprool Blå har något mer varierande adsorptionskapacitet beroende av förening, medan chitosan-besprutad Zugol överlag uppvisar sämre kapacitet än de andra barkmaterialen. Vid högsta spikade initialkoncentrationen (300 µg/l av vardera föreningen), uppvisade värmebehandlad bark högst adsorptionskapacitet (medelvärde 42,7 µg/g för alla föreningar), tätt följt av Zugol (41,0 µg/g), Ecoprool (40,8 µg/g) och Ecobark (40,7 µg/g). Överlag adsorberades de tre PAH:erna bäst av alla testade material, följt av alkylfenoler och ftalater. Adsorptionskapaciteten ökade linjärt med initialkoncentrationen, vilket tyder på att den maximala kapaciteten inte är nådd. Högre koncentrationer kunde dock inte testas p.g.a. föreningarnas låga vattenlöslighet (Tabell 1).



Figur 1. Retention (medelvärde för fem testade initialkoncentrationer 10-300 µg/l) av PAH, alkylfenoler och ftalater vid kontakt med chitosan, cellulosa, zeolite, perlit och vermikulit.



Figur 2. Retention (medelvärde för fem testade initialkoncentrationer 10–300 µg/l) av PAH, alkylfenoler och ftalater vid kontakt med Fibroil plastfibrer, Ecoprool Blå, värmebehandlad tallbark, Ecobark av tall, Zugol tallbark och chitosan-besprutad Zugol tallbark.

Boving och Neary (2007) presenterade liknande resultat när de använde fibrer av asp för att avlägsna PAH i en pilotanläggning i fält. Under studien varierade avlägsnandegraden av PAH mellan 19 och 36 %, och korrelerade med ämnens molekylvikt. Den högsta uppmätta adsorptionskapaciteten (initialkoncentration 50 µg/l) för fluoren, antracen och pyren var 12 µg/g. Ray m.fl. (2006) visade att kompostmaterial från lövträd är effektivt för att avlägsna PAHerna naftalen och fluoranten samt butylbensylftalat; retentionen motsvarade ≥ 77 % av initialkoncentrationen 50–400 µg/l och den högsta uppmätta adsorptionskapaciteten var ca 70 µg/g. Som jämförelse kan nämnas att adsorptionskapaciteten hos aktivt kol för PAH, ftalater och alkylfenoler ligger i området mg/g, d.v.s. ca 1000 gånger högre än för bark och andra träbaserade material (Björklund och Li, 2017b).

Adsorption är en tidsberoende process, för att utveckla effektiva filter är det därför viktigt att ut-

värdera den optimala kontakttiden mellan adsorbenten och det förorenade vattnet. Figur 4 visar att det mesta av föroreningarna adsorberas inom 10 min kontakt med de olika barkmaterialen samt Ecoprool sågspån. Det skedde fortfarande viss adsorption vid 120 min, men skillnaden i adsorptionskapacitet mellan 30 min och 24 h kontakttid var mindre än 10 % för alla material. Liknande adsorptionskinetik för organiska föroreningar har rapporterats för andra växtbaserade material, såsom sågspån, bambu, tallbarr och torv (Zhou m.fl., 2012, Xi och Chen, 2014). Av praktiska skäl, gick det inte att testa kontakttider under 10 min i dessa försök. Kontakttid i fullskaliga filter kan dock vara mycket kortare än 10 min.

Tillämpning av adsorptionsresultat

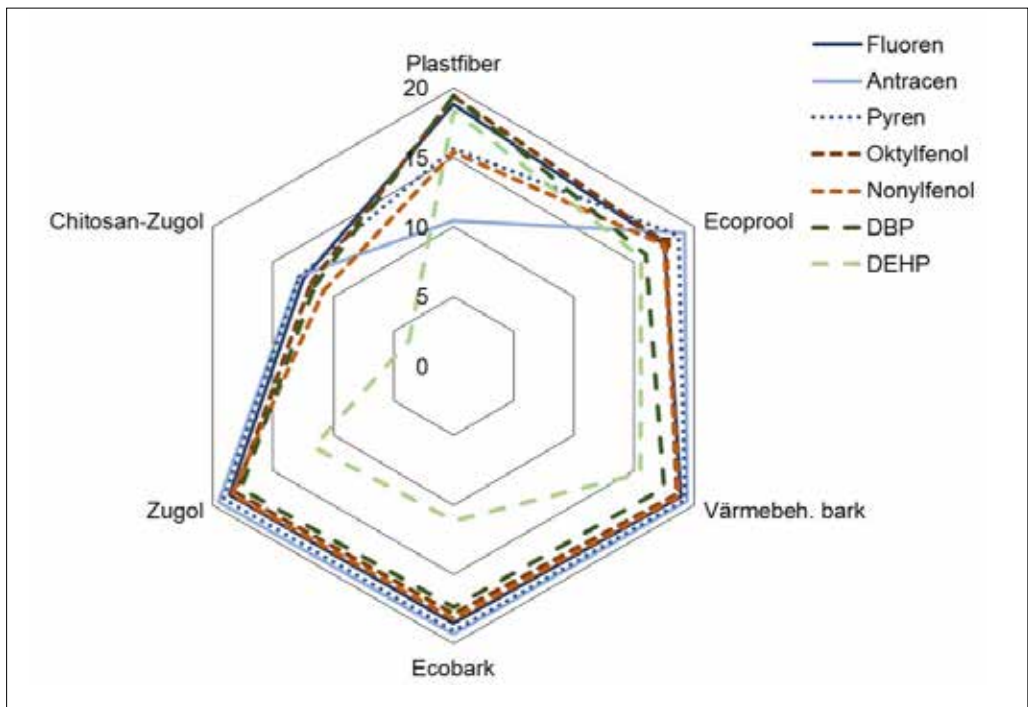
Resultaten från bägarförsöken ger en indikation på materialens förmåga att adsorbera hydrofoba organiska föroreningar som förekommer i dag-

vatten. För att bättre förstå materialens förmåga att rena bort föroreningar i mer realistiska miljöer, där kontakttiden är kortare än 10 min, och där organiska föroreningar förekommer tillsammans med metaller, partiklar, kolloider och andra föroreningar, bör materialen testas i större skala i fältundersökningar. Resultaten i denna studie har använts för att utforma en pilotanläggning där tre adsorptionsmaterial har undersökts i storskaliga kolonner (Markiewicz m.fl., 2017b). Med avseende på de positiva resultaten från bägarstudierna, valdes tallbark att ingå i pilotstudien. Tidigare studier har också visat att torv är effektivt för att avlägsna både organiska föroreningar och metaller från förorenade vatten (Kalmykova m.fl., 2010, Kalmykova m.fl., 2014). Dessutom undersöktes granulerat aktivt kol, eftersom det är ett material som används mycket i vattenreningssammanhang. Resultaten visar att alla material är effektiva för att avlägsna petroleumkolväten, men att anläggning-

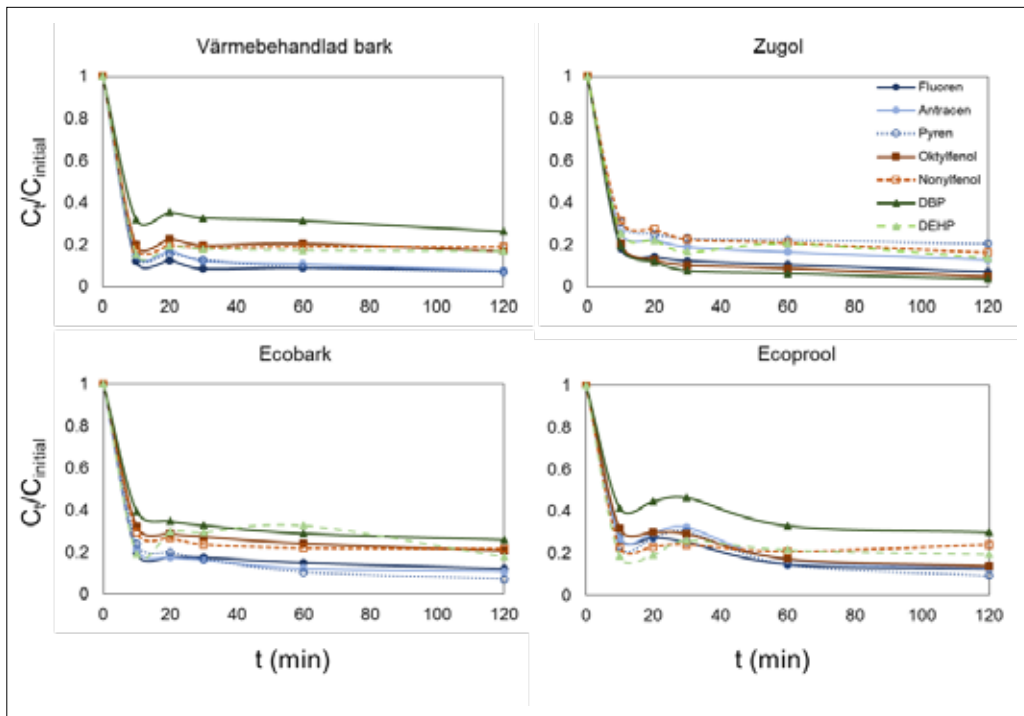
ens design måste förbättras för att försäkra god kontakt mellan förorenat vatten och adsorptionsmaterial, samtidigt som flödet genom filtren bibehålls, så att större volym vatten kan renas under kort tid (Markiewicz m.fl., 2019). Göteborg Stad har utvärderat tillämpning av filterkassetter, fyllda med adsorberade material, i rännstensbrunnar för att rena vägdagvatten. Slutsatsen var att filterkassetter är dyra och kräver tillsyn och underhåll, men är lätta att tillämpa i tätbebyggda områden samt åtgärda föroreningarna nära källan. Provtagning av dagvatten med och utan filter tyder på att filtren är effektiva för att reducera mängden föroreningar (DHI, 2016). Dessa studier tyder på att ytterligare arbete krävs för att utveckla effektiva adsorptionslösningar för förorenat dagvatten.

Slutsatser

Bägarförsök är effektiva för att jämföra den teoretiska adsorptionsförmågan hos material. Däremot



Figur 3. Adsorptionkapacitet, q_e ($\mu\text{g/g}$), för testade föroreningar. Plottad adsorptionskapacitet är medelvärde för fem testade initialkoncentrationer 10-300 $\mu\text{g/l}$.



Figur 4. Andel organiska föroreningar ($C_t/C_{initial}$) som adsorberats till värmebehandlad bark, Zugol tallbark, Ecobark och Ecopool som en funktion av tiden t .

bör materialen även undersökas i fältförsök där ytterligare faktorer, såsom varierande föroreningskoncentration i dagvatten, partikelhalt och vattenflöde, kan påverka materialets kapacitet.

Chitosan, cellulosa, zeolit, perlit och vermikulit uppvisade begränsad kapacitet att adsorbera hydrofoba organiska ämnen. Däremot har alla dessa material potential att avlägsna metaller i dagvatten.

Tallbark och plastfibrer kunde avlägsna minst 70 % av de flesta föroreningar (PAH, alkylfenoler, ftalater). Obehandlad och behandlad tallbark från olika tillverkare uppvisade liknande adsorptionsförmåga; det är därför inte avgörande vilken tallbarksprodukt som används.

Denna studie tyder på att obehandlade naturprodukter och restmaterial är effektiva för att avlägsna många hydrofoba organiska föroreningar från dagvatten. Det finns därför stor potential att utveckla adsorptionsfilter av billiga och hållbara material.

Fortsatta studier bör fokusera på den praktiska tillämpningen av materialen och optimering av filteranläggningar, så att materialens adsorptionsförmåga utnyttjas till dess fulla potential.

Författarnas tack

Ett stort tack riktas till laboratorieteknikerna Paula Parkinson och Timothy Ma vid Department of Civil Engineering, University of British Columbia, Kanada. Tack även till de studenter som hjälpt till med det laborativa arbetet: Bojun Lei, Kristina Sutherland, François St-Pierre, Mariana de Jesús Aguilar Mendoza och Pragthip Suppaoboonsuk. Karin Björklunds postdoc-vistelse i Kanada finansierades av Sverige-Amerika Stiftelsen, Carl Tryggers Stiftelse för Vetenskaplig Forskning och Forskningsrådet FORMAS. Anslag från Stiftelsen Lars Hiertas Minne, Åke och Greta Lissheds stiftelse och Sveriges Ingenjörers Miljöfonden hjälpte till att finansiera laborationskostnaderna.

Referenser

- Al-Anbari, R., K. Wootton, S. Durmanic, A. Deletic, T. Fletcher (2008) Evaluation of media for the adsorption of stormwater pollutants. 11th International Conference on Urban Drainage, August 31-September 5, 2008 Edinburgh, UK.
- Becouze-Lareure, C., A. Dembélé, M. Coquery, C. Cren-Olivé, J.L. Bertrand-Krajewski (2019) Assessment of 34 dissolved and particulate organic and metallic micropollutants discharged at the outlet of two contrasted urban catchments. *Science of The Total Environment*, 651, 1810-1818.
- Björklund, K. (2010) Substance Flow Analyses of Phthalates and Nonylphenols in Stormwater. *Water Science & Technology*, 62, 1154-1160.
- Björklund, K. och L. Li (2015) Evaluation of low-cost materials for sorption of hydrophobic organic pollutants in stormwater. *Journal of Environmental Management*, 159, 106-114.
- Björklund, K. och L. Li (2017a) Sorption of organic pollutants frequently detected in stormwater: evaluation of five potential sorbents. *Environmental Technology*, 1-11.
- Björklund, K. och L. Li (2017b) Adsorption of organic stormwater pollutants onto activated carbon from sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 197: 490-497.
- Björklund, K., A. Palm Cousins, A.-M. Strömvall and P.-A. Malmqvist (2009) Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors. *Science of the Total Environment*, 407, 4665-4672.
- Björklund, K., A.-M. Strömvall, P.-A. Malmqvist (2011) Screening of Organic Contaminants in Urban Snow. *Water Science & Technology*, 64, 206-13.
- Boving, T.B. och K. Neary (2007) Attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban stormwater runoff by wood filters. *Journal of Contaminant Hydrology*, 91, 43-57.
- Cousins, I.T. och A. Palm (2003) Physical-Chemical Properties and Estimated Environmental Fate of Brominated and Iodinated Organic Compounds. In: Anliker, R. (ed.) *The Handbook of Environmental Chemistry: Anthropogenic compounds*. Berlin: Springer.
- Crisafulli, R., M.A.L. Milhorne, R.M. Cavalcante, E.R. Silveira, D. De Keukeleire, R.F. Nascimento (2008) Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource Technology*, 99, 4515-4519.
- DHI (2016) Dagvatten utvärdering filter: Provtagning Dagvatten Göteborg. DHI på uppdrag av Kretslopp och vatten, Göteborgs Stad.
- Froehner, S., R. Martins, W. Furukawa, M. Errera (2009) Water Remediation by Adsorption of Phenol onto Hydrophobic Modified Clay. *Water, Air, & Soil Pollution*, 199, 107-113.
- Gasper, J., C. Sebastian, V. Ruban, M. Delamain, S. Percot, L. Wiest, C. Mirande, E. Caupos, D. Demare, M.D. Kessoo, M. Saad, J.J. Schwartz, P. Dubois, C. Fratta, H. Wolff, R. Moilleron, G. Chebbo, C. Cren, M. Millet, S. Barraud, M.C. Gromaire (2014). Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 5267-81.
- Genç-Fuhrman, H., P.S. Mikkelsen, A. Ledin (2007) Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research*, 41, 591-602.
- Hokkanen, S., A. Bhatnagar, M. Sillanpää (2016) A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 91, 156-173.
- Ioannidou, O. och A. Zabanidou (2007) Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1966-2005.
- Kalmykova, Y., K. Björklund, A.-M. Strömvall, L. Blom (2013) Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater. *Water Research*, 47, 1317-1328.
- Kalmykova, Y., N. Moona, A.-M. Strömvall, K. Björklund (2014) Sorption and Degradation of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Alkylphenols, Bisphenol A and Phthalates in Landfill Leachate Using Sand, Activated Carbon and Peat Filters. *Water Research*, 56, 246-257.
- Kalmykova, Y., S. Rauch, A.-M. Strömvall, G. Morrison, B. Stolpe, M. Hasselöv (2010) Colloid-Facilitated Metal Transport in Peat Filters. *Water Environment Research*, 82, 506-511.
- Lang, W., C. Dejma, S. Sirisansaneeakul, N. Sakairi (2009) Biosorption of nonylphenol on dead biomass of *Rhizopus arrhizus* encapsulated in chitosan beads. *Bioresource Technology*, 100, 5616-5623.
- Mackay, D., W.Y. Shiu, K.-C. Ma, S. C. Lee (2006) *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, Boca Raton (FL), USA, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Malandrino, M., O. Abollino, A. Giacomino, M. Aceto, E. Mentasti (2006) Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 537-546.
- Markiewicz, A., K. Björklund, E. Eriksson, Y. Kalmykova, A.-M. Strömvall, A. Siopi (2017a) Emissions of organic pollutants from traffic and roads: Priority pollutants selection and substance flow analysis. *Science of The Total Environment*, 580, 1162-1174.
- Markiewicz, A., K. Björklund, A.M. Strömvall (2017b) A pilot study of sorption filters to remove non-particulate organic pollutants in stormwater. 14th IWA/IAHR International Conference on Urban Drainage, 10-15 September, 2017 2017b Prague, Czech Republic.
- Markiewicz, A., K. Björklund, A.M. Strömvall (2019) A pilot study of sorption filters to remove non-particulate organic pollutants in stormwater (submitted).
- Massoudieh, A. and T. R. Ginn (2008). Modeling Colloid-Enhanced Contaminant Transport in Stormwater Infiltration Basin Best Management Practices *Vadose Zone Journal*, 7, 1261-1268.
- Monrabal-Martinez, C., A. Ilyas, T. Murhanna (2017) Pilot Scale Testing of Adsorbent Amended Filters under High Hydraulic Loads for Highway Runoff in Cold Climates. *Water*, 9, 230.
- Neilson, A.H. (ed.) (1998) PAHs and related compounds, Berlin - Heidelberg, Germany: Springer Verlag.

- Ray, A.B., A. Selvakumar, A.N. Tafuri (2006) Removal of selected pollutants from aqueous media by hardwood mulch. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 213-218.
- Nielsen, K., Y. Kalmykova, A.-M. Strömvall, A. Baun, E. Eriksson (2015) Particle phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in stormwater — Using humic acid and iron nano-sized colloids as test particles. *Science of The Total Environment*, 532: 103-111.
- Smital, T. (2008) Acute and Chronic Effects of Emerging Contaminants. In: Barceló, D. & Petrovic, M. (eds.) *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*. Berlin Heidelberg, Germany: Springer.
- Vakili, M., M. Rafatullah, B. Salamatinia, A.Z. Abdullah, M.H. Ibrahim, K.B. Tan, Z. Gholami, P. Amouzgar (2014) Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate Polymers*, 113, 115-130.
- Wan Ngah, W.S. och M.A.K.M. Hanafiah (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99, 3935-3948.
- Xi, Z. och B. Chen (2014) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by raw and modified plant residue materials as biosorbents. *Journal of Environmental Sciences*, 26, 737-748.
- Zgheib, S., R. Moilleron, G. Chebbo (2012) Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. *Water Research*, 46, 6683-6692.
- Zhou, Y., P. Lu, J. Lu (2012) Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 88, 502-508.