



rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Kompostering av förorenad sand

Mats Ek, Ann-Sofie Allard, Mikael Remberger, Marianne
Malmberg och Jenny Olsson

B 1329

Stockholm, Maj 1999

IVL

Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning Swedish Environmental Research Institute

Organisation/Organization Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning Adress/Address Box 21060 100 31 STOCKHOLM Telefonnr/Telephone 08-729 15 00	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary Projekttitel/Project title Förorenad mark – karakterisering, riskbedömning och val av åtgärdsteknik Anslagsgivare för projektet/Project sponsor Naturvårdsverket, Hydro Plast, RagnSells, Astra, NSR, Siab, VAFAB, Södra Skogsägarna, Västerås Energi och Vatten, AssiDomän, Volvo, Nynäs och Reci Industri AB (Delkollektivt)
Rapportförfattare, author Mats Ek, Ann-Sofie Allard, Mikael Remberger, Marianne Malmberg och Jenny Olsson	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Kompostering av förorenad sand	
Sammanfattning/Summary Till en ren och homogen sand sattes 3-metylbensoesyra, p-kresol, m-xylenol, karbazol och fluoranten, vardera till en halt kring 100 mg/kg fuktig sand. Föreningarna valdes för att de ofta förekommer i mark förorenad med kreosot och petroleumprodukter. Den förorenade sanden ympades med slam från ett kommunalt avloppsreningsverk och fördelades på 10 olika tunnor för komposteringsförsök. Fukthalt (33-59% av fältkapacitet), temperatur (25-35°C) och tillsats av extra substrat och närsalter varierades i ett faktorförsök. Prover togs ut från sanden under nedbrytningsförloppet, och utgående luft från tunnorna analyserades också. Som jämförelse behandlades samma förorenade sand i slurryform, med och utan en inhibitor för biologisk aktivitet. De mest svårslösliga föreningarna, karbazol och fluoranten, blev så ojämnt fördelade i sanden att det inte gick att säga något om deras eventuella nedbrytning. Av de övriga föreningarna avlägsnades i de flesta fall 60-100% under 16 veckors försök. Både hastigheten och sluthalten påverkades av fukthalt och temperatur, däremot hade extra tillsats av substrat och närsalter ingen inverkan. Fukthalt och temperatur påverkade förhållandet mellan avgång till luft och biologisk (kemisk) omvandling. De kemiska analyserna kompletterades med biologiska test med växter och maskar. Den hämmande effekten av den ursprungliga förorenade sanden och ett par behandlade prover var ungefär den som man kunde vänta sig från tidigare försök med rena substanser. I de fall den toxiska effekten var större än den förväntade, kan skillnaden bero på synergistiska effekter eller på toxiska metaboliter.	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område, näringsgren eller vattendrag/Keywords Förorenad mark, Kompostering, Biologisk nedbrytning, Avdrivning, Biologiska tester Polluted soil, Composting, Biological degradation, Evaporation, Biological tests	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport B 1329	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm, Sweden	

Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	2
Summary	3
1. Inledning	4
2. Metoder	5
2.1 Försöksuppläggning och utförande	5
2.2 Kemiska analyser.....	6
2.2.1 Analys av fenoler och neutrala föreningar i jord/sand.....	6
2.3.2 Analys av 3-metylbensoesyra i jord/sand	7
2.3.3 Instrument	7
2.3.4 Utbyte.....	8
2.4 Biologiska tester	8
3. Resultat	8
3.1 Kemiska analyser.....	8
3.1.1 3-metylbensoesyra	9
3.1.2 p-kresol.....	11
3.1.3 m-xylenol	14
3.1.4 Karbazol och fluoranten.....	17
3.2 Biologiska tester	18
3.2.1 Vitklöver	19
3.2.2 Engelskt rajgräs.....	20
3.2.3 <i>Enchytraeus crypticus</i> (liten vit daggmask).....	21
4 Slutsatser.....	22
5. Referenser	24

Sammanfattning

Till en ren och homogen sand sattes 3-metylbensoesyra, p-kresol, m-xylenol, karbazol och fluoranten, vardera till en halt kring 100 mg/kg fuktig sand. Föreningarna valdes för att de ofta förekommer i mark förorenad med kresot och petroleumprodukter.

Den förorenade sanden ympades med slam från ett kommunalt avloppsreningsverk och fördelades på 10 olika tunnor för komposteringsförsök. Fukthalt (33-59% av fältkapacitet), temperatur (25-35°C) och tillsats av extra substrat och närsalter varierades i ett faktorförsök. Prover togs ut från sanden under nedbrytningsförloppet, och utgående luft från tunnorna analyserades också. Som jämförelse behandlades samma förorenade sand i slurryform, med och utan en inhibitor för biologisk aktivitet.

De mest svårösliga föreningarna, karbazol och fluoranten, blev så ojämnt fördelade i sanden att det inte gick att säga något om deras eventuella nedbrytning. Av de övriga föreningarna avlägsnades i de flesta fall 60-100% under 16 veckors försök. Både hastigheten och sluthalten påverkades av fukthalt och temperatur, däremot hade extra tillsats av substrat och närsalter ingen inverkan.

Fukthalt och temperatur påverkade förhållandet mellan avgång till luft och biologisk (kemisk) omvandling.

De kemiska analyserna kompletterades med biologiska test med växter och maskar. Den hämmande effekten av den ursprungliga förorenade sanden och ett par behandlade prover var ungefär den som man kunde vänta sig från tidigare försök med rena substanser. I de fall den toxiska effekten var större än den förväntade, kan skillnaden bero på synergistiska effekter eller på toxiska metaboliter.

Summary

Five compounds, 3-methylbenzoic acid, p-cresol, m-xyleneol, carbazole and fluoranthene, were mixed into a pure and homogenous sand. The concentration of each compound was about 100 mg/kg of moist sand. The compounds were chosen because they are common in soil polluted with creosote and petroleum products.

The polluted sand was inoculated with sludge from a sewage treatment plant and was divided into 10 barrels for composting. Moisture content (33-59% of field capacity), temperature (25-35°C) and addition of extra substrate and nutrients were varied in a factorial experiment. Samples were taken from the sand during degradation, and the air leaving the slowly aerated barrels was also analysed. For comparison, the same polluted sand was treated in slurry, with and without an inhibitor for biological activity.

Carbazole and fluoranthene, which are very little soluble in water, were so unevenly distributed in the sand that nothing could be said about their possible degradation. Of the other compounds, 60-100% was in most cases removed during the 16 weeks study. Both the velocities and the final concentrations were influenced by moisture content and temperature, while the extra addition of substrate and nutrients didn't have a significant effect.

Moisture content and temperature also influenced the ratio between transfer to air and biological (chemical) degradation.

The chemical analysis was supplemented with biological tests with plants and worms. The negative effect of the untreated polluted sand and that of some treated samples was about the same as could be expected from earlier tests with the pure compounds. In cases where the toxic effect was a little stronger than expected, synergistic effects or toxic metabolites can probably explain this.

1. Inledning

Kompostering innebär biologisk nedbrytning av organiskt material i fast fas med tillgång till syre. Den vanligaste applikationen i marksanering är för behandling av oljeförorenade massor. En stor del av oljeprodukterna är normalt biologiskt nedbrytbara, men ofta är syretillgången begränsande och ibland också tillgången till kväve och/eller fosfor.

Vid kompostering av oljeförorenade massor blandar man normalt dessa med minst lika stor mängd av ett uppluckrande material (t ex flis eller halm). Ofta blandar man också in gödsel eller slam från kommunal avloppsvattenrening, det ger både en stor mängd bakterier och närsalter. Det blandade materialet läggs upp i strängar med upp till 2 m höjd. Temperaturen stiger snabbt upp till 50-70°C på grund av den mikrobiella aktiviteten. Strängarna vänds då och då för att förbättra luftningen och för att få en så jämn nedbrytning som möjligt. Efter det första året är nedbrytningen normalt långsam, och resthalten olja begränsar ofta användningen av det komposterade materialet.

För att få ett snabbare förlopp och ofta ett bättre sluresultat genomförs komposteringen ibland i en reaktor. Det kan enklast vara en roterande trumma med luftgenomblåsning. Där har man bättre kontroll över variabler som fukt, pH, syrehalt, temperatur, omblandning och inte minst utgående gas. I sådana system behöver man ofta inte sätta till något uppluckrande material. Å andra sidan är utrustningen oftast betydligt dyrare än ytan för strängkompostering och en frontlastare för vändning.

I samband med kompostering nämns också ibland behandling i slurry-reaktorer. Här har man ett överskott av vatten och en effektiv omblandning och syrsättning i en reaktor. Processen blir normalt snabbare och mer fullständig än i en komposteringsreaktor.

Massor som är förorenade med organiskt material som är mer svårnedbrutet än olja, ofta i relativt små mängder, kan också behandlas med komposteringsteknik. Den stora skillnaden är att man inte får någon nämnvärd temperaturstegring och att syretillgången är mindre begränsande. Ibland sätter man till ett mer lättnedbrutet material som substrat för bakterierna. Det gäller särskilt när nedbrytningen av föroreningarna kräver ett extra substrat för energiproduktion eller metabolism.

I det här försöket provades olika fukthalt, temperatur och tillsatser vid kompostering av ämnen som ingår i kreosot eller petroleumprodukter. Som en jämförelse gjordes också en enkel behandling i slurry, dvs med ett överskott av vatten. Båda behandlingarna förutsatte att den förorenade marken först grävs upp, men behandlingen kan sedan ske på plats.

2. Metoder

2.1 Försöksuppläggning och utförande

Komposteringsförsöken startade i mitten av augusti 1997. Den sandigaste jorden av de tre som undersöktes i lakningsprojektet användes. Efter råd från experter på Stockholms Universitet bestämdes det att vi skulle använda en tämligen ren sandfraktion från grusåsen vid Bålsta.

Sanden spikades med samma modellsubstanser som används i andra delar av projektet, dvs karbazol, fluoranten, 3-metylbensoesyra, m-xylenol och p-kresol. Vi kunde inte få tag i 4-klorbifenyl i tillräckliga mängder, så den fick utgå ur det här försöket. Doseringen var ca 100 mg av varje förening per kg torr sand.

Efter olika försök att blanda in kemikalierna i sanden, valdes slutligen manuell inblandning av de finfördelade substanserna i en liten sandvolym, och därefter inblandning i hela volymen i en cementblandare. Ett undantag var 3-metylbensoesyran, som löstes i vatten under neutralisation. Den lösningen blandades med övrigt vatten som skulle tillsättas i de olika satserna och hölls direkt i cementblandaren under gång.

Som ympmaterial användes aerobt slam från Louddens reningsverk. Ympmängden motsvarade 140 mg slam (TS) per kg torr sand. Enligt test växte åtminstone en del av de ingående bakterierna bra i närvaro av extrakt från den spikade sanden.

Försöket lades upp som ett fullständigt faktorförsök med tre variabler på vardera två nivåer, och en centrumpunkt i duplikat. Faktorerna var: **fukthalt** (33, 46, och 59 % av fältkapacitet), **temperatur** (25, 30 och 35°C) och tillsats av **co-substrat och närsalter** (0, 50 och 100 % av cellulosa (5 g/kg torr sand), pepton (125 mg/kg), urea (125 mg N/kg) och KH_2PO_4 (25 mg P/kg torr sand)).

Tabell 1 visar hur försöksmatrisen såg ut.

Tabell 1. Variabler i de olika försöksleden.

Försöksled (tonna) nr	Näring % av max	Fukthalt % av fältkapacitet	Temperatur °C
1	0	33	25
2	0	59	25
3	0	33	35
4	0	59	35
5	100	33	25
6	100	59	25
7	100	33	35
8	100	59	35
9	50	46	30
10	50	46	30

För varje försöksled användes 30 l sand (ca 40 kg TS). Reaktorkärnen var polytetentunnor med tättslutande lock och luftning nerifrån genom en grusbädd och ett rostfritt nät som bar upp sanden. Luftflödet reglerades till 0,2-0,3 l/min i varje tunna. Utgående luft höll då fortfarande hög halt syre. Den utgående luften passerade en gastvättflaska för att fånga upp flyktiga föreningar. Som lösningsmedel användes n-nonan med kokpunkt ca 150°C.

Vikten (=fukthalten) kontrollerades varje vecka och ändrades inte märkbart under de första veckorna. Efter ca två månader hade en del tunnor minskat i vikt med upp mot 0,5 kg. Då tillsattes motsvarande mängd rent vatten.

Prover togs från sanden efter 0, 1, 2, 4 och 16 veckor och frystes för senare analys av tillsatta föreningar. Lösningsmedlet från gastvättflaskorna byttes ut och sparades för analys efter 1, 2 och 4 veckor. Efter det gjordes uppsamling i lösningsmedel bara under ett par kortare perioder, och mängden avdriven substans interpolerades mellan de punkterna.. Sandprover från starten frystes också för senare toxicitetstest med växter och maskar.

Den spikade och ympade sanden utan extra tillsats av närsalter eller co-substrat användes också för behandling i slurry. Den gjordes vid rumstemperatur i skakande E-kolvar med 500 ml sand och 300 ml vatten. Till kontrollkolven sattes 1 g natriumazid för att stoppa mikrobiell aktivitet. Prover togs från både sand- och vattenfas.

2.2 Kemiska analyser

Analysmetoderna nedan avser analys av (a) fenolerna p-kresol (4-metylfenol) och m-xylenol (3,5-dimetylfenol), (b) 3-metylbensoesyra och (c) de neutrala föreningarna fluoranten och karbazol.

2.2.1 Analys av fenoler och neutrala föreningar i jord/sand

Sandprov vägdes in i provrör. Extraktionsmedel *tert*-butylmetyleter (TBME) tillsattes omedelbart för att minska förluster på grund av avdunstning. Proven surgjordes med konc. ättiksyra. Natriumsulfat och utbytesstandard tillsattes (6-klor-m-kresol; α -cholestan). Proven extraherades i 30 min. Organfasen drogs av efter centrifugering och extraherades en gång till med en lösningsmedelsblandning bestående av hexan / TBME / bensen (2:2:1). Provet indunstades till ca. 2 ml och acetylerades med reagensblandningen ättiksyraanhydrid och pyridin. Reagenset tvättades bort genom att extrahera organfasen med (a) saltsyra och (b) karbonatbuffert. Före GC-analys, vid analys av fenolerna, tillsattes en internstandard (bifenyl).

2.2.1.1 Prov från slurry-reaktorerna

Prov från slurry-reaktorerna centrifugerades. Vattenprov togs ut, mättades med natriumklorid och spikades med utbytesstandard (6-klor-m-kresol; α -cholestan). Provet surgjordes och extraherades två gånger med TBME. Extraktet behandlades därefter enligt ovan.

2.2.1.2 Gasfällor

Gasprover från kompostreaktorerna samlades i en gastvättflaska innehållande nonan. Delprov togs ut för analys, samtidigt bestämdes totalvolymen nonan i tvättflaskorna. Delproven spikades med utbytesstandard (6-klor-m-kresol; α -cholestan) och acetylerades enligt ovan beskriven metodik. Före GC-analys av fenolerna tillsattes en internstandard (bifenyl).

2.3.2 Analys av 3-metylbensoesyra i jord/sand

Sandprov spikades med 4-klorbensoesyra som utbytesstandard, surgjordes och extraherades med TBME två gånger. Extraktet torkades över natriumsulfat och indunstades till torrhet. 3-metylbensoesyran derivatiserades till motsvarande metylester med metanol innehållande väteklorid som katalysator. Provet återlöstes i hexan och reagenset tvättades bort genom vattenextraktion. Före GC-analys tillsattes en internstandard (bifenyl).

2.3.2.1 Prov från slurry-reaktorerna

Centrifugerat vattenprov (se ovan) spikades med utbytesstandard (4-klorbensoesyra) surgjordes och extraherades två gånger med TBME. Den fortsatta upparbetningen fram till analys följer samma schema som vid analys av 3-metylbensoesyra i jord.

2.3.2.2 Gasfällor

Gasfällornas innehåll av 3-metylbensoesyra undersöktes vid en tidpunkt. Ett delprov av nonanfasen spikades med utbytesstandard (4-klorbensoesyra) och extraherades med natriumhydroxid. För att eliminera rester av neutrala föreningar i natriumhydroxidfasen extraherades denna två gånger med hexan. Efter hexanextraktionerna surgjordes natriumhydroxiden och extraherades två gånger med TBME. Provet behandlades därefter som vid analys av 3-metylbensoesyra i jord.

2.3.3 Instrument

Analyserna utfördes med hjälp av en HP 5890 A gaskromatograf med flamjonisationsdetektor (FID) kopplad med en autoinjektor HP 7375 A. Kolonnen var en HP-5, 30

meter med 0,32 mm innerdiameter och belagd med 0,25 μm fas. Trycket över kolonnen var 20 psig som resulterade i ett gasflöde (He) på 26 cm/s vid 45°C. GC-ugnen programmerades isotermt 45°C i 1 min därefter höjdes temperaturen 15°C/min till 275°C som hölls i 10 min. I de fall som fluoranten och karbazol analyserades programmerades instrumentet till 295°C. Provet (1 μl) injicerades splitless (0,5 min). Temperaturen i injektionsporten var 225°C. Detektorsignalen registrerades och bearbetades med hjälp av en PC-baserat mjukvara (Turbochrom 4.1).

2.3.4 Utbyte

Utbytet, bestämt med hjälp av utbytestandarden, var för analys av 3-metylbensoesyra 91-96% \pm 7% och för fenolerna 99% \pm 10%. Utbytet för analys av fluoranten och karbazol kunde inte bestämmas då INS-standarderna inte tillsattes i dessa prover.

2.4 Biologiska tester

De kemiska analyserna kompletterades med ett par biologiska tester. Det gjordes eftersom de kemiska testerna inte säger något om hur tillgängliga föreningarna är för olika organismer i marken. Biologiska tester kan dessutom visa effekten av andra kemiska föreningar än de man analyserat, t ex metaboliter från nedbrytningen.

Här användes vitklöver (*Trifolium repens*), engelskt rajgräs (*Lolium perenne*) och en liten dagmaskart (*Enchytraeus crypticus*). Metoderna finns beskrivna i en separat rapport (1). De innefattar rot- och skotttillväxt för växterna och överlevnad, antal lagda kokonger och dessas kläckningsfrekvens för maskarna. Växterna kunde testas direkt i sanden, medan maskarna testades på agarplattor gjutna med ett vattenextrakt från sanden (sand:vatten 1:1).

3. Resultat

3.1 Kemiska analyser

De invägda mängderna av varje förening skulle motsvara 100 mg/kg fuktig sand. *Tabell 2* visar hur mycket som analyserades i de olika tunnorna vid försökets slut, efter 114 dygn.

Tabell 2. Analyserad sluthalt av de olika ämnena i olika tunnor vid försökets slut, mg/kg fuktig sand. i.a. = inte analyserat (på grund av stor spridning i analysdata, se nedan).

Prov	3-metyl- bensoes.	p-kresol	m-xylenol	Karbazol	Fluoranten
1	61	2,2	18	i.a.	i.a.
2	0	0	9	260	80
3	3,8	19	33	i.a.	i.a.
4	1,3	16	25	i.a.	i.a.
5	79	33	46	83	65
6	0	0,1	26	i.a.	i.a.
7	9,5	29	38	i.a.	i.a.
8	12	2,5	38	i.a.	i.a.
9	1,2	0,4	27	90	59
10	0	0,2	26	110	230

I det följande kommenteras minskningen av de olika ämnena under försökets gång.

3.1.1 3-metylbensoesyra

Inblandningen var relativt jämn. Analyserad starthalt var 78-105 % av den tillsatta i de 10 olika tunnorna. Utbytet i analysen var enligt ovan 91-96%.

Efter 30 dagar hade mellan 9 och 95 % försvunnit i de olika behandlingarna. De två tunnorna med låg temperatur och låg fukthalt låg på 9 och 16 % minskning. Alla andra hade över 50 % minskning. De två med hög temperatur och hög fukthalt låg på 92 och 95 % minskning. De två lika tunnorna med medelvärden på alla variabler visade båda 86 % minskning.

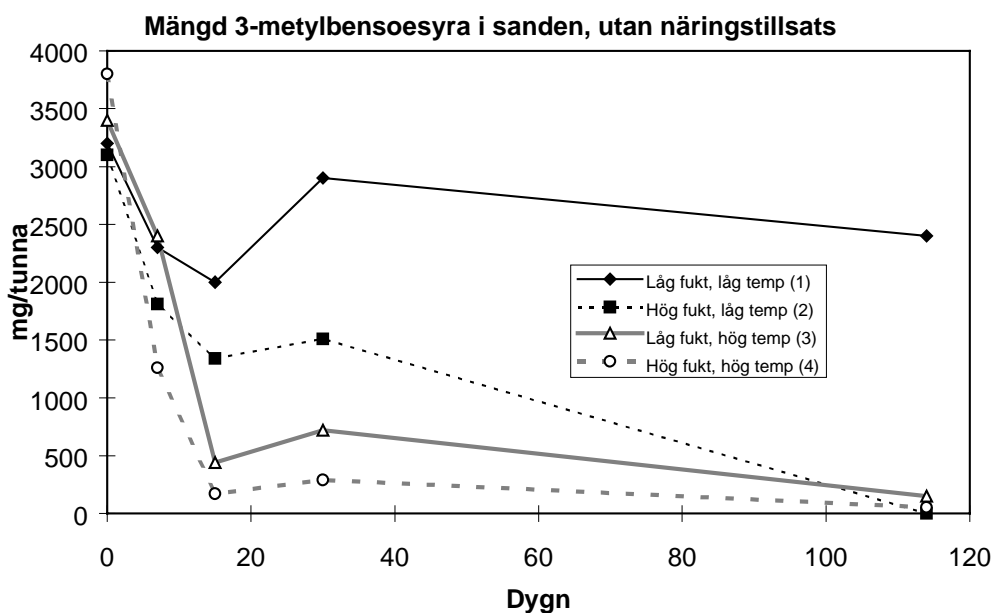
Efter 114 dygn hade mellan 88 och 100% av 3-metylbensoesyran försvunnit i alla behandlingar utom de två med låg temperatur och låg fukthalt. Där var minskningen bara 20 resp. 40% i försöken med resp utan extra näringstillsets. I de två parallellerna med mellannivå på de olika variablerna var minskningen 99 resp. 100%.

Någon avgång till luft var inte att vänta sig, och det fanns inte heller någon 3-metylbensoesyra i lösningsmedelsfällorna för utgående luft. Däremot återfanns 3-4% av den satsade 3-metylbensoesyran i kondensvatten som samlats i botten på de två tunnorna med hög fuktighet och låg temperatur (tunna 2 och 6).

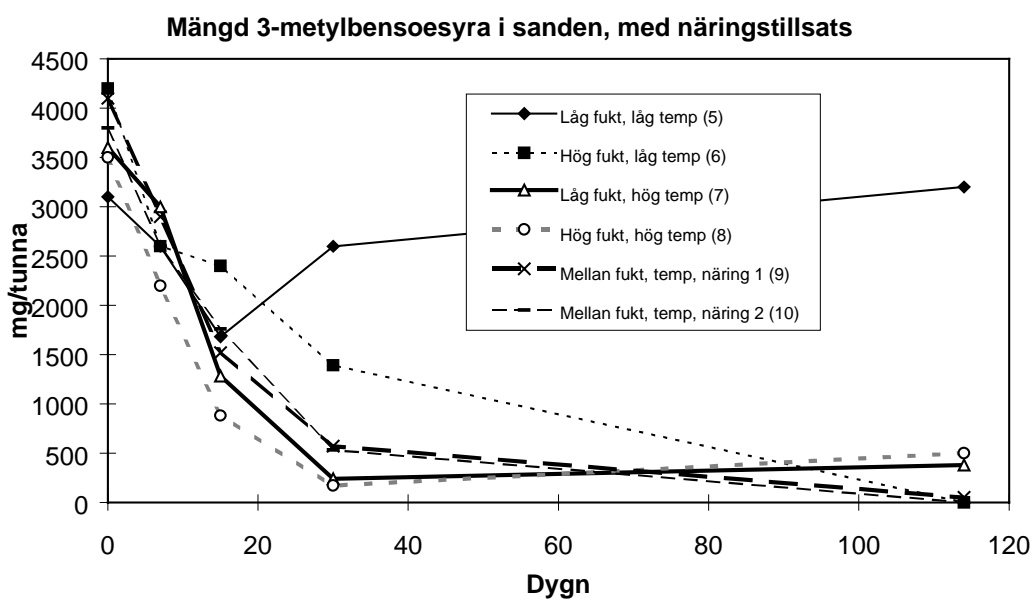
I slurrykolvorna fördelade sig bensoesyran relativt jämnt mellan sand och vattenfas. Minskningen var 80% efter 30 dygn i den inte förgiftade kolven, vilket verkar rimligt. Det märkliga var att i kolven med natriumazid, där det inte borde vara någon biologisk aktivitet, var minskningen ändå 75 %. Efter 114 dygn hade 92% av den satsade 3-metylbensoesyran försvunnit i kolven utan natriumazid, medan bara 18% saknades i

kolven där den biologiska aktiviteten hade hämmats med natriumazid. Det tycks som om det var något konstigt med provet med azid efter 30 dygn.

Figur 1 och 2 visar hur mängden 3-metylbensoesyra minskade i de olika tunnorna under försökets gång.



Figur 1. Minskning av mängden 3-metylbensoesyra i tunnor utan extra näringstillats.



Figur 2. Minskning av mängden 3-metylbensoesyra i tunnor utan extra näringstillats.

Den stora ökningen av mängden 3-metylbensoesyra mellan 15 och 30 dygn i de båda övre kurvorna (låg fukthalt och låg temperatur) verkar osannolik. Samtidigt uppmättes den i tunnorna både med och utan extra näring. Teoretiskt sett kan en del av 3-metylbensoesyran ha omvandlats på något sätt så att den inte syntes i analysen, men sedan återgått till ursprungsformen. Det kunde också vara fallet med de motsägande analysdata från den förgiftade slurrykolven. I så fall skulle omvandlingen vara icke-biologisk. Troligare förklaringar är svårigheter att ta ut representativa prover och den spridning som ligger i analysen, ca 10%.

Ett oväntat fenomen noterades i samband med provtagningarna. I flera av tunnorna bildades från en provtagning till nästa en del vita kristaller på ytan av sanden. Det var främst i tunnor med låg fukthalt eller i torrare stråk längs väggarna. Analys av kristaller och omgivande sand visade en kraftig anrikning av 3-metylbensoesyra, minst 5 gånger högre halt än i resten av sanden. Inget annat av de tillsatta ämnena fanns i onormalt hög halt. Detta antyder att det avvikande analysvärdet vid 15 dygn i tunna 1, 3 och 5 berodde på att bensoesyran hade migrerat, och proverna togs i områden med lägre halt. Problemet med relevanta prover återkommer.

Sammanfattningsvis kan sägas att minskningen av 3-metylbensoesyra var snabb, vid de rätta betingelserna var minst 90% borta efter en månad. Nedbrytningen var snabbare ju högre temperaturen var, i intervallet 25-35°C. Vid 25°C och låg fukthalt, 33% av fältkapaciteten, var nedbrytningen mycket långsam. Ca 50% av fältkapaciteten verkade vara optimalt i den här komposteringen med tvångsluftning.

Det tyder på att man under normala marktemperaturer, 15-20°C, knappt skulle få någon nedbrytning alls. Vid låg fukthalt skulle visserligen syre komma till relativt djupt i marken, men hastigheten ändå vara mycket låg. Vid högre fukthalter skulle antagligen syretillgången vara begränsande.

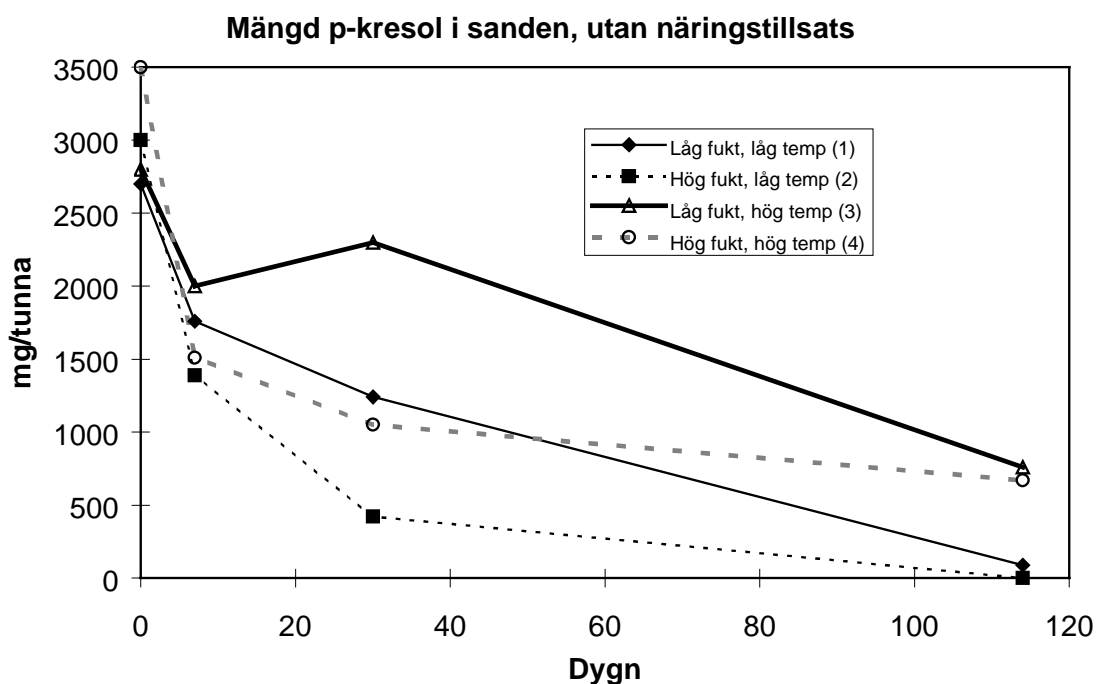
Tillsats av extra näring tycktes inte ha någon positiv effekt.

3.1.2 p-kresol

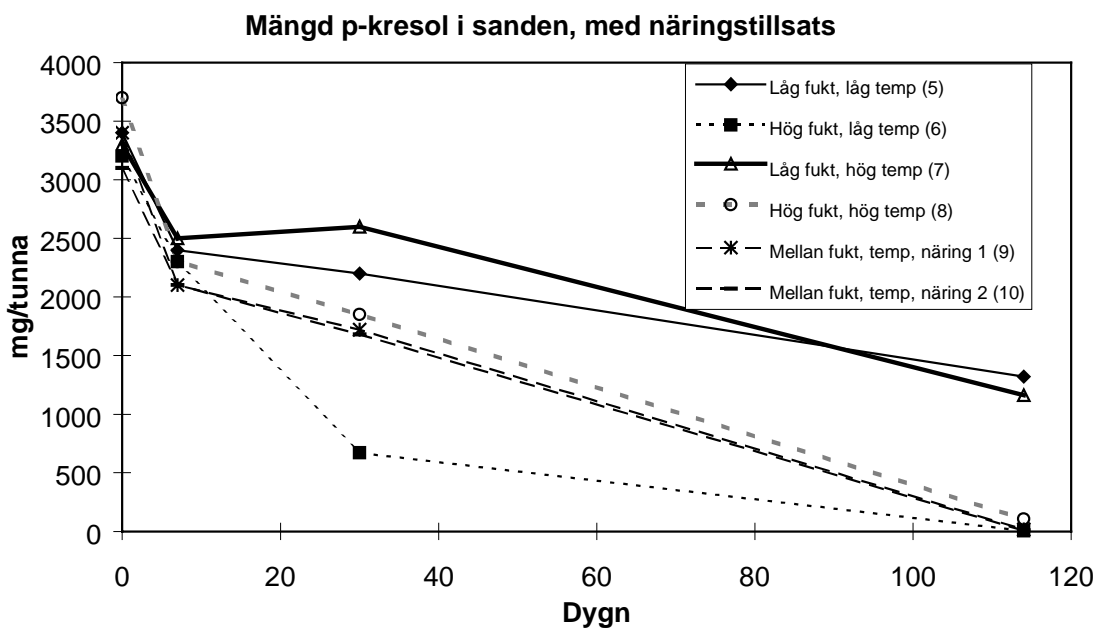
Också här var inblandningen så bra som man kan begära. Den analyserade halten var 68-93%, att siffrorna är lägre än för bensoesyran är rimligt med tanke på förluster till luften i samband med inblandningen.

Här avgick 0,5-1% av p-kresolen med luften under första veckan. Efter 30 dagar hade 18-86% av den först analyserade mängden försvunnit. I ”mittentunnorna”, som borde vara lika, var siffran 46 resp. 49%. 3-8% av p-kresolen hade drivits av från de olika tunnorna under den första månaden.

Efter 114 dygn hade mellan 61 och 100% av p-kresolen försvunnit. *Figur 3* och *4* visar utvecklingen i de olika tunnorna.



Figur 3. Minskning av mängden p-kresol i tunnor utan extra näringstilläts.

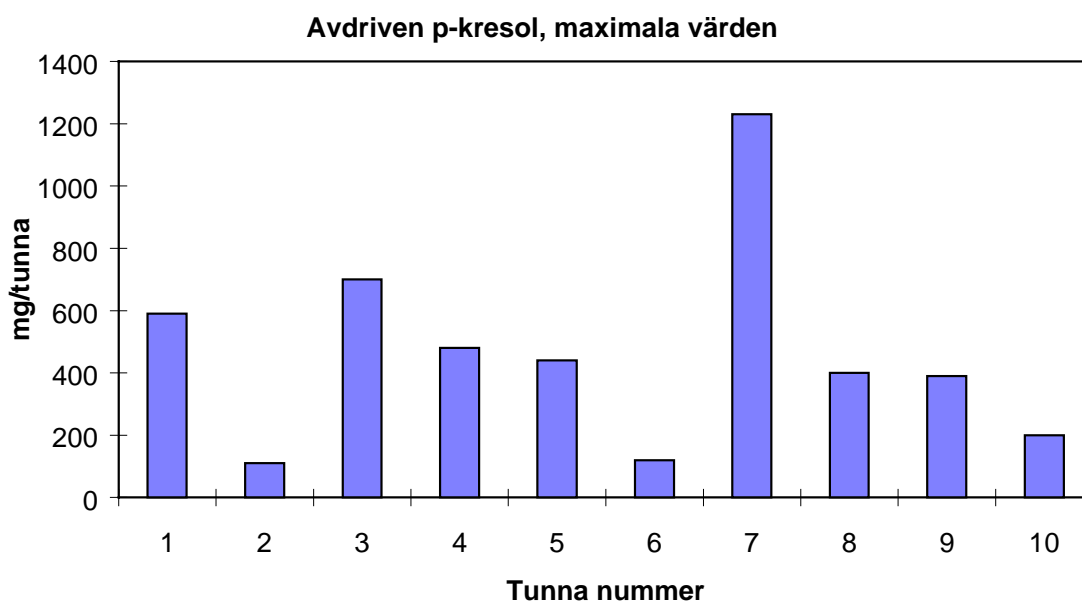


Figur 4. Minskning av mängden p-kresol i tunnor med extra näringstilläts.

Halten av p-kresol sjönk hela tiden, förutom i tunna 3 och 7 som båda hade låg fuktighet och hög temperatur. Det är svårt att säga om det lägre mängden efter 1 vecka än efter 4 veckor betyder något, men troligen är det provtagnings- eller analysfel. Den högsta återstående mängden var i just tunna 3 och 7 med låg fukthalt och hög temperatur, i tunna 4 med hög fukthalt och hög temperatur samt i tunna 5 med låg fukthalt och låg temperatur. I tre av fallen var det alltså hög temperatur som gav ett sämre resultat.

Den snabbaste minskningen uppmättes i tunna 2 och 6, dvs de två tunnorna som hade hög fukthalt och låg temperatur. Det tycks alltså som om minskningen av p-kresol i sanden gynnades av låg temperatur, ett ganska oväntat resultat. Dels brukar biologiska processer gå snabbare vid högre temperatur i det här intervallet, dels hade man väntat sig att avdrivningen av p-kresol också skulle öka med ökande temperatur.

Figur 5 visar hur mycket av den uppmätta minskningen som kunde förklaras med avdrivning av p-kresol.



Figur 5. Uppmätt maximal avdrivning av p-kresol från de olika tunnorna.

Tunna 1, 3, 5 och 7 hade låg fukthalt, medan 3, 4, 7 och 8 hade hög temperatur. Låg fukthalt verkade gynna avdrivningen mer än hög temperatur. Både hög temperatur och låg fukthalt gav kraftig avdrivning, i det här fallet 57% av den totala minskningen av p-kresol i sanden.

Genom att dra avdriven mängd från den totala minskningen får man den biologiska (och kemiska) omvandlingen av p-kresol, *figur 6*.



Figur 6. Andel av minskningen av p-kresol som berodde på nedbrytning/omvandling i motsats till direkt avdrivning.

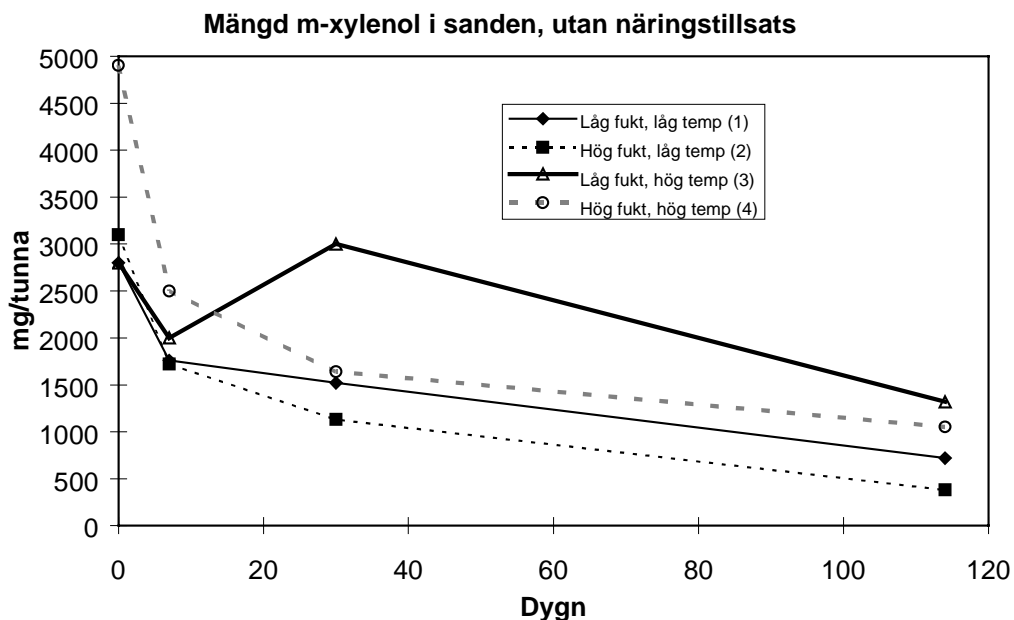
Här syns åter att avdrivningen var viktigast i tunnorna med låg fukthalt, 1, 3, 5 och 7. För att optimera den totala minskningen av p-kresol skulle man dra slutsatser av *figur 3* och *4*. Det skulle tala för hög fukthalt och låg temperatur. Med ett system utan kontroll av avgående luft måste man också ta hänsyn till resultaten i *figur 6*. Även dessa talar för försöksled 2 och 6, med hög fukthalt och låg temperatur. Vad man verkligen bör undvika är motsatsen, låg fuktighet och hög temperatur. I det fallet blir den totala minskningen liten, och en stor del av minskningen beror på direkt avdrivning.

I slurrykolvarna innehöll vattenfasen mer än sandfasen. I kolven utan natriumazid hade totalt 41% försvunnit efter 30 dygn, medan det inte hade försvunnit något i den utan biologisk aktivitet (2%). Efter 114 dygn var motsvarande siffror 99 resp. 7%. Förloppet var långsammare än i de bästa tunnorna (2 och 6). Om skillnaden är verklig skulle det tala för att nedbrytningen gick bättre i en inte vattenmättad omgivning. Temperaturen var densamma i båda fallen, syretillgången kan inte ha varit begränsande och tillgång till extra substrat tycks inte ha haft någon inverkan.

3.1.3 m-xylenol

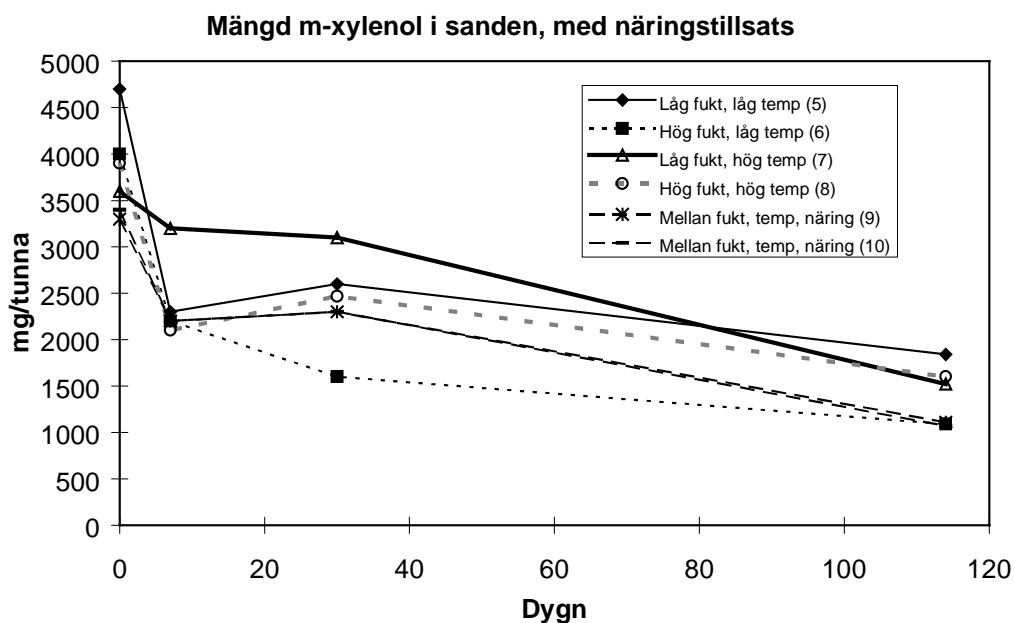
Här var inblandningen inte lika jämn, mellan 70 och 123% av invägt återfanns. Det gör att alla resultat är svårare att tolka. Felet i ett enskilt prov var alltså i storleksordningen $\pm 30\%$, beroende på varifrån det tagits. Först en genomgående trend från samtliga analyser ger en relativt säker bild.

Figur 7 och 8 visar hur den analyserade mängden m-xylenol i sanden varierade med tiden.



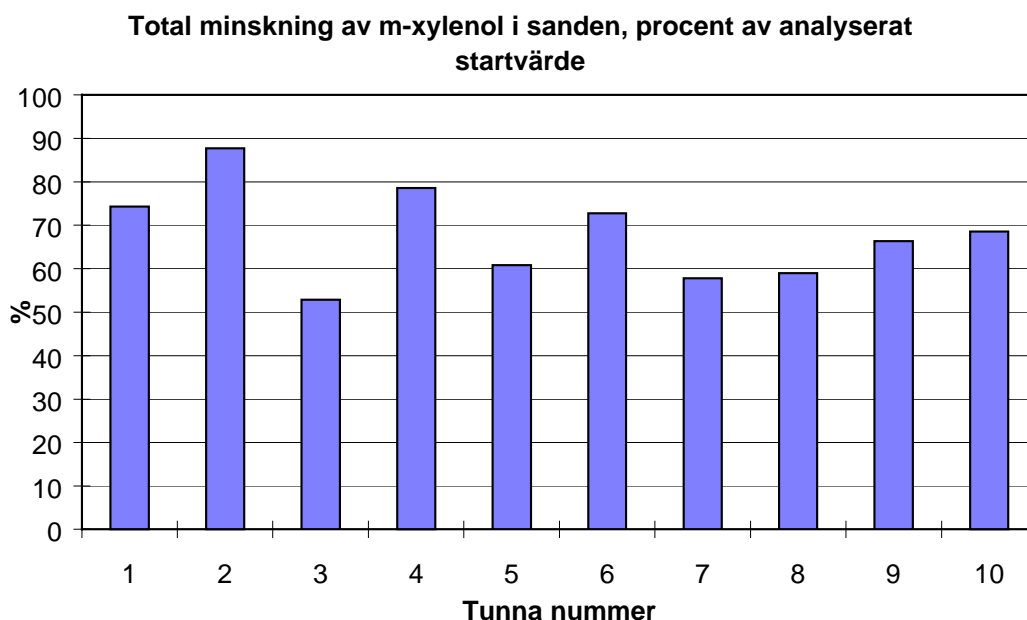
Figur 7. Minskning av mängden m-xylenol i tunnor utan extra näringstilläts.

Resultaten är svåra att jämföra då startvärdet är så olika, och skillnaderna antagligen till största delen beror på var provet tagits.



Figur 8. Minskning av mängden m-xylenol i tunnor utan extra näringstilläts.

Minskningen av mängden var inte så stor som för 3-metylbensoesyra eller p-kresol. *Figur 9* visar den totala minskningen av m-xylenol i sanden efter 16 veckor, uttryckt som procent av (det osäkra) analyserade startvärdet.

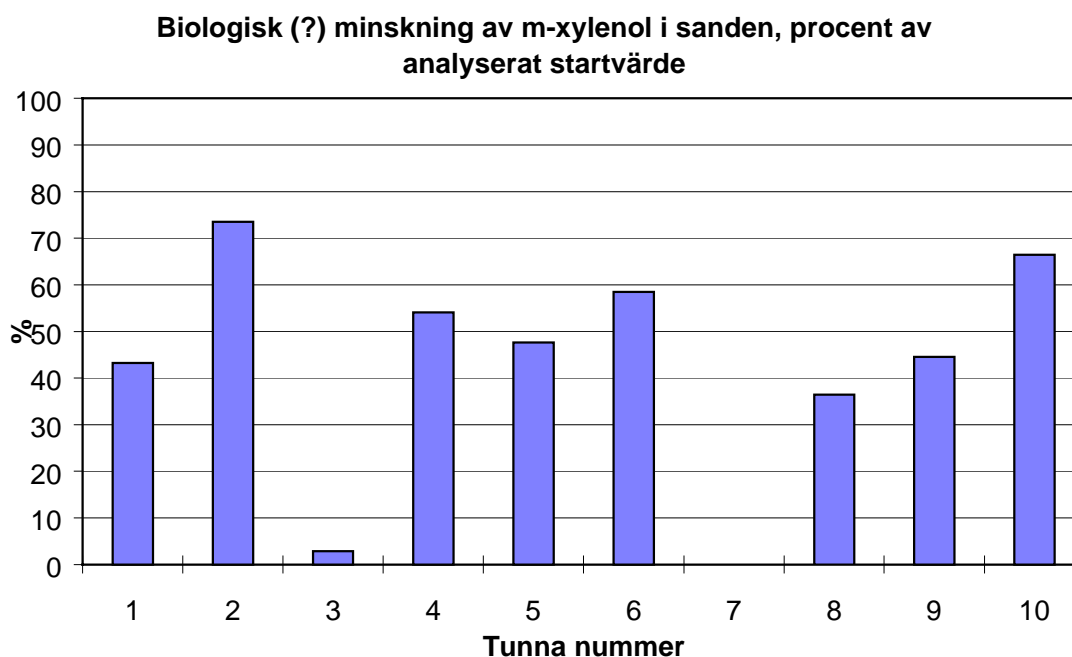


Figur 9. Total minskning av m-xylenol i sanden efter 16 veckor.

Minskningen som visas i *figur 9* är summan av nedbrytning/omvandling och direkt avdrivning. I tunna 2 och 6 återfanns också ca 6% av den ursprungliga föreningen i det kondensat som samlats i botten.

Avdrivningen till luft var för tunna 3 och 7 enligt analyser, och interpolation över perioder utan analys, så stor att den kan förklara hela minskningen av m-xylenol. *Figur 10* visar hur stor del av den ursprungliga m-xylenolen som enligt analyserna hade brutits ner/omvandlats biologiskt eller kemiskt i de olika tunnorna.

Av *figur 10* kan man dra slutsatsen att förhållandena i tunna 3 och 7 (låg fukthalt och hög temperatur) var ogynnsamma för biologisk nedbrytning. All nedgång i dessa försök (mellan 50 och 60%) berodde på avdrivning. Liksom för p-kresol och 3-metyl-bensoesyra var förhållandena i tunna 2 och 6 gynnsamma för nedbrytning, dvs hög fukthalt och låg temperatur. Inte heller här syntes någon skillnad mellan tunnor med och utan extra tillsats av kolkälla och närsalter.



Figur 10. Minskning av m-xylenol i sanden genom i huvudsak biologisk nedbrytning efter 16 veckor.

Det är intressant att notera att enligt *figur 8* och *9* var de två parallella tunnorna med mellanvärden för variablerna (9 och 10) väldigt lika vad gäller total minskning av m-xylenol i sanden. Avdrivningen var dock helt olika, 22 resp. 2% av ursprungshalten. Det gör att nedbrytningen enligt *figur 10* var ganska olika. Skillnaden är svår att förklara. Resultatet antyder problemen att ha kontroll över alla variabler i ett flerfasset system som det här. Spridningen blir förstås ännu större i en verklig kompostering med mindre kontroll över lufttillförseln och inte minst en mycket mer ojämn partikelstorleksfördelning.

I den biologiskt aktiva slurrykolven var minskningen under de första 30 dagarna 23%, medan minskningen utan biologi bara var 4%. Efter 16 veckor hade 45% försvunnit ur kolven med biologisk aktivitet, medan 6% hade försvunnit från kontrollkolven. Vattenfasen innehöll mer än sandfasen. Om man antar att förlusterna från kontrollkolven främst berodde på avdunstning ska man jämföra ca 40% minskning med data i *figur 10*. Liksom för 3-metylbensoesyra och p-kresol tycks alltså komposteringen med rätt förhållanden vara väl så bra som den förenklade reaktorbehandlingen.

3.1.4 Karbazol och fluoranten

Här visade analyserna egentligen bara på svårigheterna att blanda in dåligt vattenlösliga substanser i en fast fas. Vi återfann mellan 65 och 370% av invägd substans! Resultatet

beror alltså mest på var man tar ut provet, så länge inte uppåt 90% har försvunnit av behandlingen. Ingenting drevs av till luften.

På grund av de mycket osäkra data fullföljdes analyserna bara för slurrykolvarna, där den ständiga omblandningen åtminstone förbättrade möjligheterna att få ett representativt prov. Av karbazolen hade enligt analyserna 13% försvunnit från den biologiskt aktiva kolven efter 16 veckor, medan mängden i kontrollkolven ökat med 7%. Skillnaden var alltså inom analysfelet. För fluoranten var minskningen 52 resp. 10%, vilket tyder på en viss nedbrytning.

De stora osäkerheterna angående fördelningen betyder förstås att analyserna av karbazol och fluoranten inte gav mycket i det här projektet. Däremot visar det ganska tydligt hur även verkligheten ofta ser ut för mycket svårlosliga ämnen. Man kan ha väldigt olika halter i jordmassor som ligger nära varandra, och det är alltså svårt att säga hur läget är både före och efter en behandling. Stora prover måste extraheras för att ge någon som helst säkerhet.

För att få pålitliga resultat krävs därför en väl planerad provtagning, och dessutom statistisk utvärdering av analysresultaten.

3.2 Biologiska tester

Den ursprungliga sanden och sand spikad med de 5 modellsubstanserna före behandling och efter två olika komposteringar testades med biologiska metoder (1). I de här testen går det förstås inte att skilja mellan effekten av olika föreningar, man ser bara den totala påverkan på testorganismerna.

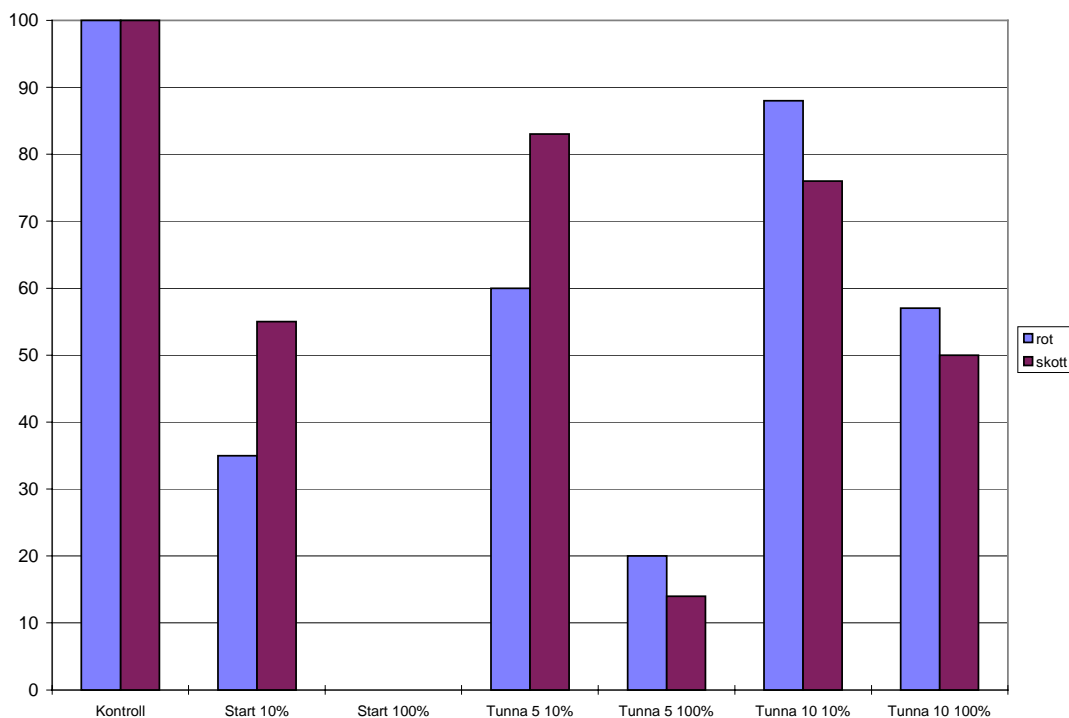
De aktuella halterna av modellsubstanser i de olika proverna framgår av *tabell 3*. Här är halterna givna i mg/kg torr sand, för att man direkt ska kunna jämföra mellan de olika behandlingarna och med data i metodbeskrivningen (1).

Tabell 3. Analyserade halter av de tillsatta ämnena före och efter behandling, mg/kg torr sand. Siffrorna för karbazol och fluoranten är mycket osäkra på grund av ojämn inblandning.

Prov	3-metyl- bensoes.	p-kresol	m-xylenol	Karbazol	Fluoranten
Start	89	74	75	67	90
Tunna 5	84	35	49	89	69
Tunna 9	1,3	0,4	30	99	64
Tunna 10	0	0,2	28	120	250

3.2.1 Vitklöver

Figur 11 visar hur rot- och skotttillväxten hos vitklöver påverkades av de olika sandproverna.



Figur 11. Rot- och skotttillväxt för vitklöver, procent av tillväxten i den rena sanden.
* = ingen tillväxt.

Figuren visar att sanden efter tillsats av modellsubstanserna var kraftigt toxisk för vitklöver, ingen tillväxt alls noterades. Även vid 10% inblandning i den rena sanden var den hämmande effekten tydlig.

Sanden i tunna 5, som hade en mycket måttlig minskning av de tillsatta ämnena, var något mindre toxisk. Halten av p-kresol var ungefär hälften av den i startsanden, och m-xylenol hade minskat med en tredjedel medan 3-metylbensoesyran knappt hade minskat.

Toxiciteten mot vitklöver var mindre, men fortfarande mycket tydlig, i sanden från tunna 10. Den hade enligt *tabell 3* mycket låga halter av 3-metylbensoesyra och p-kresol, medan ca en tredjedel av m-xylenolen återstod.

Metodbeskrivningen för de biologiska metoderna (1) innehåller toxicitetsdata för de enskilda, rena substanserna. Där framgår att vitklöver inte påverkas av fluoranten eller

karbazol vid halter upp till 80 g/kg torrsvikt. Det innebär att dessa ämnen knappast har haft någon negativ inverkan i detta försök, trots den varierande koncentrationen i olika provuttag.

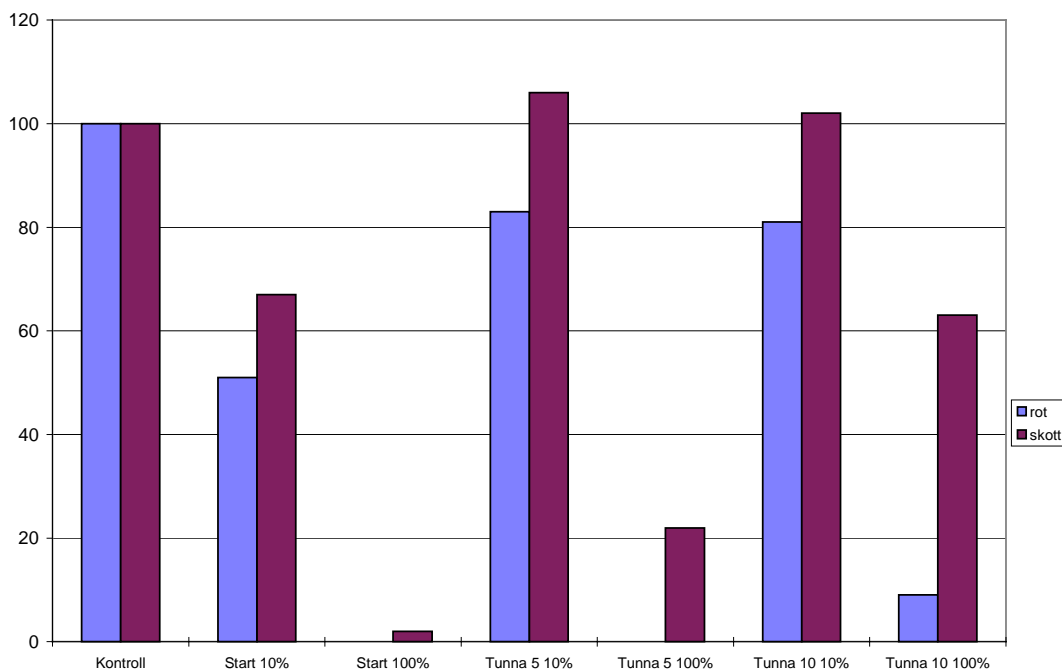
För 3-metylbensoesyra och p-kresol anges 800 mg/kg som den lägsta koncentration med en negativ inverkan på rottillväxten. De aktuella halterna under 100 mg/kg borde alltså inte alls ha så stor effekt som figur 11 visar. För m-xylenol rapporteras en klar effekt vid 80 mg/kg, men inte vid 8 mg/kg. Det innebär att man skulle vänta sig en hämning vid test i 100% sand, åtminstone för startprovet, men kanske också för de två behandlade proverna. Effekten är dock större än man hade väntat sig. Vid 10% inblandning, dvs halter mellan 3 och 8 mg/kg, hade man inte väntat sig någon hämning. Åtminstone 5 och 8 mg/kg gav dock signifikant hämning av rottillväxten.

Förklaringen till skillnaden mot resultaten med rena substanser kan vara synergistiska effekter av de olika föreningarna. För de biologiskt behandlade proverna, tunna 5 och 10, kan effekten också bero på metaboliter från nedbrytningen.

Effekten på rot- och skotttillväxt var relativt lika, utan någon genomgående trend.

3.2.2 Engelskt rajgräs

Figur 12 visar motsvarande hämningsdata för engelskt rajgräs.



Figur 12. Rot- och skotttillväxt för engelskt rajgräs, procent av tillväxten i den rena sanden.

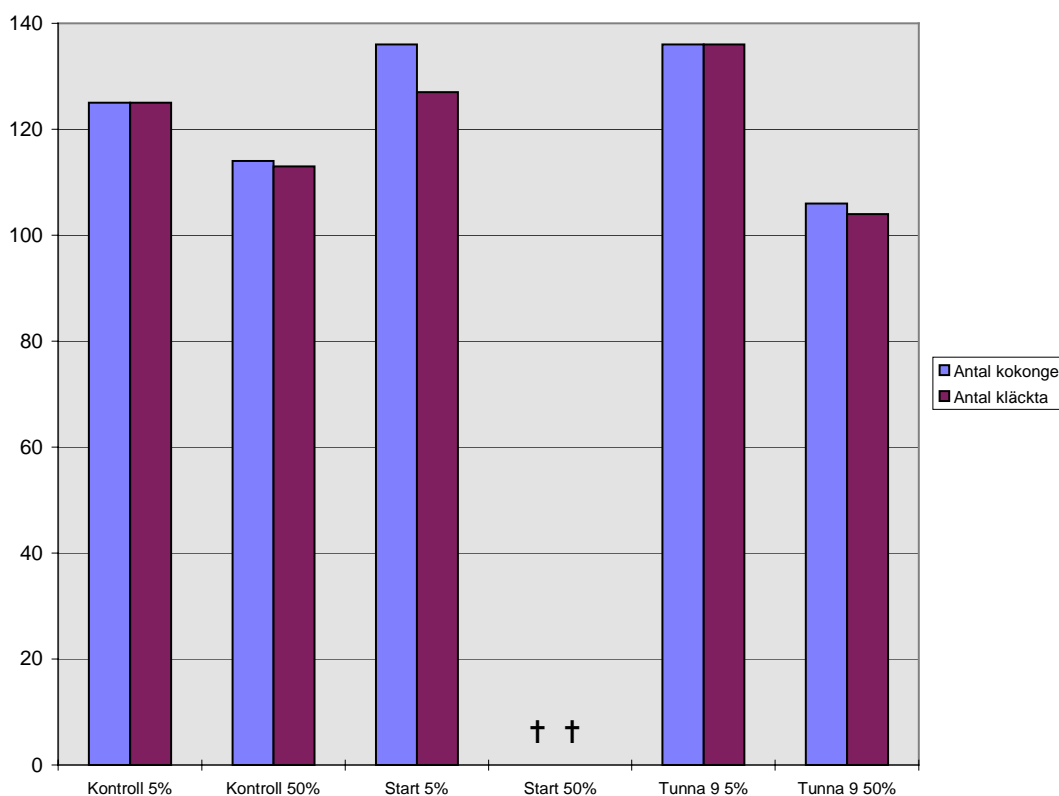
* = ingen tillväxt.

Liksom vitklöver hämmades det här gräset fullständigt av startsanden och hämningen minskade med minskande resthalter av modellsubstanserna. Den tydliga skillnaden mot försöken med vitklöver var att gräsets rottillväxt genomgående var känsligare än skotttillväxten och påverkades kraftigt även i sanden från tunna 10 med låga resthalter. Dos-responskurvan var också brantare för gräset än för klöver, dvs skillnaden i effekt mellan 10 och 100% inblandning var större för gräset. Vid 10% inblandning syntes ingen hämning på skotttillväxten, och bara en liten (men troligen signifikant) hämning av skotttillväxten.

De halter av rena substanser som gav hämning hade tidigare visats vara ungefär desamma som för vitklöver (1). Det betyder att man åter hade en större effekt på tillväxten än väntat i de här försöken, även om storleksordningen är riktig baserat på halten av m-xlenol.

3.2.3 *Enchytraeus crypticus* (liten vit dagmask)

Här testades bara startmaterialet och sand från tunna 9. Tunna 9 var en parallell till tunna 10 och innehöll ungefär samma halter. De uttagna proverna från tunna 5 och 10 räckte inte till masktesterna. *Figur 13* visar resultaten från masktestet.



Figur 13. Reproduktionstest med *Enchytraeus crypticus*, som kontroll användes extrakt från ren sand.
† = alla maskar döda.

Här är bilden helt annorlunda än för växterna. 50% inblandning betyder här att ett vattenextrakt från 100 g sand har gjutits in i 200 ml agar. Det innebär att halterna i *tabell 3* ska halveras innan de kan jämföras med data i (1), som uttrycks i mg/l agar.

Enligt (1) kunde man vänta sig maskdöd vid koncentrationer kring 100 mg/l av 3-metylbensoesyra, p-kresol och m-xylenol, men inte vid 10 mg/l. ”Start 50%” i *figur 13* motsvarar 35-45 mg/l av vardera substansen eller totalt 120 mg/l, och det är rimligt att det ger en avdödning. För ”Start 5%” var summan av de tre substanserna ca 12 mg/l, och det är rimligt att man inte får någon letal effekt och inte heller någon hämning av produktion eller kläckning av kokonger (1).

I ”Tunna 9 50%” var halten av m-xylenol 15 mg/l och av 3-metylbensoesyra och p-kresol försumbara. Det är alltså rimligt att man inte fick någon maskdöd, men möjligen en viss påverkan på antalet lagda kokonger.

Fluoranten bör inte ha någon större inverkan vid halter kring 100 mg/l agar (1). Även med tanke på den ojämna inblandningen skulle man alltså inte vänta sig någon större effekt av fluoranten i det här fallet.

Karbazol som ren förening gav inte heller någon avdödning vid 100 mg/l (1). Däremot hade det en tydlig effekt på kläckning av kokongerna även vid 10 mg/l. Någon sådan effekt syns inte i det här försöket, varken med startsanden eller den behandlade sanden. Det kan tyda på att det är svårt att få ut karbazolen från sanden vid lakningen.

4 Slutsatser

Den stora spridningen i analysresultat direkt efter inblandning av modellsubstanserna visar på ett stort problem både vid bedömning av saneringsbehov och vid sanering. Alla föreningar som är dåligt vattenlösliga kommer i samband med spillet att fördela sig mycket ojämnt i marken, även om marken skulle vara så extremt homogen som i det här fallet. Skillnaderna i halt i olika områden blir ännu större i en verklig jord med stora stenar, fuktskillnader och luftfickor. Det betyder att man efter en noggrann planering måste ta ett mycket stort antal prover för att få en säker bedömning av åtminstone medelhalten i ett område. Varje jordprov bör dessutom vara så stort som möjligt.

Under en biologisk sanering kommer sedan olika områden att få olika betingelser, och därmed olika nedbrytning. Det gäller mest vid *in situ*-behandling, men även vid t ex strängkompostering. Kompostering i reaktor och behandling i slurry-reaktor ger mindre spridning. Den här normalt stora spridningen gör det svårt att avgöra när behandlingen är tillräcklig. Tillräckligt många prover måste tas för en statistisk behandling.

I de flesta fall bedöms risken med en viss förorening utifrån dess halt i marken, både före och efter behandling. Förutom den ovan nämnda svårigheten att ta ut representativa prover finns andra problem med de kemiska analyserna. För att kunna analysera dåligt

vattenlösliga ämnen måste man först göra en extraktion av jorden med lämpliga lösningsmedel. Eftersom föreningarna är mer eller mindre hårt bundna till markpartiklarna är valet av extraktionsmetodik avgörande vid bestämning av totalhalten.

Att den sanna totalhalten i autentiska prover inte kan bestämmas, utan bara uppskattas, måste accepteras som en given begränsning vid kemiska analyser av organiska föreningar i markprover (2). Använd analysmetodik bör alltid anpassas till aktuell provtyp, och metodens precision och noggrannhet bestämmas. Kunskap om dessa krävs också för att kunna utvärdera analysresultaten på ett riktigt vis. Att bestämma precision och noggrannhet görs bäst genom analys av certifierat referensmaterial, om det finns tillgängligt. Innehåll och halter av analyter i certifierat referensmaterial baseras på samstämmiga analysresultat från två eller flera oberoende analysmetoder.

Eftersom certifierat referensmaterial bara finns för ett fåtal föreningsgrupper, t ex PCB och PAH, blir man ofta hänvisad till att validera sin analysmetod genom ett spikat prov med en kända mängder av aktuella föreningar. Fördelen med det förfarandet är att halten är känd, vilket gör att metodens utbyte kan bestämmas exakt. Nackdelen är att föreningarnas interaktion med matrisen (t ex jord och sediment) inte blir densamma i spikade prov som i naturligt åldrade. Det gör att utbytet av motsvarande föreningar vid analys av autentiska prover inte behöver vara detsamma som i spikade prover. I det här arbetet användes spikade sand- och torvprover för validering av analysmetodiken.

Halter påvisade med kemiska analyser behöver inte nödvändigtvis korrelera med den mängd som är biologiskt tillgänglig, och därmed kan brytas ner av mikroorganismer eller ge effekt på marklevande organismer (3). Ett sätt att uppskatta biotillgängligheten är med biologiska tester (1). Där kommer både exponeringen och toxiciteten mot testorganismen att påverka resultatet. Av praktiska skäl kan förstås bara ett fåtal organismer testas. Det är då viktigt att man inte bara tittar på effekten på den aktuella arten, utan också mäter upptaget i växten eller djuret. Testorganismen kan nämligen vara relativt okänslig för det aktuella ämnet, men genom att det tas upp kan det spridas vidare i näringskedjan till mer känsliga organismer.

Ett annat skäl till att kemiska analyser bör kompletteras med biologiska tester är att man sällan vet exakt vilka ämnen man ska analysera. Det gäller särskilt vid äldre föroreningar och efter behandling av marken. Ett relativt ogiftigt ämne kan då ha överförts till något mer toxiskt som man inte letar efter i analysen, eller så kan behandlingen ha påverkat tillgängligheten.

Det här försöket visade att de mycket svårslösliga föreningarna karbazol och fluoranten fördelade sig så ojämnt i sanden att analyserna av små uttagna prover inte sade något om nedbrytningen.

I de övriga fallen hade fukthalt och temperatur betydelse för förloppet, medan tillsatsen av extra substrat och näring inte påverkade resultatet. 3-metylbensoesyra bröts ner bra vid tillräcklig fukthalt och temperatur, och avgången till luft var försumbar. Kraven på fukthalt, syre och temperatur tyder på att *in situ*-behandling inte skulle vara effektivt under svenska förhållanden.

För p-kresol gynnades nedbrytningen av hög fukthalt och låg temperatur, medan avdrivningen till luften var störst vid låg fukthalt och hög temperatur.

Mängden m-xylenol minskade inte lika mycket som 3-metylbensoesyra och p-kresol. Inblandningen av m-xylenol var inte heller lika jämn som för dessa, vilket gör resultaten mer svårtolkade. De flesta behandlingarna gav mellan 60 och 80% minskning av m-xylenol, men vid hög temperatur och låg fukthalt berodde nästan hela minskningen på avdrivning. Vid hög fukthalt berodde 60-80% av minskningen på biologisk (eller kemisk) omvandling.

De biologiska testerna gav rimliga utslag, jämfört med effekten av de rena föreningarna på testorganismerna (1). En något större effekt än väntat på växterna kan förklaras med synergistiska effekter eller toxiska omvandlingsprodukter. En mindre effekt än väntat av karbazol på maskarna visar på problemen med svårösliga föreningar i masktestet, som bygger på en vattenextraktion.

5. Referenser

1. Malmberg, M., Allard, A-S. och Remberger, M.: "Utveckling av biologiska metoder för bedömning av förorenad mark" IVL rapport B 1294 (1998).
2. Remberger, M., Hynning, P-Å. and Neilson, A.H.: "Comparison of procedures for recovering chloroguaiacols and chlorocatechols from contaminated sediments", Environ. Toxicol. Chem. 7 (1988) 795-805.
3. Alexander, M.: "How toxic are toxic chemicals in soil", Critical Review, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 2713 2717.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbete för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forsknings- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie).

IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden.

IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt.

IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsserie registreras i IVLs A-serie.

Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 20 75
Fax: +46 472 26 20 04