

Undersøgelses- og
moniteringsprogram for
omsætningen af miljøfremmede
stoffer i slammineraliseringsanlæg
og slamlager

Hedeselskabet

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	7
SAMMENFATNING	9
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 INDLEDNING	13
2 KARAKTERISTIK AF STOFFERNE OG DERES NEDBRYDNING	15
2.1 LAS.....	15
2.1.1 Nedbrydning af LAS.....	15
2.2 NPE.....	18
2.2.1 Nedbrydning af NPE.....	19
2.3 PAH.....	20
2.3.1 Nedbrydning af PAH'er.....	22
2.4 DEHP.....	25
2.4.1 Nedbrydning af DEHP.....	26
2.5 OPSUMMERING AF NY VIDEN OMMFS.....	28
2.5.1 Kompostering.....	28
2.5.2 Efterbeluftning.....	29
3 MONITERINGSPROGRAM	30
3.1 LAGERFORSØG.....	32
3.1.1 Forsøgsopstilling.....	32
3.2 SLAMMINERALISERINGSFORSØG.....	33
3.2.1 Slammineraliseringsanlæg.....	34
3.2.2 Forsøgsbassinernes historik.....	35
3.2.3 Forsøg.....	36
3.2.4 Forsøgsopstilling.....	36
4 RESULTATER OG DELDISKUSSIONER	39
4.1 RESULTATER FRA LAGERFORSØG MED UDRÅDNET SPILDEVANDSSLAM.....	39
4.1.1 NPE.....	39
4.1.2 DEHP.....	40
4.1.3 LAS.....	41
4.1.4 PAH.....	41
4.1.5 Støtteparametre.....	43
4.1.6 Dybdeforsøg med udrådet spildevandsslam.....	44
4.1.7 Toksicitets test.....	47
4.2 RESULTATER FRA LAGERFORSØG MED BIOLOGISK OVERSKUDSSLAM.....	47
4.2.1 NPE.....	48
4.2.2 DEHP.....	48
4.2.3 Støtteparametre.....	48
4.2.4 Dybdeforsøg med biologisk overskudsslam.....	49
4.3 TEMPERATUR MÅLT I FORBINDELSE MED LAGERFORSØGET.....	51
4.4 DISKUSSION AF LAGERFORSØG.....	52
4.5 RESULTATER FRA SLAMMINERALISERINGSFORSØG.....	54
4.5.1 NPE.....	54
4.5.2 DEHP.....	55
4.5.3 LAS.....	55
4.5.4 PAH.....	56
4.5.5 Temperatur.....	57
4.5.6 Dybdeforsøg.....	60
4.6 DISKUSSION AF SLAMMINERALISERINGSFORSØG.....	62
5 SAMLET DISKUSSION	67
6 KONKLUSION	69

REFERENCER	70
BILAG	75
BILAG 1: BESKRIVELSE AF RENSEANLÆG.....	75
BILAG 2: STATISTIK.....	77
BILAG 3: ANALYSEPROGRAM	85
BILAG 4: ØKOTOKSIKOLOGISK TEST	88
BILAG 5: SUPPLERENDE RESULTATER	90

Forord

Projektet

Nærværende projekt er støttet af Miljøstyrelsen under rådet for genanvendelse og mindre forurenende teknologi. Derudover er opnået støtte fra Høje-Taastrup Kommune, I/S KAVO og Slagelse Kommune.

Projektet omhandler nedbrydning af miljøfremmede stoffer i slammineraliseringsanlæg og slamlagre. Projektet er udført i perioden medio 1998 til primo 2000. Monitoringsforsøg (fuldskalaforsøg) fandt sted i perioden februar 1999 til november 1999.

Udførende institution

Hedeselskabet Miljø- og Energi as (Hedeselskabet) har været ansvarlig for den overordnede tilrettelæggelse og gennemførelse af forsøg og afrapportering. DMU, Silkeborg, har været involveret i forsøg med undersøgelse af spildevandsslammets toksikologisk effekt.

Alt analysearbejde er udført på Miljø-Kemi's laboratorium i Viborg.

Styringsgruppe

Projektet har været fulgt af en styringsgruppe bestående af :

- Svend E. Jepsen, Miljøstyrelsen
- Linda Bagge, Miljøstyrelsen
- Eva Vestergård, Miljøstyrelsen
- Magnus Brink, Plantedirektoratet
- Hans Brix, Århus Universitet
- Helle Wicklow, KAVO
- John Jensen, DMU

Derudover følgende deltagere fra Hedeselskabet :

- Sune Aagot
- Gitte Hansen
- Steen M. Nielsen
- Jens R. Schrøder

Hedeselskabet takker for et godt samarbejde med de deltagende renselanlæg, sponsorer og deltagere i styringsgruppen.

Sammenfatning

Afskæringsværdier

I 1997 blev der indført afskæringsværdier for indholdet af miljøfremmede stoffer i spildevandsslam i relation til jordbrugsanvendelse. I år 2000 og 2002 vil kravene til spildevandsslam, der ønskes udspremt på landbrugsarealer, blive yderligere skærpet (bekendtgørelse nr. 49 af 20. januar 2000 – ”slambekendtgørelsen”). Det er derfor af både økonomiske og miljømæssige årsager nødvendigt at finde metoder, hvorved indholdet af disse stoffer kan nedbringes, således at en fortsat jordbrugsanvendelse kan finde sted.

Formål

Formålet med dette projekt var at belyse nedbrydningen af de miljøfremmede stoffer: LAS, NPE, DEHP og Σ PAH, under simpel lagring, under lagring med mekanisk vending og under behandling i slammineraliseringsanlæg.

Forsøg

Fuldskalaforsøgene forløb fra februar 1999 til november 1999. Der blev foretaget forsøg med både biologisk (aktivt) spildevandsslam og med udrådneth spildevandsslam (benævnes herefter hhv. biologisk overskudsslam og udrådneth spildevandsslam).

Lagerforsøgene bestod i lagring af ca. 15 m³ hhv. biologisk overskudsslam og udrådneth spildevandsslam (med et tørstofindhold på hhv. 20% og 26%) i containere gennem hele forsøgsperioden. Sideløbende hermed blev en slamstak på 15 m³ med udrådneth spildevandsslam henlagt på betongulv og vendt mekanisk hver 14-20 dag perioden igennem.

Til slammineraliseringsforsøget blev anvendt et bassin på Kallerup slammineraliseringsanlæg der blev etableret og sat i drift i 1996. Til brug i forsøget blev tilført ca. 240 m³ udrådneth spildevandsslam til bassinet (med et tørstofindhold på 2-3%).

Nedbrydning af de miljøfremmede stoffer blev fulgt ved prøvetagninger i de respektive forsøg gennem hele forsøgsperioden. Analyser af de miljøfremmede stoffer blev suppleret med analyser af glødetab, pH, BI₅, COD samt total N, P, C. Derudover blev redoxpotentialet og temperaturen målt. Fem gange under forsøgsperioden blev der i lagerforsøget udtaget prøver til en økotoxikologisk screeningstest.

Resultater og konklusioner *-lagerforsøg*

Lagerforsøget med udrådneth spildevandsslam viste, at koncentrationen af LAS kunne reduceres med ca. 41%, PAH med 0-27%, DEHP med 0-14% og NPE med 0%, efter ni måneders lagring i container. Der blev ikke fundet en nedbrydning af de miljøfremmede stoffer i forsøg med biologisk overskudsslam. I fuldskalaforsøgene med biologisk overskudsslam og udrådneth spildevandsslam blev der udtaget dybdeprofiler og fundet en reduktion af alle de miljøfremmede stoffer i de øverste 20 cm af det lagrede spildevandsslam, sammenlignet med slam i dybden 20-120 cm. Den reduktion der blev fundet

i lagerforsøget med udrådnat spildevandsslam kan derfor kun tilskrives nedbrydning i det øverste lag.

Mekanisk vending (iltning) af spildevandsslammet havde en positiv effekt på reduktionen af de miljøfremmede stoffer. NPE, DEHP, LAS og Σ PAH blev reduceret med hhv. 43%, 47%, 90% og 32%.

Resultater og konklusioner
-Slammineraliseringsforsøg

Slammineraliseringsanlæg blev fundet, at være en effektiv metode til nedbrydning af de miljøfremmede stoffer. Reduktioner på ca. 93%, 60%, 98% og 60% blev opnået for hhv. NPE, DEHP, LAS og PAH. De miljøfremmede stoffer blev fundet at kunne omsættes i hele slamresten og ikke kun i det øverste slamlag. Nedbrydningens størrelse er sammenlignelig med, hvad der er opnået ved kompostering og efterbeluftning.

Generel konklusion

Generelt blev det påvist, at *ilt* er den afgørende faktor for nedbrydningen, mens *temperaturen* har betydning for hastigheden hvormed nedbrydningen sker. Nedbrydning under anaerobe forhold var ringe, hvilket stemmer overens med den kendte viden om nedbrydning af miljøfremmede stoffer.

Summary and conclusions

Limit values

In 1997 the Danish Environmental Protection Agency introduced limit values for organic pollutants in sewage sludge bound for agricultural purposes. In the years 2000 and 2002 the limit values will be lowered (bekendtgørelse nr. 49 af 20. januar 2000 – ”slambekendtgørelsen”). Due to both economical and environmental reasons it will be necessary to find methods that can reduce the concentration of organic pollutants in sewage sludge thus enabling a continuous use of sewage sludge as an organic fertiliser on agricultural land.

Purpose

The purpose of this project was to examine the degradation of the organic pollutants: LAS, NPE, DEHP og Σ PAH, under long term storage, under long term storage with mechanical turning and during treatment in a reed bed treatment system (in the following called *constructed wetland*).

Experiments

Full-scale experiments were carried out from February 1999 until November 1999. Experiments were made with both biological (activated) sludge and anaerobically digested sludge.

The storage experiments were carried out by storing approx. 15 tons of biological sludge and approx. 15 tons of anaerobically digested sludge (with a dry weight of 20% and 26% respectively) in containers in nine months. Parallel to these experiments a stack of anaerobically digested sludge was placed on a concrete floor and turning carried out every 14 to 20 days during the nine months.

For the constructed wetland experiments one of eight basins at Kallerup Sewage Treatment Plant was used (Kallerup is situated west of Copenhagen). The constructed wetland at Kallerup Sewage Treatment Plant was established in 1996. For experimental use approx. 240 m³ of anaerobically digested sludge were pumped into the basin (dry weight approx. 2-3%).

Degradation of the organic pollutants mentioned were observed by taking samples in the respective experiments during the nine months in 1999. Analyses of the organic pollutants were supplemented with analyses of volatile solids, pH, BOD, COD and N, P, C. Furthermore the redoxpotential and temperature were sampled. Five times during the experiments ecotoxicological tests were made of the stored sludge.

Results and conclusions *-Storage experiments*

Storage experiments with anaerobically digested sludge showed reductions of approx. 41% for LAS, 0-27% for Σ PAH, 0-14% for DEHP and 0% for NPE, after nine months of storage in containers. Reductions were not found for the organic pollutants in the experiments with the activated sludge. During the experiments with both activated sludge and anaerobically digested sludge a column (covering top to bottom) was taken. When compared with the stored sludge in the depth 20 to 120 cm reductions in the concentration

of organic pollutants were found in the upper 20 cm only. The reduction found in the storage experiments may therefore only be ascribed to the degradation found in the upper 20 cm.

Turning (oxidation) of the sludge had a positive effect on the reduction of the organic pollutants. NPE, DEHP, LAS and Σ PAH were reduced with 43%, 47%, 90% and 32% respectively.

Results and conclusions
-Constructed wetland ex-
periments

Constructed wetland was found to be an efficient method in regard to degradation of the organic pollutants. Reductions of approx. 93%, 60%, 98% and 60% were obtained for NPE, DEHP, LAS and PAH respectively. The organic pollutants were mineralised in the whole depth and not only in the upper layer of sludge. The size of the reduction obtained is comparable with newly published results from experiments with composting and after-oxidation of sludge.

General conclusion

It was found that oxygen is the limiting factor in the degradation of organic pollutants while temperature has influence on rate of degradation. Degradation under anaerobic conditions were negligible, which is comparable with the known knowledge regarding organic pollutants from literature.

1 Indledning

Formål

Projektets formål var at undersøge og monitorere omsætningen af miljøfremmede organiske stoffer i spildevandsslam. De miljøfremmede organiske stoffer omfatter i den forbindelse LAS, NPE, PAH'er og DEHP (benævnes samlet for MFS i dette projekt).

Projektet blev udført som fuldskalaforsøg med behandling af udrådnat spildevandsslam i slammineraliseringsanlæg, samt lagring af hhv. biologisk overskudsslam og udrådnat spildevandsslam i slamlagre over en periode på ca. 9 måneder. Der blev desuden udtaget dybdeprofiler i de ovenstående forsøg for, at kunne vurdere nedbrydningen som funktion af slamlagets dybde.

Baggrund

Projektets relevans afspejles af slambekendtgørelsen, hvori der er fastsat afskæringsværdier for LAS, NPE, Σ PAH og DEHP (tabel 1-1). Afskæringsværdierne betyder, at spildevandsslam i større grad end tidligere (før 1997), hvor kun tungmetaller var omfattet af bekendtgørelsen, er blevet sværere at afsætte til landbruget.

Afskæringsværdierne skærpes yderligere den 1. juli 2000 og 1. juli 2002, hvilket gør forskning i stoffernes nedbrydning vigtig, hvis landbruget også i fremtiden skal være aftager af spildevandsslam.

Tabel 1-1 Afskæringsværdier for MFS iflg. slambekendtgørelsen (bekendtgørelse nr. 49 af 20. januar 2000).

Stofgruppe	Afskæringsværdi gældende til 30.06.2000 mg/kg TS	Afskæringsværdi gældende fra 01.07.2000 mg/kg TS	Afskæringsværdi gældende fra 01.07.2002 mg/kg TS
LAS	2.600	1.300	1.300
NPE	50	30	10
DEHP	100	50	50
Σ PAH	6	3	3

Baggrunden for afskæringsværdierne skyldes et omfattende arbejde udført af en arbejdsgruppe under Miljøstyrelsen i 1995, hvor bl.a. stoffernes miljømæssige egenskaber og toksicitet blev vurderet i forhold til andre kemiske stoffer der forefindes i spildevandsslam (Kristensen et al., 1996).

En omsætning af MFS vil resultere i en forbedret slamkvalitet, der vil gøre det muligt at genanvende spildevandsslammet til f.eks. udbringning på landbrugsjord. Et veldrevet og korrekt dimensioneret slammineraliseringsanlæg medfører forhold der muliggøre nedbrydningen af MFS i spildevandsslammet. Miljøstyrelsen opgiver i en ny statusredegørelse slamdisponering (fra renseanlæg i Danmark) til slammineraliseringsanlæg til 4.287 tons tørstof i 1998 (Miljøstyrelsen, 2000). Hedeselskabet opgør behandlingskapacitet i

slammineraliseringsanlæg til hhv. 10.000 tons tørstof i 1998 og 22.000 tons tørstof i 2001 (Nielsen, 1998a; Nielsen, 1998b).

Fuldskalaforsøg med monitorering af nedbrydningen af miljøfremmede stoffer i slammineraliseringsanlæg har ikke før været beskrevet i litteraturen. Koncentrationerne af de fire grupper af miljøfremmede organiske stoffer har før været fulgt ved screeningsundersøgelser udført af Hedeselskabet, samt i forbindelse med tømning af slammineraliseringsanlæg (Nielsen, 1995; Nielsen, 1998a; Nielsen, 1998b). Analyseresultaterne fra disse undersøgelser har indikeret, at koncentrationerne af disse stoffer kan reduceres over tid.

Rapporten

Rapporten er delt i en kort introducerende teoretisk del og en eksperimentel del, hvor resultaterne fra fuldskalaforsøgene præsenteres.

Den teoretiske del giver en kort introduktion til MFS's anvendelse og nedbrydningsforhold under aerobe og anaerobe betingelser. Derudover præsenteres ny viden i relation til nedbrydning af MFS.

Den eksperimentelle del indeholder en nøje gennemgang af monitoringsprogrammet, resultater og diskussion af disse m.m.

2 Karakteristik af stofferne og deres nedbrydning

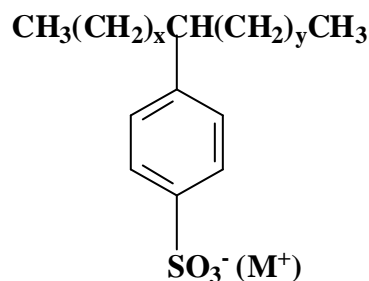
Følgende kapitel er medtaget for at give et indblik i den viden, der eksisterer i relation til nedbrydning af LAS, PAH, DEHP og NPE.

Når nedbrydningspotentialet for MFS diskuteres, er det vigtigt at sondre mellem laboratorieforsøg og feltforsøg. De fleste data opnås ved laboratorieforsøg. Der kan være forskelle på substratets koncentration og ikke mindst koncentrationen af andre stoffer, mængden af mikroorganismer tilpasset det givne miljø, temperatur og iltindhold. Oftest udføres laboratorieforsøg ved høj stabil temperatur (20-25°C), hvilket ikke umiddelbart er foreneligt med feltforsøg, hvor temperaturen varierer betydeligt over både døgnet og året. Der vil derfor være større udsving i mikroorganismernes aktivitet, når test udføres under feltforsøg. Typisk tilføres stoffet i en højere koncentration under laboratorieforsøg, og ofte til et substrat, der har et mikrobielt samfund tilpasset det specifikke stof. Iltforholdene er ofte mere variable under feltforsøg, hvor slammatrisen (subsidiært jordmatrisen) kan bestå af aerobe- og anaerobe zoner, hvorimod matrisen ofte er homogen under laboratorieforsøg.

2.1 LAS

Vaskeaktiv komponent

LAS er en vaskeaktiv komponent (surfactant eller tensid) i vaske- og rengøringsmidler. Ifølge den seneste undersøgelse, udført af Miljøstyrelsen, skønnes det, at der benyttes 6.500–7.000 tons LAS årligt i Danmark (Breinholt, 1996)



Struktur

LAS hører til gruppen af anioniske tensider, der altid består af en hydrofobisk og en hydrofil gruppe. Den største gruppe af anioniske tensider er alkylarylsulfonater, hvortil LAS hører. Gruppen er kendetegnet ved at bestå af en alkylkæde på mellem 10 og 15 C-atomer, hvortil der er bundet en aromatisk ring med en sulfonatgruppe, SO_3H eller SO_3Na (Painter, 1992) (figur 2-1). Den aromatiske del kan også forekomme som naftalen, toluen, xylen eller phenol (Davidsohn og Milwidsky, 1978). Kulstofkæden udgør den hydrofobe del af detergenten, mens sulfonatdelen har hydrofile egenskaber.

Figur 2-1 Strukturformel for LAS ($M = \text{Na}^+$ eller K^+ , $x = 0-5$, $y = 7-10$) (Painter, 1992).

Sorption

2.1.1 Nedbrydning af LAS

I miljøet vil sorption have betydning for mobiliteten og dermed potentialet, hvormed LAS vil kunne nå grund- og overfladevand, men sorption har også

betydning for biotilgængeligheden og dermed på toksiciteten og nedbrydningspotentialer for LAS.

Nedbrydningsforløb

Nedbrydningsforløbet kan forenklet opdeles i fire trin (Schöberl, 1989; Jensen, 1999):

- ω -oxidation; omdannelse af methylgrupperne på alkylkæden til carboxylgrupper.
- β -oxidation; afkortning af alkylkæden med to kulstofenheder.
- Oxidativ ringkløvning.
- Kløvning af kulstof-svovl bindingen.

Oxidation af kulstofkæden starter ved en af de terminale methylgrupper, og forløber via hydroperoxid, alkohol og aldehyd til carboxylsyre (Schöberl, 1989). Det første detekterbare nedbrydningsprodukt er ω -carboxylat (Schöberl, 1989). β -oxidation starter, så snart LAS er blevet omdannet til sulfophenyl-carboxylsyre, og fortsætter indtil kulstofkæden kun har 4-5 kulstofatomer tilbage (Schöberl, 1989). Den primære proces i mineralisering er kløvning af benzenringen, hvilket kræver inkorporering af oxygen. Kløvning af benzenringen er oftest det hastighedsbegrænsende led i en nedbrydningsproces (Larson *et al.*, 1993; Ward og Larson, 1989). Det første produkt i processen formodes at være et cyklisk peroxid, der omdannes til pyrocatechol under tilstedeværelsen af NAD^+ . Selve ringkløvningen sker ved α -kløvning, hvilket er fundet af bl.a. Baggi *et al.* (1972).

Nedbrydningsprodukterne er hovedsageligt CO_2 , vand og sulfat. LAS' katabolisme betyder, at mikroorganismene, hovedsageligt bakterier, skal være i stand til at nedbryde alle de strukturer, der indgår i LAS, herunder alkylkæden (10 til 15 C-atomer), den aromatiske ring og kulstof-svovl bindingen på benzenringen. Ikke alle bakterier involveret i nedbrydning af LAS har enzymatisk potentiale til nedbrydning af alle de forskellige strukturer nævnt her, hvorfor en blandet kultur af mikroorganismer/bakterier typisk vil øge katabolismen/mineraliseringen af LAS molekyler.

Aerob nedbrydning

LAS er ved gentagne uafhængige forsøge fundet at være let nedbrydelig under aerobe forhold, mens LAS som udgangspunkt ikke nedbrydes under anaerobe forhold. I det følgende refereres kort til forsøg, der illustrer dette.

Larson *et al.* (1993) har ved laboratorieforsøg undersøgt nedbrydningen af LAS (C10-C14) i slam, der kontinuerligt blev tilført oxygen (aktivt slam). Nedbrydningskinetikken for C10-C14 LAS blev fundet at være sammenlignelig og reproducerbar over forskellige slamprøver. Halveringstiderne for mineralisering af LAS lå for summen af LAS-homologer på mellem 1,5 og 2,2 dage.

Federle og Itrich (1997) har foretaget et laboratorieforsøg, hvor nedbrydningen af LAS i aktivt slam fra to spildevandsanlæg i Ohio (USA) blev undersøgt. LAS blev forud for forsøgsstart tilsat slammet i en koncentration på 1 mg/l. I begge typer slam blev LAS nedbrudt hurtigt efter tilsætning. Således var der efter 6 timer kun 1,8 til 3,4% tilbage. Forsøget blev udført med ^{14}C -

mærket LAS således, at nedbrydningsprodukterne kunne følges. Kort efter LAS-tilsætning sås en stigning i andelen af polære metabolitter, herunder primært sulfophenyl-carboxylsyre. Inkorporering af ^{14}C i den mikrobielle biomasse udgjorde ca. 40%, og nåede et maksimum efter 6-8 timer. CO_2 mængden var i samme størrelsesorden, og fulgte nøje inkorporeringen i den mikrobielle biomasse (Federle og Itrich, 1997).

Ward og Larson (1989) har undersøgt nedbrydningspotentialet for LAS opblandet med jord. I laboratoriet blev LAS tilsat jord fra to lokaliteter i USA, Rapid City og Harleysville. Jord fra Rapid City har gennem en lang årrække modtaget slam, hvilket har resulteret i et højt tungmetallindhold i jorden. Jorden fra Harleysville har kun i en kortere årrække modtaget slam. Individuelle LAS-homologer blev blandet i udrådnat slam og tilsat glas indeholdende de respektive jordtyper (35% fugtighed). Koncentrationsniveauerne var hhv. 2,5, 25 og 250 mg/kg. Nedbrydningen af LAS homologerne fulgte nøje en 1. ordens reaktion. Halveringstiden for nedbrydning af C_{10} til C_{14} var på mellem 18 og 26 dage i jord fra Rapid City, hvilket ligger tæt på halveringstiderne fundet af Waters *et al.* (1989) ved markforsøg (se næste afsnit). Halveringstiden for LAS i Harleysville jorden var ca. 16 dage, dvs. kortere end for Rapid City jorden. Endvidere kunne der observeres en lag-fase på 16-18 dage, før nedbrydningen gik i gang. Dette tyder på, at mikroorganismene kræver en tilvænning/opformering for at kunne nedbryde LAS, hvis de ikke før har været eksponeret for LAS.

Waters *et al.* (1989) har, på baggrund af et fuldskala forsøg med slamudbringning på 42 arealer i England, undersøgt LAS nedbrydningen i jorden (de øverste 20 cm af jordprofilen). Arealerne blev tildelt slam i mængder af 0-11,7 kg m^{-2} i flere år, sidste gang i 1986. På baggrund af den summerede LAS-mængde udbragt gennem årene, blev det ved prøvetagning og analyse i foråret 1987 fundet, at på 47,6% af arealerne var LAS-tabet >99% (eller ikke måleligt). På 45,2% af arealerne var tabet 98,9-95%, og på de resterende arealer var tabet ikke under 80% (Waters *et al.*, 1989).

Mineraliseringseffektiviteten af LAS falder signifikant ved lav temperatur og under anaerobe inkuberingsbetingelser (Litz *et al.*, 1987). Waters *et al.* (1989) har ved markforsøg tilsvarende påvist faldende LAS nedbrydning som følge af lav temperatur. Forskellen mellem nedbrydning i sommer- og vinterperioden var en faktor 4-8. Dvs. halveringstiden nås 4-8 gange hurtigere om sommeren sammenlignet med vinteren. Disse forhold indikerer, at mikroorganismer spiller en stor rolle ved nedbrydning af LAS.

Anaerob nedbrydning

Larson *et al.* (1993) har i laboratorieforsøg påvist et lavt potentiale for nedbrydning af LAS i anaerobt slam. Hvis slammet derimod i en kortere eller længere periode, før placering i anaerob rådnetank, blev eksponeret for oxygen kunne nedbrydningen af LAS forløbe. Inden inkubering blev slammet udsat for en kort periode (5-6 timer) under aerobe betingelser. Halveringstiden for LAS-homologer blev fundet til mellem 2,1 og 2,6 dage, hvilket ikke er signifikant forskellig fra halveringstider under aerobe betingelser. Perio-

den med aerobe betingelser før anaerob inkubering tillader ω -oxidation af en af de terminale methylgrupper på kulstofkæden, hvilket er det eneste trin i nedbrydningen af LAS, der kræver molekylær oxygen (Larson *et al.*, 1993). Således vil nedbrydning under anaerobe betingelser kunne fortsætte uden oxygentilførsel, så snart det intermediaære sulfophenylcarboxylat er blevet dannet.

Marcomini *et al.* (1989) har målt LAS i slam, deponeret på losseplads, og fulgt nedbrydningen over en 13 år lang periode. Den første måling foretaget i slammet viste et LAS-indhold på 9160 mg/(kg TS). To, fem, ti og tretten år efter var reduktionen i det deponerede slam hhv.: 6, 65, 83 og 98% (Marcomini *et al.*, 1989).

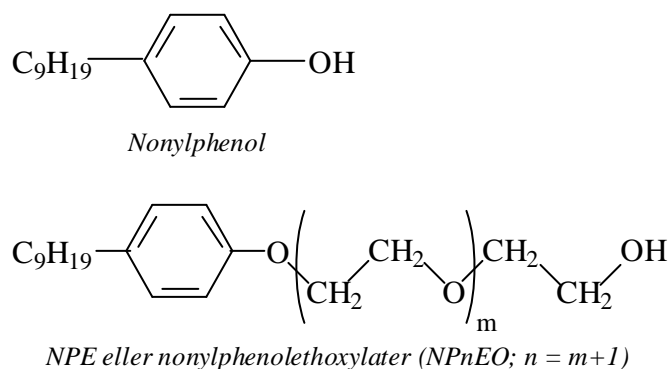
Anaerobt bundsediment i et vandhul, der har modtaget vaskevand over en 25 års periode, blev undersøgt for en evt. nedbrydning af LAS (Federle og Schwab, 1992). På trods af, at der kunne observeres en nedbrydning af lineær alkoholethoxylat på 24% efter 87 dage, kunne der ikke detekteres nogen nedbrydning af LAS.

2.2 NPE

NPE eller nonylphenoethoxylater er en gruppe af non-ioniske detergenter i mange rengørings- og vaskemidler. Storforbrugere af NPE er producenter af rengørings- og vaskemiddels detergenter, tekstilbranchen, papirproducenter og den almindelige forbruger. NPE findes ofte i de samme produkter som LAS (afsnit 2.1).

Struktur

NPE dækker over en gruppe af nærtbeslægtede kemiske forbindelser med et antal ethoxygrupper (NPnEO, $n = 1-20$) (figur 2-2). Grundmolekylet er nonylphenol (NP). I det følgende behandles NP, NP1EO (nonylphenoethoxylat 1), NP2EO (nonylphenoethoxylat 2), hvilket er de forbindelser, der er omfattet af slambekendtgørelsen. Ovenstående er nedbrydningsprodukter af NPE.



Figur 2-2 Strukturformler for NPE (Jones og Westmoreland, 1998).

Nedbrydningsvej

2.2.1 Nedbrydning af NPE

Nedbrydning er rapporteret at kunne forløbe både aerobt og anaerobt (Ejlertsson *et al.*, 1999; Marcomini *et al.*, 1989). De metaboliske nedbrydningsveje kendes ikke eksakt, men biotransformation menes at starte ved den hydrofile ende af molekylet, hvorefter C-2 enheder fjernes et af gangen, hvilket giver nedbrydningsprodukterne NP1EO og NP2EO (Ejlertsson *et al.*, 1999). Fordi NP1EO og NP2EO er mindre hydrofile end de langkædede NPE-polyethoxylater, vil de i en vis udstrækning være udsat for ikke-biologisk eliminering grundet sorption til hydrofobiske bestanddele i slammet, organisk stof m.v. (Ejlertsson *et al.*, 1999). Nye undersøgelser tyder på, at der kan ske carboxylering af NPE, hvilket kan resultere i en stigende koncentration af NPE i f.eks. lagret spildevandsslam (VKI, 2000).

Aerob nedbrydning

Efter udspreddning af spildevandsslam på landbrugsjord i maj måned 1986, blev nedbrydningen af NPE fulgt over syv måneder. Samme dag som spildevandsslammet blev spredt, blev koncentrationen bestemt til 4,7 mg/kg ts for NP, 1.1 mg/kg ts for NP1EO og 0,095 mg/kg ts for NP2EO. Efter tre uger var koncentrationen reduceret til 20% af startkoncentrationen. Ved en ny analyse, efter yderligere tre måneder, var koncentrationen reduceret til ca. 10% af startkoncentrationen. De følgende syv måneder blev der ikke fundet yderligere nedbrydning af NPE, hvorfor den resterende del anses for værende mere eller mindre persistent (Marcomini *et al.*, 1989). Ovenstående indikere, at en mængde NPE vil bindes irreversibelt til partikler og organisk materiale, men samtidig, at den andel af NPE, der er til stede i porevand og på overfladen af partikler nedbrydes hurtigt (Marcomini *et al.*, 1989). Bl.a. på baggrund af denne undersøgelse estimerede Marcomini *et al.* (1989) halveringstider for nedbrydning af NPE i slam udbragt på landbrugsjord (tabel 2-1).

Tabel 2-1 Nedbrydning af NPE i spildevandsslam udbragt på landbrugsjord (Marcomini *et al.* (1989).

Stofgruppe	Initiale fase t½ (dage)	Mellemfase t½ (dage)	Slutfase t½ (dage)
NP	8	90	>360
NP1EO	7	150	>360
NP2EO	8	150	>360

Jones og Westmoreland (1998) har udført forsøg med samkompostering af slam fra uldproduktion med have-/parkaffald for at bestemme nedbrydningen af NPE og ethoxylater under komposteringsprocessen. Komposteringen foregik over en 14 ugers periode, hvor komposten henlå på en betonplads. Hver 3-4 dag blev komposten vendt. NPE udgjorde 1,2% af slammet før sammenblanding med have-/parkaffaldet. Det blev fundet, at NPE kunne nedbrydes fra 14 g/kg ts (komposttørstof) til 1,2 g/kg ts, efter det 14 uger lange komposteringsforløb (Jones og Westmoreland, 1998). Dette svarer til en reduktion på ca. 91%.

Anaerob nedbrydning

Marcomini *et al.* (1991) har undersøgt nedbrydningen af LAS og NP + NP1EO i slam deponeret på losseplads. Slammet henlå på en losseplads i 11

år. Ved prøvetagning efter ½ år var koncentrationen af NP + NP1EO 252 mg/kg TS, mod 39 mg/kg TS efter 11 år. Dette svarer til en reduktion sted på ca. 85%.

Ejlertsson *et al.* (1999) har udført laboratorieforsøg med spildevandsslam, der ligeledes havde været deponeret på losseplads. Spildevandsslammet blev tilsat en NPE-blanding bestående af NP, NP1EO og NP2EO med fordelingen 0,15%, 70% og 28%. NPE-blandingen blev tilsat i en koncentration på 2 mg/l spildevandsslam (der var et mindre baggrundsniveau af NPE i spildevandsslammet). Efter ca. 50 dage var koncentrationen af NP1EO faldet til ca. 15%, mens NP2EO koncentrationen var faldet til nogle få procent. Derimod var koncentrationen af NP steget fra 0,15% til ca. 80%. Koncentrationerne forblev tilnærmelsesvis konstante indtil forsøgsafslutning efter 150 dage. Dette tyder på, at NP1EO og NP2EO nedbrydes til NP, men samtidig, at grundmolekylet (NP) ikke nedbrydes under de pågældende betingelser.

I en nylig undersøgelse, udført af Århus Amt, er bl.a. nedbrydningen af NPE blevet undersøgt under lagring af spildevandsslam i container i op til 6 måneder. Ved prøvetagning efter 6 måneder kunne der ikke detekteres en nedbrydning af NPE. Dette på trods af, at NPE koncentrationen var lavere end udgangskoncentrationen både efter 1 og 3 måneder (Århus Amt, 1998).

2.3 PAH

I det følgende omfatter PAH'er de ni stoffer/stofgrupper omfattet af slambe-kendtgørelsen.

Tabel 2-2 Fysiske-kemiske data for udvalgte PAH'er (Jensen, 1996).

Stof	Molvægt	Smeltepunkt	Kogepunkt	Damptryk	Vandopl.	Ford.koeff.	Ford.koeff.	Ford. koeff.
	MW (g mol ⁻¹)	T _m (°C)	T _b (°C)	p* (Pa)	C _w * (mg L ⁻¹)	K _H vand/luft	log K _{ow} oktanol/vand	log K _{oc} vand/jord (estim.)
Acenaphthen	154,2	96	279	0,300	3,42	6,0·10 ⁻³	3,92	3,24
Flouren	166,2	117	295	0,090	1,98	4,1·10 ⁻³	4,18	3,51
Phenanthren	178,2	98	339	0,016	1,20	1,6·10 ⁻³	4,57	3,91
Flouranthen	202,3	111	375	1,3·10 ⁻³	0,21	5,0·10 ⁻⁴	5,22	4,59
Pyren	202,3	156	393	6,1·10 ⁻⁴	0,14	4,4·10 ⁻⁴	5,18	4,55
Benzo(b+j+k)flouranthen	252,3	184*	481*	2,6·10 ^{-7*}	1,8·10 ^{-3*}	1,6·10 ^{-5*}	6,60*	6,03*
Benzo(a)pyren	252,3	175	496	7,3·10 ⁻⁷	3,8·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁵	6,50	5,92
Indeno(1,2,3-cd)pyren	276,3	163	-	-	6,2·10 ⁻²	-	7,66	7,13
Benzo(g,h,i)perylene	276,3	277	525	1,3·10 ⁻⁸	2,6·10 ⁻⁴	5,6·10 ⁻⁶	6,90	6,34

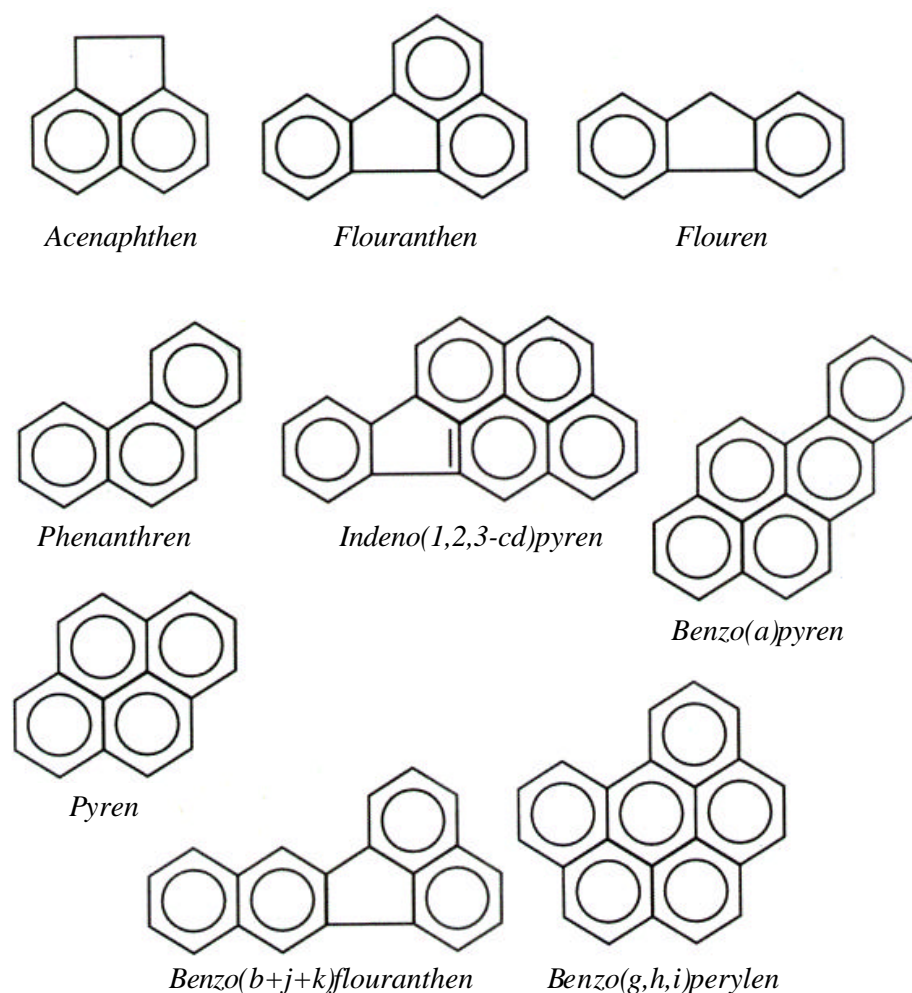
* / De angivne værdier er gennemsnit over de tre stofgrupper.

Forekomst

PAH'er forekommer i stor mængde i benzin, olieprodukter og kul. Koncentrationen af aromater (incl. monoaromater) er ca. 19-25% i dieselolie, 20-50% i benzin og 30-80% i stenkulstjære (Jensen, 1996). PAH'er frigives bl.a. ved ufuldstændig forbrænding. De væsentligste forureningskilder er transportmidler, el- og varmeproduktion samt affaldsforbrænding. En større mængde frigives ved naturlige processer såsom skovbrænde o.l. En spredning af PAH'er med luften vil kunne ske over store afstande, og er den væsentligste kilde til overfladeforurening af jord og vand.

Kemi

Kemisk omfatter gruppen af PAH'er kulbrinter, der består af stoffer med 2-7 aromatiske ringe, primært usubstituerede forbindelser. Der kan forekomme PAH'er med 10-12 aromatiske ringe, samt et utal af alkylsubstituerede PAH'er (Jensen, 1996). Stofferne er hydrofobe og dermed ringe vandopløselige. Derudover karakteriseres PAH'er ved lavt damptryk, lave K_H og høje $K_{ow/oc}$ -værdier. Strukturformler samt fysisk-kemiske data fremgår af figur 2-3.



Figur 2-3 Strukturformel for PAH'er listet i slambekendtgørelsen.

Med stigende molvægt og dermed stigende antal aromatiske ringe falder vandopløseligheden og damptrykket samtidig med, at $\log K_{ow}$ og $\log K_{oc}$ stiger. Dette indikerer, at de højearomatiske stoffer bindes kraftigere til jord end de lav aromatiske, hvilket har betydning for nedbrydningen af stofferne. Den

amerikanske miljøstyrelse har udarbejdet et simpelt klassificeringssystem til bestemmelse af organiske stoffers fordampning og mobilitet. Ved benyttelse af dette system på data opgivet i tabel 2-2 er acenaphthen, flouren og phenanthren meget flygtige mens benzo(g,h,i)perylen kun er lidt flygtigt. Resten er moderat flygtige stoffer. Alle stofferne klassificeres som ikke mobile, hvilket stemmer overens med den lave vandopløselighed, C_w^* (Jensen, 1996)(tabel 2-2).

2.3.1 Nedbrydning af PAH'er

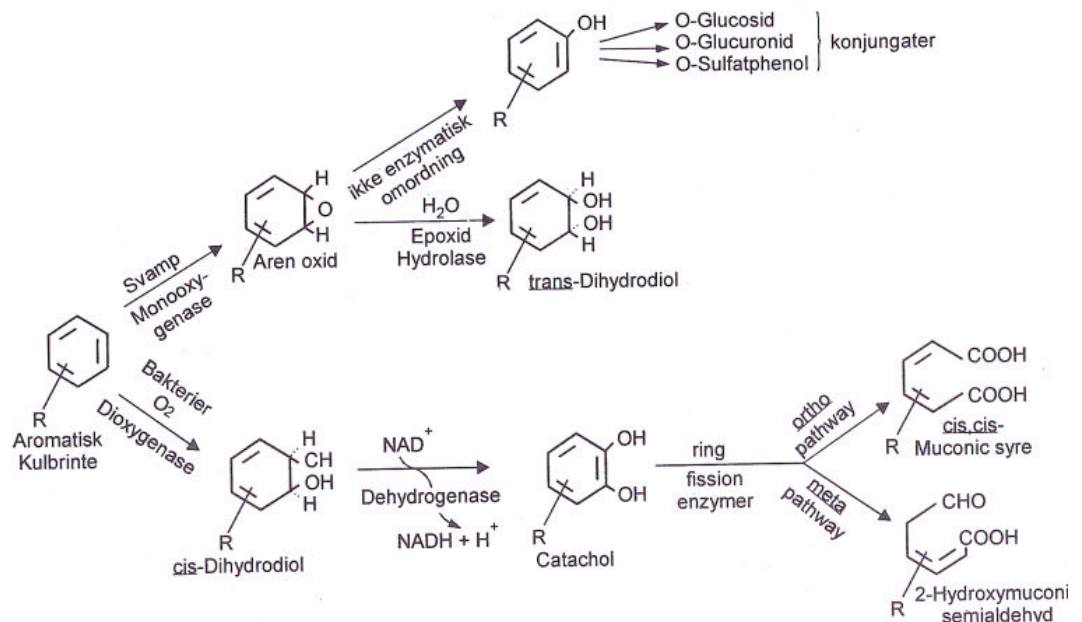
To nedbrydningsmekanismer

Der er to mekanismer, der har betydning for den mikrobielle nedbrydning af PAH'er:

- Direkte nedbrydning, hvor det enkelte stof kan udnyttes som energi og kulstofkilde for mikroorganismene.
- Co-metabolisme, hvor et givet stof omdannes sekundært med, at der sker en nedbrydning af et andet stof (primær substrat), der således vil fungere som energikilde for mikroorganismene (Jensen, 1996).

Nedbrydningsvej

Nedbrydning af de lavmolekylære PAH'er (2-3 aromatiske ringe) sker relativt hurtigt og under indvirkning af mange forskellige mikroorganismer. Enkelte bakterier og svampe kan også nedbryde flouranthen og pyren, på trods af den 4 ringede struktur og benytte disse som deres eneste energi- og kulstofkilde. Nedbrydningen af de 5 og 6 ringede PAH'er kan kun ske ved co-metabolisk nedbrydning. Nedbrydningsforløbet for de letnedbrydelige lavmolekylære PAH'er fremgår af figur 2-4.



Figur 2-4 Nedbrydningsforløbet for lavmolekylære PAH'er med de vigtigste intermediære nedbrydningsprodukter (Cerniglia, 1984; Jensen, 1996).

Det fremgår, at der er to mulige nedbrydningsforløb for PAH'er. Begge kræver oxygen til ringkløvning. Nedbrydningen er derfor afhængig af mikroorganismernes evne til at producere oxygenaser. Mikroorganismer er oftest en-

zymspecifikke, hvorfor en enkelt mikroorganisme sjældent kan nedbryde mere end et enkelt stof. Den bakterielle nedbrydning kræver tilstedeværelsen af to oxygenatomer, mens svampe kun kræver et.

Nedbrydningsvejen for kløvning af benzenringen svarer til nedbrydningsforløbet for LAS, der ligeledes kræver oxygen til kløvning af benzenringen (Larson *et al.*, 1993; Ward og Larson, 1989) (afsnit 2.1.1). Derefter kan nedbrydningen forløbe under anaerobe forhold (Larson *et al.*, 1993). Oxygen vil derfor være det hastighedsbegrænsende led i den initiale nedbrydningsproces. Nedbrydning af PAH'er er primært en funktion af strukturen og antallet af aromatiske ringe. En lineær struktur øger nedbrydeligheden.

Biotilgængelighed

Biotilgængeligheden og dermed sorption til jord og slampartikler har stor betydning for nedbrydeligheden af PAH'er, da nedbrydningen hovedsageligt foregår i vandfasen. Ved et laboratorieforsøg har Afferden *et al.* (1992) *cf.* Jensen (1996) påvist, at nedbrydningsraten af 7 forskellige PAH'er korrelerer lineært med vandopløseligheden af stofferne.

Aerob nedbrydning

Halveringstiderne for PAH'er stiger, afhængig af antallet af aromatiske ringe. Af tabel 2-3, hvor der er udført forsøg med slam tilsat jord, fremgår det, at der er stor spredning på halveringstiderne både mellem og indenfor de enkelte forsøg. Under laboratorieforhold er nedbrydningen betydeligt lavere end under markforhold, hvor PAH'erne er udsat for klimatiske forhold og dermed svingninger i de kemiske/fysiske forhold i jorden. Umiddelbart tyder dette på, at en stabil (høj) temperatur fremmer nedbrydningen. Dibble og Bartha (1979) angiver optimum temperaturen for nedbrydning af PAH'er i jord til 20°C, hvilket korrelerer med laboratorieforsøgene i tabel 2-3. Feltforsøget er ligeledes udført i en forholdsvis ukontamineret jord forud for forsøget (i relation til PAH'er), hvilket har betydet, at PAH nedbrydende organismer ikke har været tilstede. Endvidere blev jorden tilført Cu, Cr, Ni og Zn for sideløbende at undersøge optagelsen af tungmetaller i afgrøder ved slamudbringning. Således var jorden stærkt belastet med tungmetaller, hvilket ikke er sammenlignelig med almindelig landbrugspraksis.

I et laboratorieforsøg af Goodin og Webber (1995) findes det, at benzo(a)pyren er tilnærmelsesvis persistent i en slambehandlet jord. De første to uger efter forsøgets start observeredes et fald på ~20% i ¹⁴C, mens niveauet forblev stabilt resten af forsøgsperiodens 16 uger. Det initiale fald tilskrives sorption til jord, og ikke en egentlig nedbrydning. I et sideløbende forsøg blev T_{1/2} for nedbrydningen af anthracen (tre aromatiske ringe) til sammenligning fundet at være 3,2 uger. Disse resultater bekræfter, at nedbrydning af PAH'er med få aromatiske ringe er relativt let nedbrydelige, mens PAH'er med mange aromatiske ringe er næsten persistente. Andre angiver dog en vis nedbrydning af benzo(a)pyren som følge af co-metabolisk nedbrydning. Wild *et al.* (1991) rapporterer litteraturværdier på 0,3 uger til mere end 300 uger. Den store spredning kan bl.a. forklares af forskelle i forsøgsbetingelser o.l. En betydende faktor kan være, hvis forsøgsmaterialet før har været eksponeret for benzo(a)pyren (tilsvarende for andre PAH'er). Dette betyder, at

mikroorganismer, der specifikt medvirker til co-metabolisk nedbrydning af benzo(a)pyren allerede er tilstede ved yderligere eksponering med stoffet. En vis nedbrydning af PAH'er med 5-7 ringe er fundet ved et laboratorieforsøg med spikning af steril jord (Gramss *et al.*, 1999). Forsvindingsgraden blev efter 245 (og 280) dage bestemt til mellem 88,5-92,7% for 3-ringe, 83,4-87,4% for 4-ringe og 22,0-42,1% for PAH'er med 5-7-ringe (Gramss *et al.*, 1999).

Tabel 2-3 Halveringstider, $T_{1/2}$, for PAH'er. Feltforsøg: slam udspremt på mark (Wild *et al.*, 1991), Lab.forsøg 1: 500 g jord tilsat slam (jord fra 4 forskellige lokaliteter). Placeret i drivhus ved 20-30 °C (Wild og Jones, 1993). Lab.forsøg 2: 20 g jord tilsat olieholdigt slam. Placeret i mørke ved 20 °C (Keck *et al.*, 1989).

Stof	$T_{1/2}$		
	Feltforsøg (år)	Lab. Forsøg 1 (dage)	Lab. Forsøg 2 (dage)
Acenaphthen/Flouren	<3,2	44-74	26-99
Phenanthren	5,7	83-193	27-43
Flouranthen	7,8	110-184	26-74
Pyren	8,5	127-320	43-53
Benzo(b)flouranthen	9	113-282	87
Benzo(k)flouranthen	8,7	143-359	231
Benzo(a)pyren	6	120-270	151
Benzo(g,h,i)perylene	9,1	365-535	173-863

Anaerob nedbrydning

Det første trin i mikrobiel katabolisme af PAH'er involverer oxidation af substratet med oxygenase, hvortil der kræves oxygen. Det er derfor nødvendigt, at der er aerobe betingelser tilstede i miljøet, hvis mikroorganismene skal følge denne nedbrydningsvej.

Anaerob mikrobiel nedbrydning af petroleum hydrocarboner har vist sig i nogle undersøgelser kun at finde sted i ubetydeligt omfang (Leahy og Colwell, 1990). Andre undersøgelser viser, at det mikrobielle samfund i slam og jord er i stand til at nedbryde usubstituerede og alkylsubstituerede aromater, herunder acenaphthen og naphthalen. Hydroxylation af toluen og benzen har vist sig at kunne udnytte vand som oxygenkilde, men nitrat kan også virke som elektronacceptor under denitrificerende forhold. Den anaerobe transformation af benzen og toluen under methanogene forhold kan beskrives som en fermentation, i hvilken substratet bliver delvist oxideret og delvist reduceret, hvilket medfører en CO₂ og methandannelse.

Mineraliseringsraten blev i et forsøg fundet at være på ca. 50% for toluen og benzen efter 60 dage under methanogene forhold. Naphthalen og acenaphthen blev nedbrudt til ikke detekterbare niveauer efter hhv. 45 og 40 dage under denitrificerende forhold (Leahy og Colwell, 1990).

2.4 DEHP

Anvendelse

Di(-ethylhexyl)phtalat (DEHP) tilhører gruppen af phtalat ester (PAE), som især anvendes som blødgøre i PVC. Omkring 90% af den årlige anvendte mængde indgår i blødgjort PVC, hvoraf op til 67% af PVC produktet kan udgøres af blødgøre. DEHP udgør omkring 40-50% af den globale anvendelse af PAE (Ejlertsson og Svensson, 1996). Produkter, som kan indeholde blød PVC og derved DEHP, er blandt andet legetøj, vinylgulve, hospitalsudstyr (bl.a. slanger) og plastbelagte tekstiler. DEHP forefindes også i lak, maling, fugemasse, kosmetik, trykfarver og lim, samt en række andre produkter (Hoffmann, 1996). DEHP tilføres miljøet både ved fordampning og forbrænding, men også tilførsel af spildevandsslam til jordbrugsformål er kilde til udslip til det terrestriske miljø. Udslip af phtalater, herunder DEHP, til spildevand og herved til spildevandsslam, beror primært på brug af produkter som blød PVC, lak, maling, trykfarve og lim (Hoffmann, 1996).

DEHP i renseanlæg

En stor andel af den DEHP, der tilføres renseanlæg, fjernes fra vandet under renseprocesserne. På grund af DEHP's evne til at adsorbere til partikler bindes en væsentlig del i slamfraktionen. Ved undersøgelser på tre renseanlæg i 1992 blev det fundet, at der blev tilbageholdt mellem 19% og 47% af det tilførte DEHP i spildevandsslammet. På baggrund af disse undersøgelser blev det vurderet, at der i alt tilbageholdes omkring 7 tons DEHP pr. år i slam på danske renseanlæg (Hoffmann, 1996).

På trods af de vanskeligheder, der er forbundet med at analysere for indholdet af DEHP i slam, og derved opnå korrekte balancer for ind- og udflowet af DEHP i renseanlæg, regnes med, at der kun sker en mindre nedbrydning af DEHP gennem renseprocesserne (Pedersen og Larsen, 1996).

Bioakkumulering

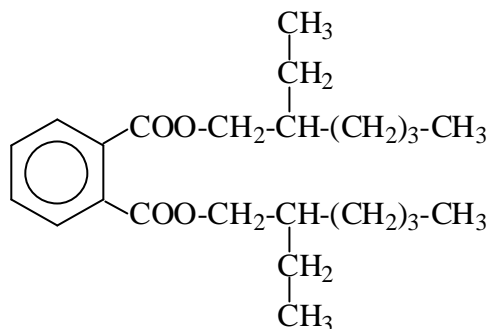
I undersøgelser af afgrøde dyrket i medium med DEHP, blev der ikke fundet bioakkumulering af DEHP, hverken i rodnet eller i overjordiske dele (Aranda *et al.*, 1989; Schmitzer *et al.*, 1988). Ved undersøgelser, hvor der blev anvendt C^{14} mærket DEHP, blev radioaktiviteten genfundet i planten, men ikke som inkorporeret i DEHP. DEHP blev formodentlig nedbrudt i jorden eller metaboliseret i planten. Derimod har DEHP i adskillige undersøgelser vist sig at kunne bioakkumulere i akvatiske organismer som alger, krebsdyr, fisk, insekter og mollusker (Pedersen og Larsen, 1996).

Struktur og egenskaber

DEHP er en farveløs til gul, olieagtig væske med et smeltepunkt på omkring $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, kogepunkt på $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ og en densitet på $0,98\text{ g/ml}$. Den kemiske formel for DEHP er $C_{24}H_{38}O_4$ (figur 2-5). Molekylvægten er $390,6\text{ g/mol}$ (Pedersen og Larsen, 1996).

DEHP er apolært og vandopløseligheden er ringe ($\log K_{ow}$ omkring 7-8). Opløseligheden kan dog ændres meget af for eksempel ioner eller andre opløste organiske stoffer i vandet. En realistisk opløselighed i miljøet er vurderet til omkring $0,05\text{ mg/l}$ (Pedersen og Larsen, 1996).

Som følge af de hydrofobe egenskaber har DEHP stor affinitet for adsorption til mineraler, organiske stoffer og partikler f.eks. i jord og slam, hvilket har stor betydning i forhold til transport og nedbrydning. Kun en lille del af DEHP vil være opløst i jordvæsken (Fairbanks *et al.*, 1985; Roslev *et al.*, 1999).



Figur 2-5 Strukturformel for DEHP.

2.4.1 Nedbrydning af DEHP

Nedbrydning af DEHP i miljøet kan foregå enten ved fysisk-kemiske processer (herunder hydrolyse og photolyse), eller ved mikrobiel nedbrydning. Endelig kan DEHP også fjernes fra miljøet ved adsorption til andre stoffer og partikler (Pedersen og Larsen, 1996).

Nedbrydning ved hydrolyse er meget langvarig, halveringstider fra 100 år til 2000 år er rapporteret (Schmitzer *et al.*, 1988 *cf.* Miljøstyrelsen, 1996a). Ved photolyse i vand er halveringstiden estimeret til 143 dage (Howard, 1989 *cf.* Pedersen og Larsen, 1996). Den vigtigste mekanisme til nedbrydning af DEHP i miljøet er ved mikrobiel nedbrydning. DEHP kan nedbrydes fuldstændigt til CO₂, vand og salte eller transformeres til mere eller mindre stabile metabolitter (Pedersen og Larsen, 1996).

Aerob/anaerob nedbrydning

Adskillige undersøgelser har vist, at DEHP kan nedbrydes under aerobe forhold, mens det under anaerobe forhold synes at være persistent (Ejlertsson *et al.*, 1996; Ejlertsson og Svensson, 1996; Battersby og Valerie, 1989). Dog er der rapporteret om en mineralisering af DEHP i anaerobt slammeriget jord på 31% efter 1 år (Roslev *et al.*, 1999).

Ved aerob vækst på DEHP kan organismer hydrolysere DEHP til phthalsyre (PA) og 2-ethylhexanol (2-EH). PA kan derefter nedbrydes både under aerobe og anerobe forhold.

Desorption

Frigivelsen (desorption) af DEHP fra organisk stof m.m. foregår meget langsomt og kan udgøre det hastighedsbestemmende trin i den mikrobielle nedbrydning i slam og slammeriget jord (Roslev *et al.*, 1999).

Undersøgelser tyder på, at inden for de koncentrationsniveauer af DEHP, som normalt kan findes i danske jorde (som tilføres spildevandsslam), vil nedbrydningen af DEHP være direkte proportional med DEHP koncentrationen i jorden (Roslev *et al.*, 1999).

Temperaturlafhængig nedbrydning

Temperaturen har stor indflydelse på nedbrydningshastigheden af DEHP (se tabel 2-4). I en slamberiget jord er det beregnet, at ved en inkubationstemperatur på 5, 10 og 20 °C var henholdsvis 35, 51 og 58% af den tilsatte DEHP mineraliseret i løbet af 1 år. Dette betyder, at der ikke inden for samme år under normale temperaturbetingelser i miljøet kan ske en 100% nedbrydning af DEHP i slamberiget landbrugsjord (Roslev *et al.*, 1999). Under termofile forhold (63 °C) i slam er der fundet en reduktion på 45% inden for de første 24 timer (Banat *et al.*, 1999).

Prekonditionering af medie

Forsøg har vist, at med ”prekonditionering” af vækstmediet kan nedbrydningshastigheden forøges i forhold til anvendelse af et ”friskt” medie. I et forsøg, hvor forskellige jordtyper blev opblandet (prekonditioneret) med slam i en 8 ugers periode, inden et nedbrydningsforsøg af DEHP blev gennemført, var nedbrydningshastigheden større i de prekonditionerede prøver end i de friske prøver med jord og slam. Én forklaring kan være, at i de prekonditionerede prøver var mikroorganismene på forhånd udsat for en ”enzym induktion” eller adaptation til DEHP eller der var blevet opbygget et større biomasse af DEHP-nedbrydere i jordmediet. Betydningen af en forud eksponering af jordens mikroflora til et organisk stof er blevet påvist i adskillige undersøgelser (Fairbanks *et al.*, 1985). Gentagne tilførsler af slam på samme landbrugsjord kan derfor muligvis øge jordens evne til at nedbryde DEHP.

Undersøgelser tyder også på, at det er mikroorganismene i spildevandsslam, som dominerer omsætningen af DEHP, idet DEHP nedbrydes hurtigere i ”rent” slam (tabel 2-4) end i slamberiget jord (Roslev *et al.*, 1999).

Nedbrydningshastighed

I tabel 2-4 er givet eksempler på undersøgelser af nedbrydningshastighed af DEHP under aerobe forhold. For en mere detaljeret gennemgang henvises til et review udført for Miljøstyrelsen (Pedersen og Larsen, 1996).

Tabel 2-4 Eksempler på reduktion af DEHP under aerobe forhold og kontrollerede laboratoriebetingelser.

Særlige forsøgsbetingelser	Reduktion af DEHP	Reference
Friskt og prekonditioneret slamberiget jord	50% efter 8–72 døgn, 76-93% efter 146 døgn	Fairbanks <i>et al.</i> , 1985
Suspenderet jord	9,5% efter 9 døgn	Schmitzer <i>et al.</i> , 1988
Jord-plante system	8,2% efter 7 dage	Schmitzer <i>et al.</i> , 1988
Termofile forhold (63 °C) i slam	45% efter 24 timer 70% efter 96 timer	Banat <i>et al.</i> , 1999
Slam 20 °C Slamberiget jord 5 °C 10 °C 20 °C	50% efter 51 døgn 50% > 365døgn 50% efter 345døgn 50% efter 152 døgn	Roslev <i>et al.</i> , 1999

Resultater af forsøg med nedbrydning af DEHP (tabel 2-4) udviser således større variation i nedbrydningshastigheden, sandsynligvis betinget af en lang

række forskellige forsøgsbetingelser som temperatur, iltforhold, medie, koncentration af DEHP og tilstedeværelsen (evt. prekonditionering) af mikroorganismer.

Medietypen (slam eller slamberiget jord), mediets tekstur (klumpstørrelse mv.), muligheden for iltindtrængning i mediet og temperatur er således væsentlige faktorer for hastigheden, hvormed DEHP kan omsættes i spildevandsslam og jord.

2.5 Opsummering af ny viden om MFS

Der foreligger, som det fremgår af afsnit 2.1-2.4, en mængde viden om MFS's opførsel i slam og jordmatricer. Der er dog ikke i litteraturen udført forsøg i anlæg af sammen beskaffenhed som de slammineraliseringsanlæg, der i stigende grad benyttes i Danmark, hvorfor en direkte sammenligning hermed ikke er mulig. Alligevel kan det af ovenstående uddrages, at der sker en væsentlig nedbrydning af alle MFS under aerobe forhold, mens nedbrydning under anaerobe forhold er negligeabel.

Siden der i 1997 blev fastsat afskæringsværdier for MFS, er der blevet forsket i at udvikle metoder til nedbrydning af MFS. Herunder kan særligt nævnes:

- Kompostering
- Efterbeluftning

Slammineraliseringsanlæg kan være en pendant til disse metoder, da anlæggene foruden at have en betydelig effekt på omsætningen (mineraliseringen) af slammet også kan være i stand til at nedbryde MFS (se kapitel 3 og 4).

2.5.1 Kompostering

Odense Affaldsselskab og Rambøll har de seneste år udviklet en metode, hvor spildevandsslam samkomposteres med halm og have-/parkaffald (i forholdet 1:1:1). Komposteringen er en aerob proces, hvor tilstedeværelsen af de naturligt forekommende mikroorganismer udnyttes til nedbrydning af organisk stof. En forudsætning for komposteringsprocessen er et højt indhold af let omsætteligt organisk stof, tilstrækkeligt niveau af mikro- og makronæringsstoffer, en porøsitet, der tillader iltgennemtrængning og et højt vandindhold. Ovennævnte faktorer vil medføre en høj temperatur ($>70^{\circ}\text{C}$), hvilket ydermere vil betyde nedbrydning af MFS i takt med nedbrydning af andet organisk stof.

Selve metoden består i at neddele have- og parkaffald, hvorefter dette homogeniseres med spildevandsslam og halm til råkompost. Råkomposten udlægges i miler og vendes efter 1, 2, 4 og 6 uger, hvorefter komposten sigtes og eftermodner i 12 uger (Jacobsen 1998).

Ved analyse på MFS før, under og efter komposteringsprocessen blev fundet en reduktion af LAS på 100%, NPE på 78-95%, DEHP på 63-82% og en reduktion på 56-72% af PAH (Jørgensen, 1999).

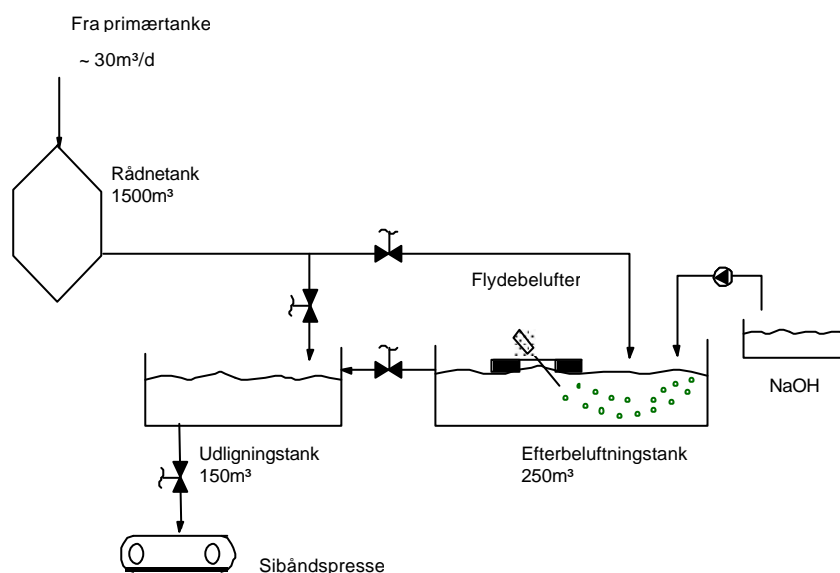
2.5.2 Efterbeluftning

VKI har for Miljøstyrelsen udviklet en metode, hvorved det er muligt ved efterbeluftning af slam på renselanlæg at opnå en reduktion af indholdet af MFS (Jørgensen *et al.*, 1999).

Metoden består i at lede slam fra rådnetanken til en efterbeluftningstank, hvor iltkoncentrationen holdes på 1-2 mgO₂/l. Spildevandsslammets opholdstid i tanken er 4,5-7,5 døgn (figur 2-6). Metoden kræver omforandringer på renselanlægget herunder opsætning af en efterbeluftningstank m.m. Der skal føres kontrol med pH (tilsætning af lud eller kalk) og ilttilførslen. Metoden er p.t. under endelig udvikling af VKI i samarbejde med Miljøstyrelsen.

Ved forsøg med efterbeluftning opnås en næsten fuldstændig fjernelse af LAS (95%), en NPE reduktion på 75-95%, en reduktion af DEHP på 30-40% og en reduktion af ΣPAH på 30-50%. Samme reduktioner opnås ved både fuldskalaforsøg og laboratorieforsøg.

På baggrund af fuldskalaforsøg med efterbeluftning konkluderes det, at processen er velegnet som en metode til efterbehandling af udrådnat slam, der kan sikre en fortsat udbringning på landbrugsjord efter år 2000.



Figur 2-6 Skitse af fuldskalaforsøg på Usserød Renselanlæg med efterbeluftningstank indsat efter rådnetanken (Jørgensen *et al.*, 1999).

3 Moniteringsprogram

Formålet med monitoringsprogrammet var at undersøge nedbrydningen af MFS i to typer spildevandsslam; aktivt behandlet spildevandsslam (biologisk overskudsslam) og spildevandsslam fra rådnetank (udrånnet spildevandsslam).

Udrånnet vs. biologisk overskudsslam

Udrånnet spildevandsslam adskiller sig fra biologisk overskudsslam ved at have gennemgået en anaerob slamstabilisering. Denne stabilisering finder sted i biogastanke (rånnetanke), der normalt er 30-35 °C. Alternativt kan stabilisering finde sted under en termofil proces, hvor temperaturen er 50-60 °C. Stabilisering udføres normalt på opkoncentreret spildevandsslam med et tørstofindhold på 3-5%.

Biologisk overskudsslam gennemgår en aerob slamstabilisering (iltning) i biologisk aktive slamanlæg. Spildevandsslammet opkoncentreres ikke inden stabiliseringen.

Lav koncentration af MFS i biologisk overskudsslam

Generelt er koncentrationen af MFS i biologisk overskudsslam lavere end i udrånnet spildevandsslam som følge af den aerobe stabilisering. Dette verificeres bl.a. af Marcomini *et al.* (1989), og ved en undersøgelse af Madsen *et al.* (1998), der fandt stor forskel på specielt indholdet af LAS og NPE ved sammenligning af aktivt og udrånnet spildevandsslam, hvorimod der ingen forskel blev fundet på indholdet af DEHP og PAH'er. Samme påpeges af Jensen (1999) hvad angår LAS. En omfattende undersøgelse af spildevandsslam fra kommunale og private renselanlæg i Danmark viser, at der er en væsentlig forskel på koncentrationen af MFS, især LAS og NPE, i anaerobt og aerobt stabiliseret spildevandsslam (Miljøstyrelsen, 1999).

Fuldskalaforsøg

Udgangspunktet for fuldskalaforsøgene var, at koncentrationerne af MFS i det benyttede spildevandsslam skulle være så høje som muligt i både det biologiske og det udrånnede spildevandsslam. Generelt viste det sig umuligt at opspore biologisk overskudsslam med en høj koncentration af alle fire MFS, grundet den nedbrydning, der finder sted under den aerobe stabilisering af spildevandsslammet. Derfor måtte der gås på kompromis med koncentrationen af MFS i dette spildevandsslam. Det blev i samråd med miljøstyrelsen besluttet, at NPE og DEHP skulle prioriteres i det til forsøget benyttede biologiske spildevandsslam.

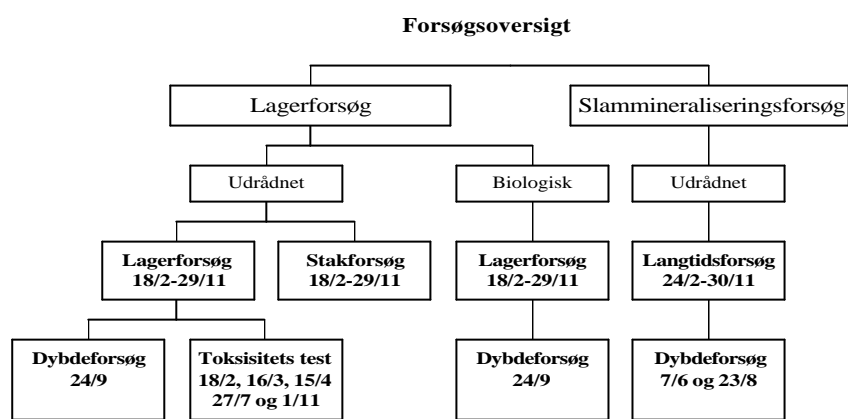
Det spildevandsslam, der blev udvalgt til brug i forsøgene var biologisk overskudsslam fra Slagelse Renselanlæg og udrånnet spildevandsslam fra Lundtofte Renselanlæg. En nøje beskrivelse af renselanlæggene findes som bilag 1.

Monitoringsprogrammet bestod af de i tabel 3-1 opstillede fuldskalaforsøg. Lagerforsøg og slammineraliseringsforsøg behandles separat.

Fuldskalaforsøgene blev igangsat medio februar måned 1999. Forsøgene afsluttedes ultimo november 1999. Prøvetagning i de respektive behandlinger fandt sted hver 7-14 dag. Ved hver prøvetagning blev udtaget 16 delprøver, der blev blandet til en slutprøve (prøvematerialet blev udtaget efter plantedi- rektoratets minimumskrav til akkrediteret prøvetagning). To gange i for- søgsperioden blev prøver udtaget med tre gentagelser, for at få et mål for den statistiske usikkerhed. Det overordnede mål med undersøgelsen var at få et billede af nedbrydningsforløbet over den ni måneder lange periode. Stati- stikken er derfor nedprioriteret i forhold til ønsket om at få så mange analy- ser (over tid) som muligt. En gennemgang af de statistiske metoder fremgår af bilag 2.

Forsøgsoversigt

Tabel 3-1 Forsøgsoversigt. Alle forsøgene er udført i 1999.



Analyseprogram

Prøverne blev efter udtagning nedfrosset for senere at blive sendt til analyse- ring. Analyseprogrammet fremgår af tabel 3-2 (se bilag 3 for uddybende be- skrivelse af metoderne). Prøver til bestemmelse for BI₅ og COD, blev umid- delbart efter udtagning sendt til analysering.

Tabel 3-2 Analyseprogram (metoderne er uddybet i bilag 8.3).

Parametre	Metode
LAS	Miljø Kemi (MK-2061)
NPE	Miljø Kemi (MK-2061)
åPAH	Miljø Kemi (MK-2061)
DEHP	Miljø Kemi (MK-2061)
Total N	R. Kjeldal
Total P	Nordforsk
Total C	Miljø Kemi (M-1011)
Tørstof	DS204
Glødetab	DS204
pH	VKI/DS287
BI ₅	DS/R254
COD	DS217 mod.
Redox	(Målt med pH-meter v. prøvetagning)
Temperatur	Logget kontinuerligt i forsøgsperioden

Både undersøgelsen i slammineraliseringsanlæg og slamlagre blev understøttet af et dybdeforsøg, hvor koncentrationen som funktion af dybden blev bestemt til et givet tidspunkt.

Parallelt med lagerforsøget med udrådnat spildevandsslam blev der gennemført en undersøgelse af spildevandsslammets toksikologiske effekt (testet på springhaler), som funktion af spildevandsslammets lagringstid. Forsøg blev udført på DMU, Silkeborg.

3.1 Lagerforsøg

Formålet med lagerforsøgene var at bestemme nedbrydningspotentialer for MFS under anaerobe forhold. Litteraturen viser ingen eller kun ringe nedbrydning under iltfattige forhold, hvad angår de fire grupper af MFS (se kapitel 2). Som udgangspunkt skulle lagerforsøget kunne verificere litteraturens konklusioner, samt udgøre en reference til forsøget med behandling i slammineraliseringsanlæg. Lagerforsøget forløb over 9 måneder, hvilket er længere end andre lignende forsøg. Den lange forsøgsperiode kan medføre en udtørring af det lagrede slam, hvilket vil resultere i en iltning af slammet og muliggøre en nedbrydning af de MFS. I lagrene blev udtaget en fuld dybdeprofil i slutningen af forsøgsperioden. Som en pendant til det simple lagerforsøg blev en slamstak vendt mekaniske for at fremme ilttilgangen. Lagerforsøgene blev udført under overdækkede betingelser, således at der ikke blev tilført regnvand.

3.1.1 Forsøgsopstilling

Det biologiske overskudsslam blev efter afvanding opsamlet i to åbne 18 m³ containere på Slagelse Renseanlæg den 16. og 17. februar 1999 (bilag 1). I alt var der i hver container ca. 15 m³ spildevandsslam med 20% tørstofindhold. Containerne blev transporteret til forsøgslokaliteten, hvor de i hele forsøgsperioden henstod i en overdækket bygning. De to containere blev opdelt i hver 8 felter (i alt 16 forsøgsfelter). Første prøvetagning (dag 0) fandt sted den 18. februar 1999.

Forsøg med udrådnat spildevandsslam bestod af to behandlinger:

- Lagerforsøg (lagring i container)
- Lagring i stak med mekanisk vending

Udrådnat spildevandsslam blev efter afvanding opsamlet på Lundtofte Renseanlæg i perioden 12. til 17. februar 1999 (bilag 1). Opsamling fandt sted i renseanlæggets lukkede 12 m³ containere. To stk. åbne 18 m³ containere til brug i forsøget blev placeret på for-

Table 3-3 Dato for mekanisk vending af slamstak.

Dato	Dage fra start
01.03.99	11
15.03.99	25
30.03.99	40
15.04.99	56
04.05.99	75
20.05.99	91
07.06.99	109
28.06.99	130
13.07.99	145
04.08.99	167
26.08.99	189
13.09.99	207
06.10.99	230
02.11.99	257
18.11.99	273

Forsøg med biologisk overskudsslam

Forsøg med udrådnat spildevandsslam

søgslokaliteten. Spildevandsslammet blev omlæsset med rendegraver til de åbne 18 m³ containere. I alt ca. 15 m³ spildevandsslam i hver container med et tørstofindhold på 26%. De to containere blev delt i hver 8 forsøgsfelter som for det biologiske overskudsslam. Samtidigt blev 15 m³ udrådnede spildevandsslam henlagt i en stak på betongulv. Spildevandsslammet blev vendt mekanisk hver 14-20 dag i forsøgsperioden (tabel 3-3). Vending blev så vidt muligt foretaget umiddelbart efter prøvetagning.

Første prøvetagning i forsøget med udrådnede spildevandsslam fandt sted den 18. februar 1999 (dag 0), for både lager- og stakforsøget. Dag 18 og 195 blev udtaget prøver med tre gentagelser, for vurdering af den statistiske spredning (se bilag 2).

Dybdeforsøg

Som det fremgår af det teoretiske afsnit om MFS må nedbrydning umiddelbart kun forventes at finde sted under aerobe forhold. Da slam, der henligger i længere tid, vil udtørre på overfladen, og dermed i en vis udstrækning opnå aerob karakter, var det naturligt at koble lagerforsøget (som funktion af tid) med et dybdeforsøg, hvor nedbrydningsgraden som funktion af dybden blev bestemt. En sådan undersøgelse blev foretaget den 24. september 1999 (svarende til forsøgsdag 218) i både det biologiske overskudsslam og det udrådnede spildevandsslam.

0-20
20-40
40-60
60-80
80-100
100-120

Prøver blev udtaget i hhv. 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 og 100-120 cm dybde (figur 3-1). I dybderne 0-20 cm og 100-120 cm blev prøver udtaget med tre gentagelser. Grundet den ujævne og opsprækkede overflade var det ikke muligt at opdele det øverste lag i mindre enheder end 20 cm.

Figur 3-1 Prøvetagningsprofiler i forbindelse med dybdeforsøg.

Test af økotoxikologisk effekt

Da der var en formodning om, at spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg kunne have en giftig effekt på jordbundsdyr, mikroorganismer m.v. og dermed evt. på nedbrydningen af MFS, blev der foretaget en test af slammets toksicitet. Undersøgelsen blev foretaget som en simpel laboratorietest med springhaler. Toksiciteten af det udrådnede spildevandsslam blev testet fem gange i forsøgsperiode. Henholdsvis uge 1, uge 4, uge 8, uge 23 og uge 37 (bilag 4).

3.2 Slammineraliseringsforsøg

I det følgende beskrives den generelle funktion af et slammineraliseringsanlæg, som introduktion til forsøgene med udrådnede spildevandsslam. Desuden beskrives forsøgsopstillingen, samt resultater i forbindelse med tilledningen af forsøgsslammet.

3.2.1 Slammineraliseringsanlæg

Et slammineraliseringsanlæg består af et antal bassiner med en tæt bundmembran og et filterlag, som er beplantet med tagrør. Slam fra det tilhørende renseanlæg (tørstofsindhold på 0,5 til 5%) ledes kontinuerligt til anlægget og fordeles jævnt i bassinerne ved altanerende drift i perioder af ca. 10 år.

I bassinerne udlægges et ca. 60 cm filterlag, med et muld/vækstlag øverst hvori tagrørene plantes. I hvert bassin udlægges der et drænsystem, som dels skal opsamle og tilbagelede det filtrerede vand og dels skabe aerobe forhold i filteret og i den tilbageværende slamrest.

I forbindelse med driften af anlægget måles der løbende på tørstofsindhold og flow. Sidstnævnte målinger foretages såvel på tilløbssiden (slam) ud til bassinerne som på returløbet (rejektvandet) fra bassinerne.

Funktion

Anlæggets hovedfunktion er at reducere slammængden. Slamreduktionen kan opdeles i en afvandingsfase og en mineraliseringsfase.

Slamreduktionens omfang er blandt andet afhængig af den tilledte slamtype, samt vegetationens tilstand og udviklingsstadiet. Endvidere anses belastningsfrekvensen og delbelastningernes størrelse for operationelle parametre, der har betydelig indvirkning på anlæggets effektivitet og dermed tilvæksten af slamresten (Andersen og Nielsen, 1992).

Efter slamtilledningen filtreres slammet ved, at vand afdrænes lodret igennem filtret med en efterfølgende aflejring af det partikulære materiale på slamoverfladen til følge. Efter filtrering af slammet, opsamles og tilbageføres en væsentlig del af vandfasen (hulrumsvand) til renseanlægget. En stor del af den tilbageværende vandmængde (kapilar- og adsorptionsbundet vand) forsvinder via evapotranspirationsprocesser. Evapotranspirationen fra slammanlæggene afhænger af energitilførslen fra solen, vegetationens transpiration, samt vindpåvirkningen. Det kan forventes, at der via evapotranspiration på årsbasis forsvinder mellem 1000 og 2000 mm alt afhængig af klimatiske og fysiske forhold. Afvanding af slammet fremmes desuden ved rødders og ritzomers vækst og senere henfald, hvorved der skabes et porennet i slamfasen, der medfører en større permabilitet (Andersen og Nielsen, 1992).

Sekretion af slim og geleagtige stoffer fra rødder og ritzomer binder yderligere slampartiklerne sammen til større uregelmæssige aggregater, mens røddexudaterne nedsætter vandets overfladespænding således, at vandet lettere løber af partikeloverfladerne (Andersen og Nielsen, 1992).

Erfaringer

Erfaringer fra slammineraliseringsanlæg, der drives efter Hedeselskabets koncept er, at slammet efter tilledning kan aflede rejektvand indtil et tørstofsindhold på mellem 20 og 25% (Nielsen, 1993). Den resterende del af vandet fjernes via evapotranspiration. Der er i forbindelse med tømning af disse anlæg (efter ca. 10 år) opnået et tørstofsindhold i slamresten på mellem 40 og 60% (Nielsen, 1998a).

Mineralisering

Slammets indhold af partikulært- og opløst organisk stof tjener som næring for de mikroorganismer (bakterier, svampe og mikroskopiske dyr), der findes i slambassinene. Mikroorganismernes levevilkår og evne til at mineralisere slammet forbedres væsentligt ved planternes tilstedeværelse.

Rodexudater er med til at optimere C/N-forholdet i slammet og dermed fremme omsætningen, mens den ilt, der via diffusion fra rødder, overfladen og drænsystemet diffunderer ud i slammet, skaber mulighed for, at iltkrævende mikroorganismer kan eksistere i det rodnære miljø. Den overvejende del af de mikrobielle aktiviteter i anlægget foregår i tilknytning til ”grænseflader”, hvor rodoverfladen er en vigtig overflade i forbindelse med mineraliseringen af det organiske indhold i slammet.

De højmolekylære stoffer i slammet spaltes først ved hjælp af udskilte hydrolytiske enzymer (f.eks. cellulase, protolytiske og pektinspaltende enzymer), hvorefter spaltningsprodukterne optages og fordøjes i mikroorganismerne. En del af materialet anvendes til vækst og formering af de pågældende mikroorganismer, mens resten enten kan udskilles i form af slutprodukter (CO₂, H₂O og uorganiske salte) eller i form af ufuldstændigt omsat materiale, som ikke kan udnyttes videre af de pågældende mikroorganismer. Andre mikroorganismer vil kunne udnytte materialet og derved fortsætte den påbegyndte nedbrydning.

Nedbrydning af et sammensat materiale som slam foregår således under indvirkning af mange forskellige mikroorganismer.

Hvis tilledningen af slam til mineraliseringsanlægget blev stoppet, ville den samlede organiske stofmængde gradvist blive formindsket. De let omsættelige stoffer vil blive nedbrudt først mens de tungtomsættelige stoffer vil komme til at udgøre en større og større procentdel af den resterende organiske stofmængde. Omsætningshastigheden af organisk stof vil blive reduceret i takt med nedbrydningen af det let omsættelige organiske stof i slammet.

I velfungerende slammineraliseringsanlæg, der er bygget med en kapacitet på 8–12 års slamproduktion, vil der være mulighed for, at selv tungtomsættelige organiske stoffer vil kunne blive omsat, inden anlægget tømmes og en ny behandlingsperiode starter.

3.2.2 Forsøgsbassinernes historik

Forsøg med behandling af spildevandsslam med et højt indhold af MFS er udført på Kallerup slammineraliseringsanlæg, tilknyttet Kallerup Renseanlæg i Høje-Taastrup Kommune.

Kallerup Renseanlæg

Opbygning

Slammineraliseringsanlægget er dimensioneret til håndtering af 240 tons tørstof om året samt med en behandlingkapacitet på 10 års slamproduktion. Det biologiske slam anlæg blev etableret og sat i drift i sommeren 1996 (Persson og Nielsen, 1996). Anlægget er opbygget af i alt 8 jordbassiner med et samlet areal på 4000 m².

Anlægget har frem til udgangen af 1998 modtaget i alt ca. 350 tons tørstof, hvilket har resulteret i et gennemsnitligt slamrest lag på 35 cm.

De i forsøget benyttede bassiner blev taget ud af drift i december 1998.

3.2.3 Forsøg

Formålet med forsøget var at bestemme nedbrydningspotentialen for MFS i slam under behandling på et slammineraliseringsanlæg. I litteraturen er lignende forsøg ikke beskrevet.

3.2.4 Forsøgsopstilling

Et slambassin på Kallerup slammineraliseringsanlæg blev med en spuns (trævæg) opdelt i to felter, henholdsvis et referencefelt og et felt, hvor der skulle belastet med udrådnet spildevandsslam.

Belastning

Spildevandsslammet blev transporteret til Kallerup Renseanlæg, hvor det via en container og et udlagt slangesystem blev pumpet til bassinet. En ligelig fordeling af spildevandsslammet i bassinet blev sikret ved at fordele slammet fra de to eksisterende fordelerrør. Efter belastningen med spildevandsslam blev der udlagt tre gangbroer i feltet, der samtidigt blev opdelt i 16 prøvetagningsfelter. Det blev i bassinet opstillet skalapæle, hvor højden af det tilledte slamlag kunne aflæses.

Det var visuelt muligt at kende forskel på den eksisterende slamrest fra Kallerup Renseanlæg og det tilledte slam igennem hele forsøgsperioden. Dette skyldes specielt forskelle i slamlagenes farve, struktur og konsistens. Slamlagene kunne desuden til en hver tid adskilles ved den ”årring”, som blev dannet i vinteren år 98/99 ved, at tagrørerne visnede ned og derved dannede et lag i slamresten, der strukturelt adskilte sig fra de øvrige lag af spildevandsslam.

Som det fremgår af det teoretiske afsnit om biologiske slammineraliseringsanlæg (afsnit 3.2.1) har parametre som belastningsfrekvensen og delbelastningernes størrelse stor betydning for afvandingen og mineraliseringen af slammet i bassinerne. I forbindelse med nærværende forsøg var det desuden vigtigt at tillede en slammængde, der var stor nok til, at der til en hver tid i forsøgsperioden fra februar til og med november 1999 kunne udtages repræsentative prøver. Samtidigt skulle bassinernes evne til at afvande og mineraliserer spildevandsslammet opretholdes.

Forsøg med udrådnet spildevandsslam

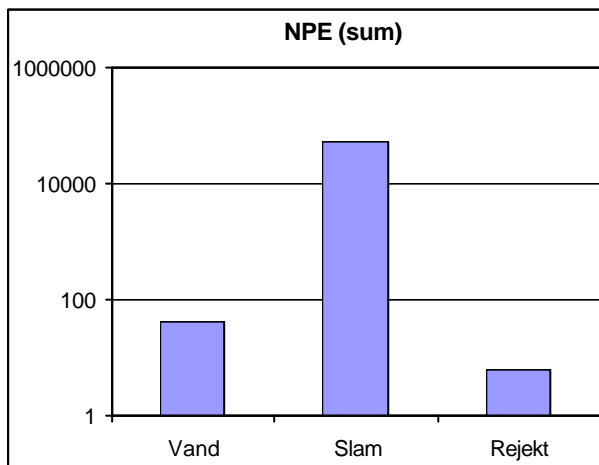
Det udrådnede spildevandsslam blev udtaget umiddelbart efter rådnetanken på Lundtofte Renseanlæg i perioden fra den 8. til og med den 23. februar 1999. I alt blev der udtaget ca. 240 m³ med et tørstofindhold på ca. 2%. Den sidste af i alt 9 delbelastninger blev gennemført den 23. februar 1999 (dag 0).

Der blev over forsøgsperioden gennemført i alt to dybdeforsøg, der skulle beskrive fordelingen af de tilledte MFS, imellem den eksisterende slamrest fra Kallerup Renseanlæg og det tilledte lag af rådnetanksslam.

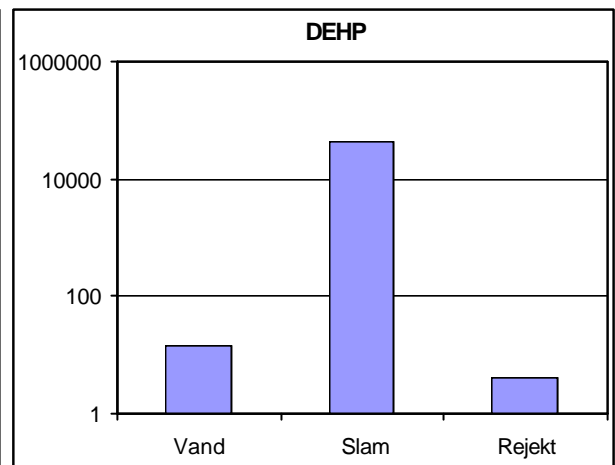
I forbindelse med tilledningen af spildevandsslam blev en slamprøve ved sedimentation (spidsglas) opdelt i en slamfase og i en vandfase.

Af fig 3-2 til 3-5 fremgår det, at i forbindelse med tilledningen af udrådet slam, var hovedparten (>99%) af MFS bundet til slamfasen, mens mindre end 1% af den samlede mængde af tilledt MFS var opløst i vandfasen. Indholdet af MFS i den tilledte vandfase blev yderligere reduceret med 70-90% inden det forlod anlægget via rejektivandssystemet.

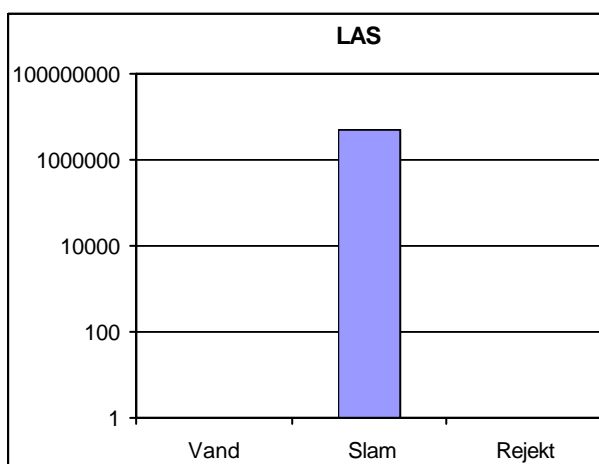
Slamfraktionen fra det tilledte spildevandsslam aflejres således i slammineraliseringsanlægget samtidigt med, at nogle opløste stoffer (her de 4 grupper af MFS) syntes at blive bundet enten i det tilledte slamlag eller i de underliggende lag, som i dette tilfælde var slam fra Kallerup Slamanlæg.



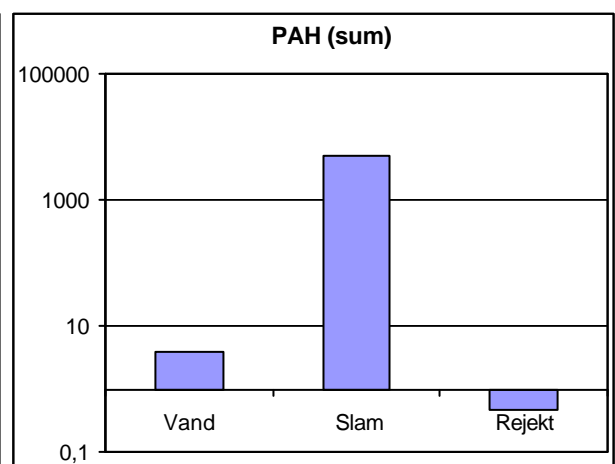
Figur 3-2 Koncentrationen af NPE (sum) i henholdsvis vandfasen (mg/l), slamfasen (mg/kg ts) samt i rejektivandet (mg/l) ved tilledning af udrådet slam fra Lundtofte Renseanlæg.



Figur 3-3 Koncentrationen af DEHP i henholdsvis vandfasen (mg/l), slamfasen (mg/kg ts) samt i rejektivandet (mg/l) ved tilledning af udrådet slam fra Lundtofte Renseanlæg.



Figur 3-4 Koncentrationen af LAS i henholdsvis vandfasen (mg/l), slamfasen (mg/kg ts) samt i rejektivandet (mg/l) ved tilledning af udrådet slam fra Lundtofte Renseanlæg.



Figur 3-5 Koncentrationen af PAH (sum) i henholdsvis vandfasen (mg/l), slamfasen (mg/kg ts) samt i rejektivandet (mg/l) ved tilledning af udrådet slam fra Lundtofte Renseanlæg.

4 Resultater og deldiskussioner

I det følgende præsenteres resultaterne for hhv. lager- og slammineraliseringsforsøg. Efter de respektive afsnit følger diskussion af forsøgene. Samlet diskussion følger i kapitel 5.

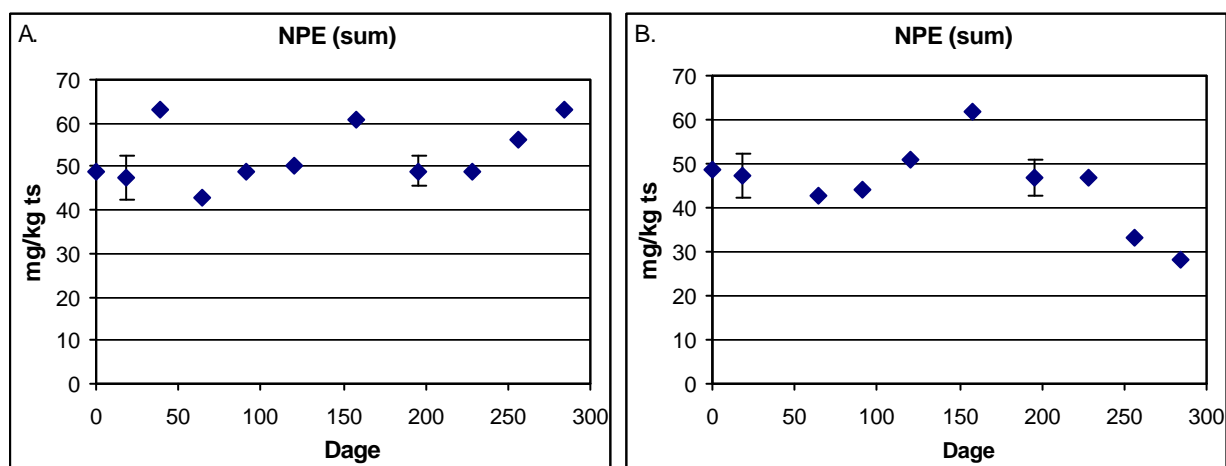
4.1 Resultater fra lagerforsøg med udrådet spildevandsslam

Fuldskalaforsøg med udrådet spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg forløb som to parallelforsøg med og uden mekanisk vending.

Dag 0 repræsenteres for alle parametre ved den samme prøve/analyse i både lager og stakforsøg.

4.1.1 NPE

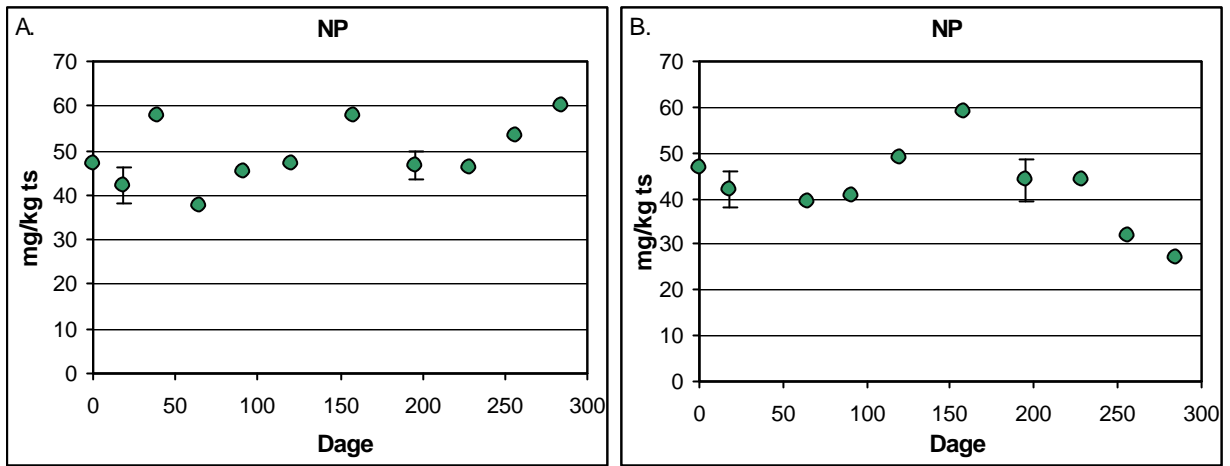
NPE koncentrationen (sum) var ved forsøgsstart (den 18. februar 1999) ca. 49 mg/kg ts (figur 4-1A og B). Til sammenligning var startkoncentrationen af NP ca. 47 mg/kg ts, NP1EO koncentrationen ca. 2 mg/kg ts og NP2EO nær nul (figur 4-2 og 4-3). Således bestod NPE (sum) næsten udelukkende af grundmolekylet NP, der er det sidste, og sværest nedbrydelige, produkt ved nedbrydning af de langkædede nonylphenoethoxylater.



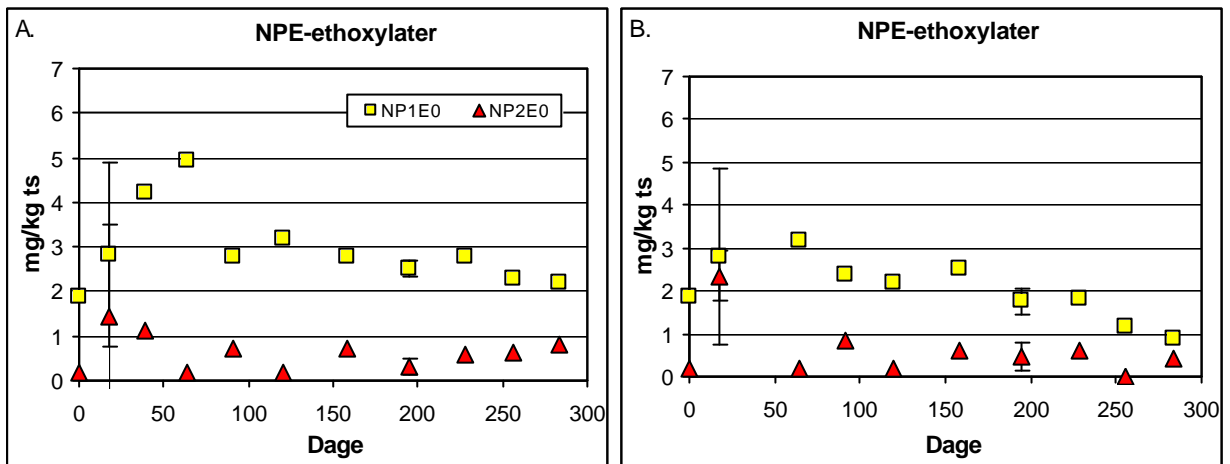
Figur 4-1 NPE koncentrationen (sum) (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådet spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

I forsøget med lagring i container kunne observeres en stigning i NPE koncentrationen (sum) til 63 mg/kg ts efter 284 dage (figur 4-1A).

I forsøget med lagring i stak faldt koncentrationen af NPE derimod med tiden (figur 4-1B). Ved forsøgets afslutning dag 284 var koncentrationen 27 mg/kg ts (ikke-signifikant ($\alpha=0,05$) ved test på middelværdier dag 18 og 195). Faldet skyldes primært nedbrydning af NP (figur 4-2B) og i mindre grad nedbrydning af NP1EO (figur 4-3B).



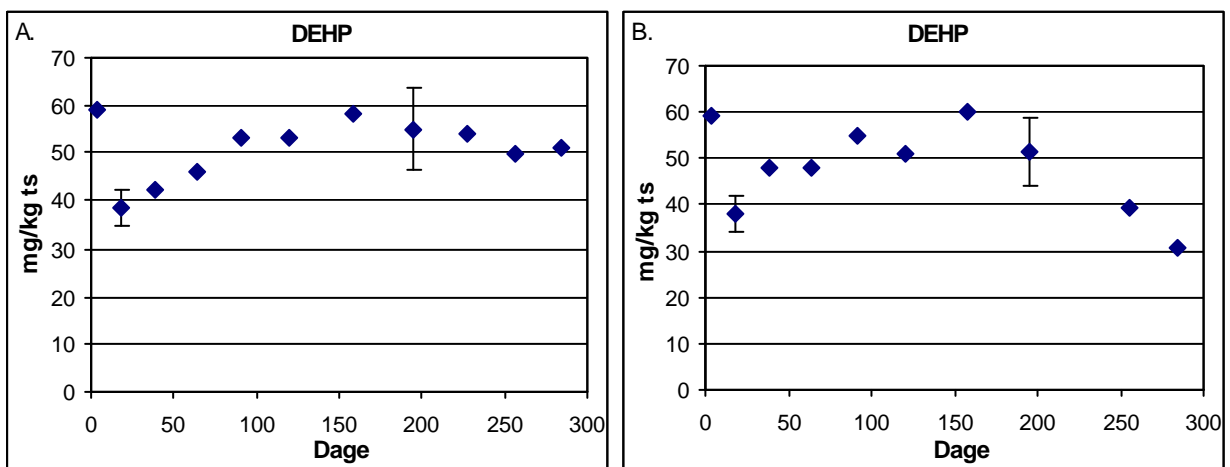
Figur 4-2 NP koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.



Figur 4-3 NP1E0 og NP2E0 koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

4.1.2 DEHP

Koncentrationen af DEHP var ca. 40 mg/kg ts ved forsøgsstart (hvis der ses bort fra det afvigende punkt til $t=0$) (figur 4-4). Der var en stigning i DEHP koncentrationen indtil dag 200, hvorefter koncentrationen af DEHP i lagerforsøget stabiliserede sig på ca. 50 mg/kg ts perioden ud (figur 4-4A).

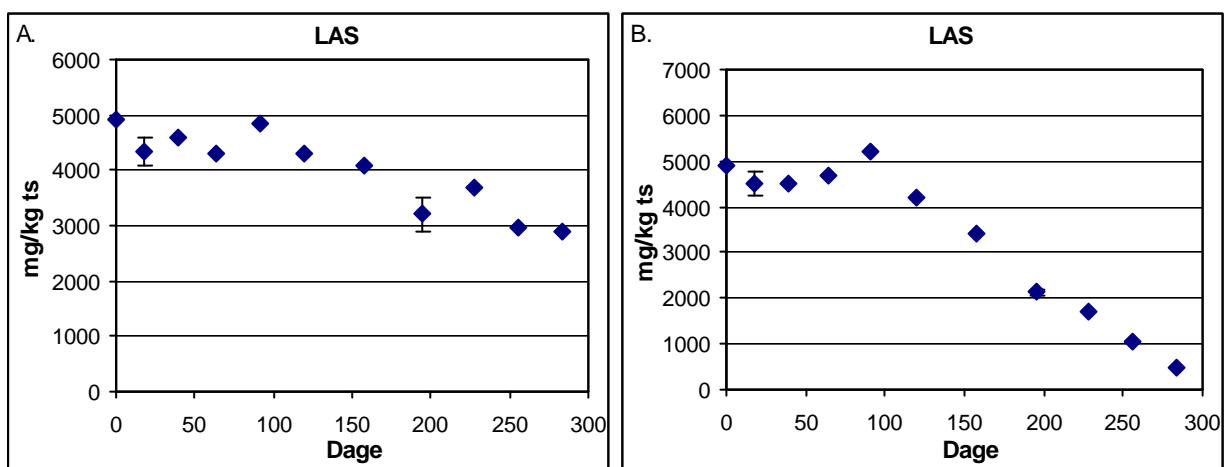


Figur 4-4 DEHP koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

I stakforsøget var der efter dag 200 tendens til faldende DEHP koncentration (ikke-signifikant forskel ($\alpha=0,05$)). Ved forsøgets afslutning var koncentrationen 31 mg/kg ts (figur 4-4B).

4.1.3 LAS

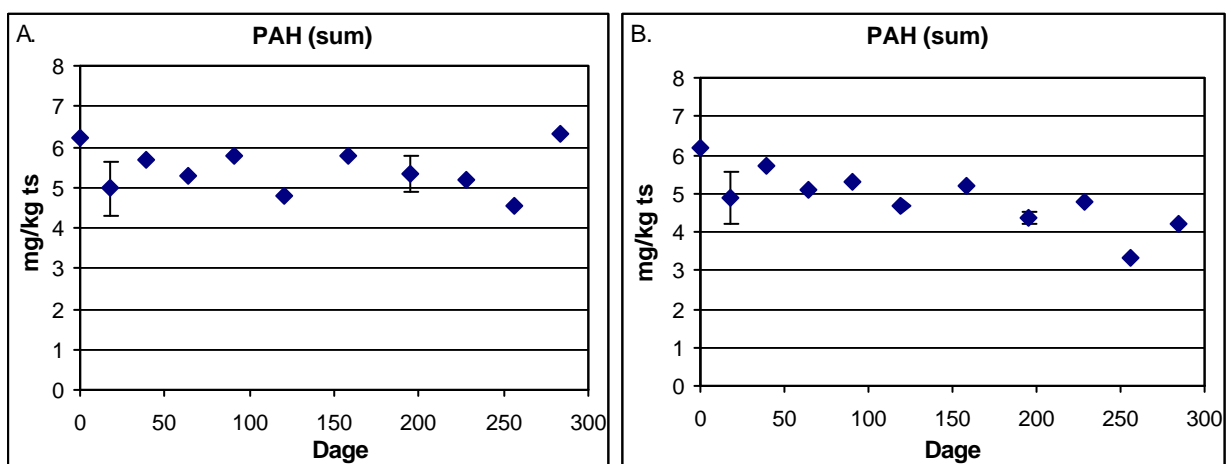
Koncentrationen af LAS i det udrådnede spildevandsslam var ca. 5000 mg/kg ts indtil dag 100, hvorefter LAS-koncentrationen faldt i begge forsøg (figur 4-5A og 4-5B). LAS koncentrationen faldt til 2900 mg/kg ts ved simpel lagring (figur 4-5A), mens koncentrationen i spildevandsslam henlagt i stak var 480 mg/kg ts ved forsøgsafslutning (figur 4-5B). Der blev fundet en signifikant forskel ($\alpha=0,05$) ved test på middelværdier for LAS i stakforsøget dag 18 og 195. Nedbrydningspotentialer er således væsentlig større i stakken, grundet iltning, sammenlignet med nedbrydningen i spildevandsslam i container. Halveringstiden for LAS blev beregnet til 99 dage ($R^2=0,70$) i stakken (bilag 2).



Figur 4-5 LAS koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnede spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

4.1.4 PAH

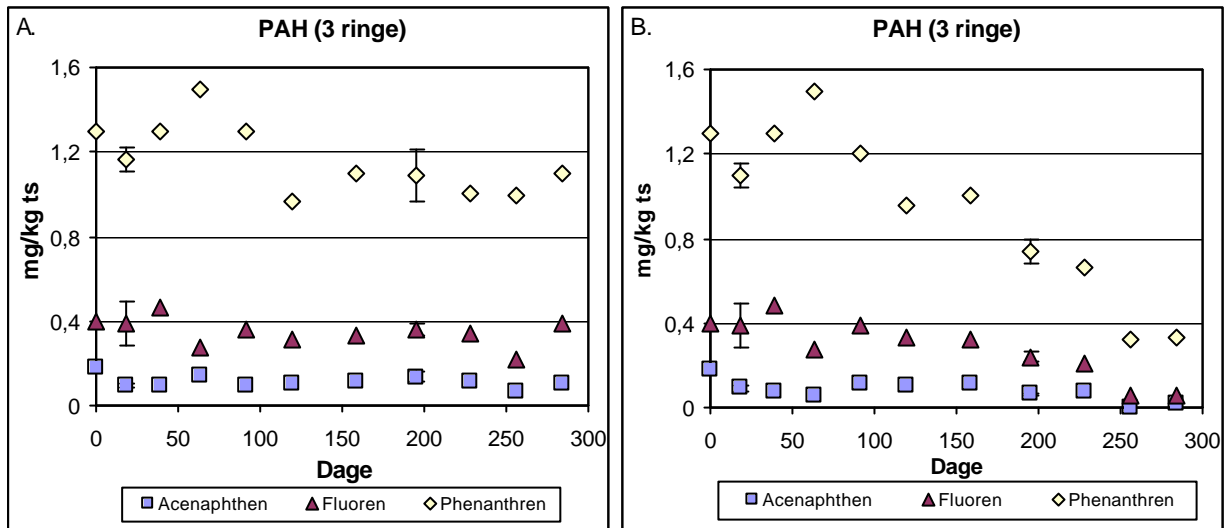
Koncentrationen af PAH (sum) var ca. 6 mg/kg ts ved forsøgsstart (figur 4-6). Efter 284 dage kunne der ikke detekteres nogen nedbrydning af PAH (sum) i det lagrede spildevandsslam (figur 4-6A) (ikke-signifikant forskel ($\alpha=0,05$) ved test på middelværdier dag 18 og 195).



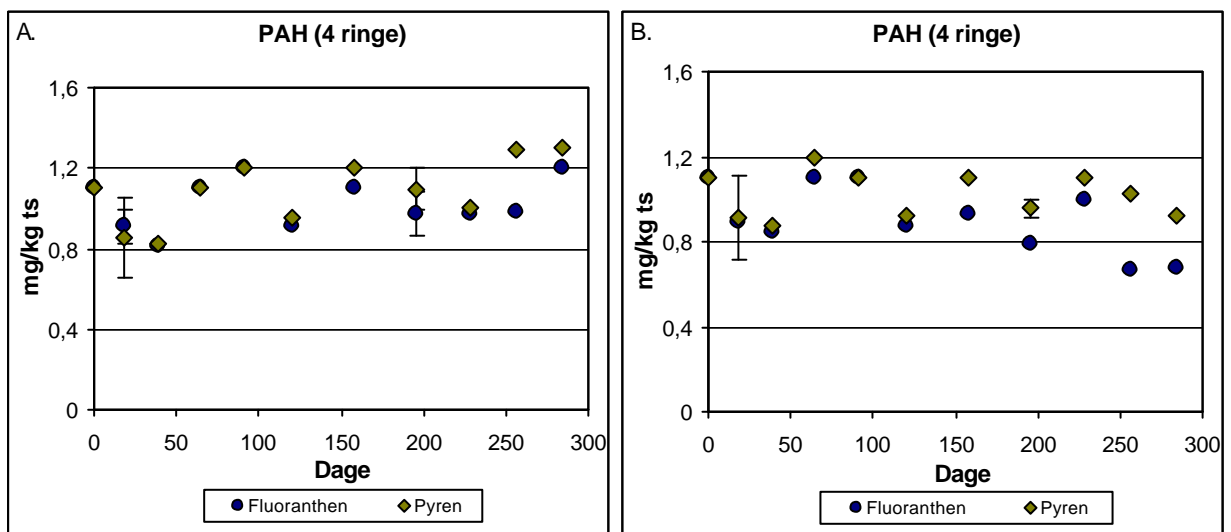
Figur 4-6 Koncentrationen af PAH (sum) (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnede spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

Der var derimod en svag tendens til nedbrydning af PAH (sum), når spildevandsslammet blev udsat for mekanisk vending. Koncentrationen var i stakken 4,2 mg/kg ts ved forsøgets afslutning (dag 284) (figur 4-6B) (ikke-signifikant forskel ($\alpha=0,05$) ved test på middelværdier dag 18 og 195).

Koncentrationen i spildevandsslammet af de ni PAH'er der samlet udgør PAH (sum) fremgår af figurene 4-7 til 4-10.



Figur 4-7 Koncentrationen af PAH'er med 3 aromatiske ringe (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnede spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

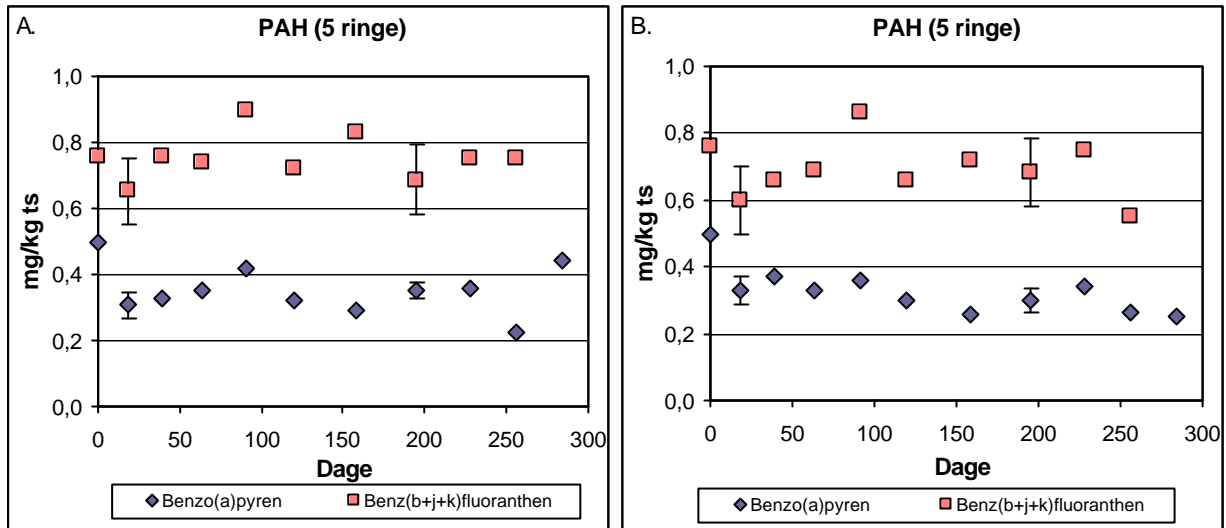


Figur 4-8 Koncentrationen af PAH'er med 4 aromatiske ringe (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnede spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

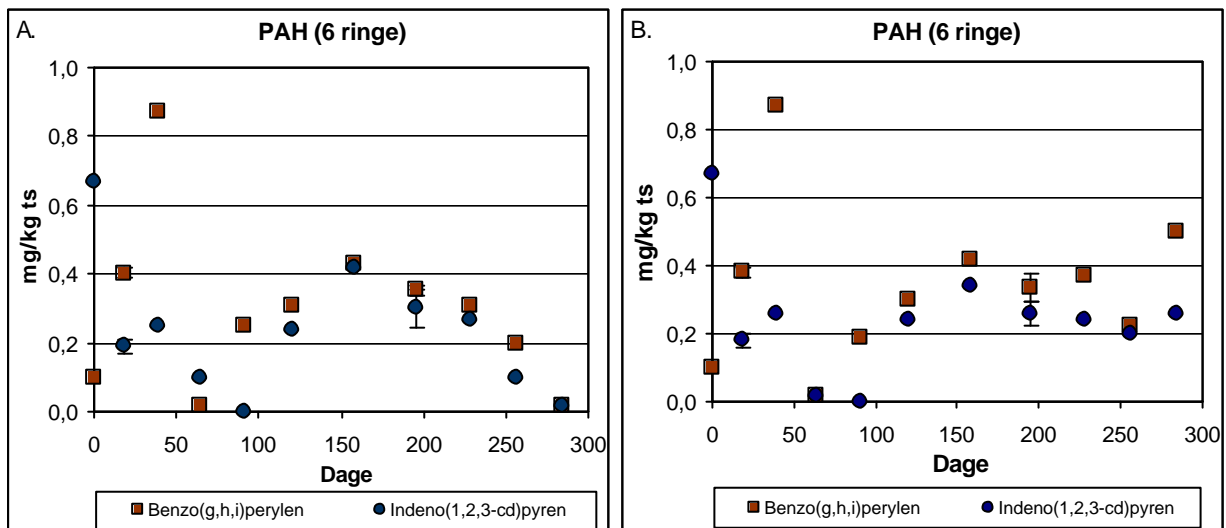
Umiddelbart kunne der ikke detekteres en effekt af den simple lagring på indeholdet af de enkelte PAH'er i det udrådnede spildevandsslam.

Den reduktion af PAH (sum), der kunne konstateres i stakforsøget, skyldtes primært nedbrydning af PAH forbindelser med få aromatiske ringe (phenanthren, fluoren og acenaphthen) (signifikant forskel ($\alpha=0,05$)) (figur 4-7). Startkoncentrationen af phenanthren var 1,3 mg/kg ts mod 0,3 mg/kg ts dag 284. Fluoren og acenaphthen blev reduceret fra en startkoncentration på

hhv. 0,4 og 0,2 mg/kg ts til en koncentration nær nul. PAH forbindelser med mere end 3 ringe blev ikke nedbrudt.



Figur 4-9 Koncentrationen af PAH'er med 5 aromatiske ringe (mg/kg ts) som funktion af tid i ud-rådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

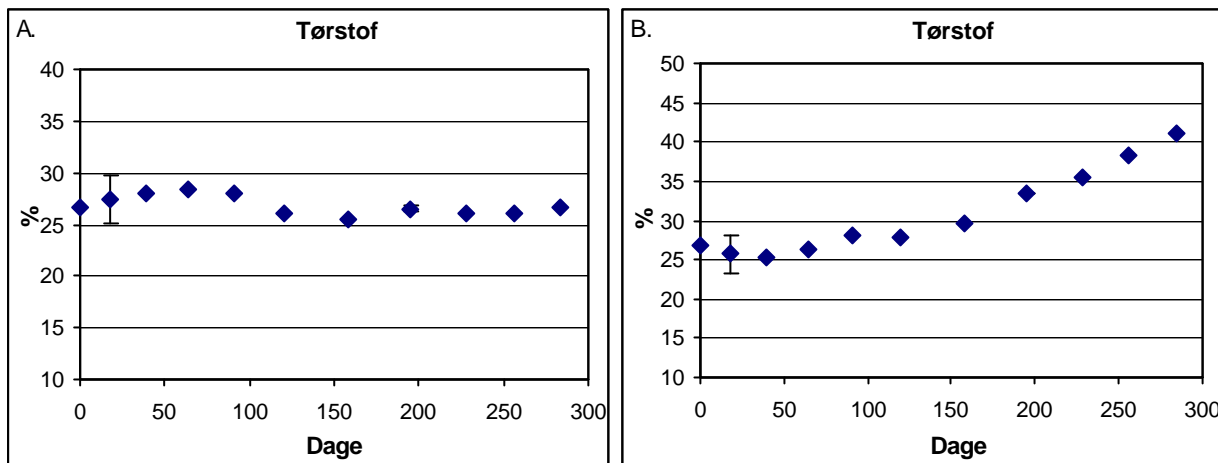


Figur 4-10 Koncentrationen af PAH'er med 6 aromatiske ringe (mg/kg ts) som funktion af tid i ud-rådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

4.1.5 Støtteparametre

Tørstofindholdet var konstant i hele perioden for spildevandsslam henliggende i container (figur 4-11A), mens den mekaniske vending af slamstakken medførte en væsentlig forøgelse af tørstofindholdet som følge af udtørring (figur 4-11B). Tørstofindholdet var ca. 27% ved starten af forsøgene sammenlignet med 41% i stakforsøget ved slutningen af forsøgsperioden.

Der blev ikke observeret markante ændringer i glødetab, kulstofindhold, COD, BI₅, kvælstofindhold eller fosforindholdet i slam, der henlå i container i 284 dage (se bilag 5). Redoxpotetialet steg fra ca. -140 mV til ca. 100 mV, hvilket primært skyldes udtørring af det øverste lag (redoxmåling fandt kun sted i de øverste 10-20 cm). Der var en tendens til faldende pH. Fra en pH-værdi i starten på ca. 7,3 til ca. 6,5 ved slutningen af forsøget (bilag 5).



Figur 4-11 Tørstofindhold (%) som funktion af tid i udrådet spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

For slam, placeret i stak, blev der observeret et fald i BI₅ og COD fra hhv. 60000-80000 mg O₂ og 70000-80000 mg O₂ til hhv. ca. 20000 mg O₂ og ca. 45000 mg O₂. Faldet indtrådte først i den sidste halvdel af forsøgsperioden. Glødetabet og kulstofindholdet var tilnærmelsesvis konstant, mens der ligesom for lagerforsøg kunne ses en tendens til faldende pH-værdi. Redoxpotentialet fulgte nøje potentialet målt i containerforsøget, hvilket bekræfter udtørring af det øverste lag ved længere tids opbevaring i container. Kvælstofindholdet faldt fra ca. 35000 mg/kg ts i begyndelsen af forsøgsperioden til ca. 20000 mg/kg ts efter 256 dage. Dag 284 blev kvælstofindholdet bestemt til ca. 40000 mg/kg ts. Fosforindholdet var svagt stigende igennem forsøgsperioden fra ca. 28000 mg/kg ts til ca. 30000 mg/kg ts (bilag 5).

4.1.6 Dybdeforsøg med udrådet spildevandsslam

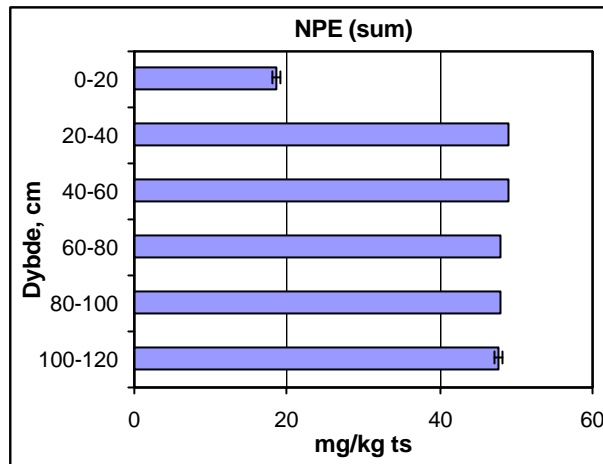
Som nævnt i afsnit 3.1.1 blev der den 24. september udtaget en dybdeprofil af spildevandsslam i container.

Generelt blev der fundet en forskel på koncentrationen af MFS i de øverste 20 cm, sammenlignet med koncentrationen i spildevandsslam i dybden 20-120 cm. Forskellen var signifikant forskellig ($\alpha=0,05$) ved test på middelværdier over hele dybden (se bilag 2). Der blev ikke fundet variation i koncentrationen af MFS i lagene fra 20 til 120 cm (figur 4-12).

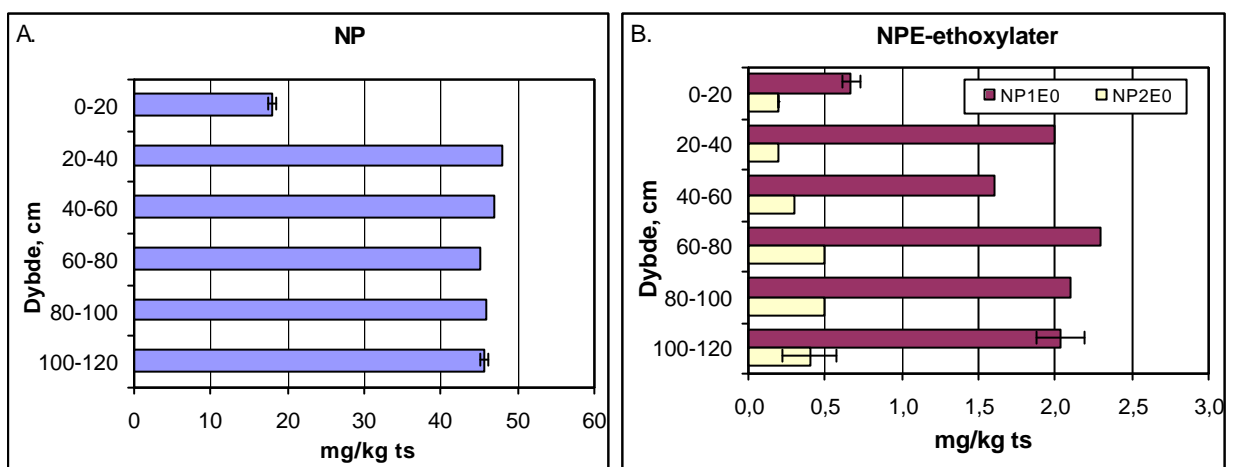
NPE

Koncentrationen af NPE (sum) blev fundet at være ca. 19 mg/kg ts i de øverste 20 cm af det lagrede slam, sammenlignet med ca. 48 mg/kg ts i lagene fra 20-120 cm (figur 4-12), svarende til en reduktion på 40% i det øverste lag. Da der ikke finder nedbrydning sted i dybden 20-120 cm, kan nedbrydningen i det lagrede spildevandsslam udelukkende tilskrives nedbrydningen i det øverste lag. Fordelt på hele dybden (0-120 cm) giver dette en samlet nedbrydning af NPE (sum) på 10,1%.

Den væsentligste del af NPE (sum) består af NP (figur 4-12 og 4-13A), mens koncentrationen af NP1EO og NP2EO var lave (figur 4-13B).



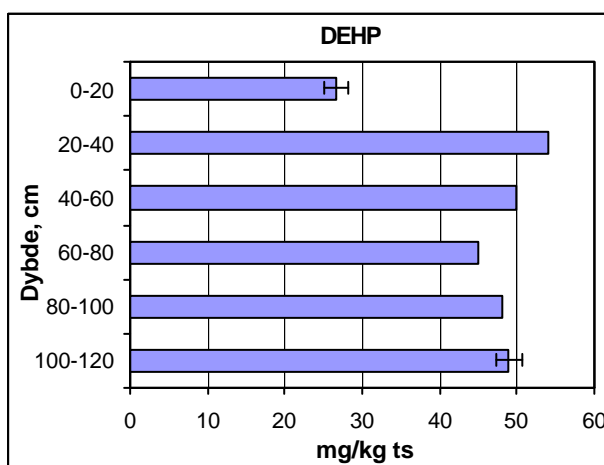
Figur 4-12 NPE koncentrationen (sum) (mg/kg ts) som funktion af dybden i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



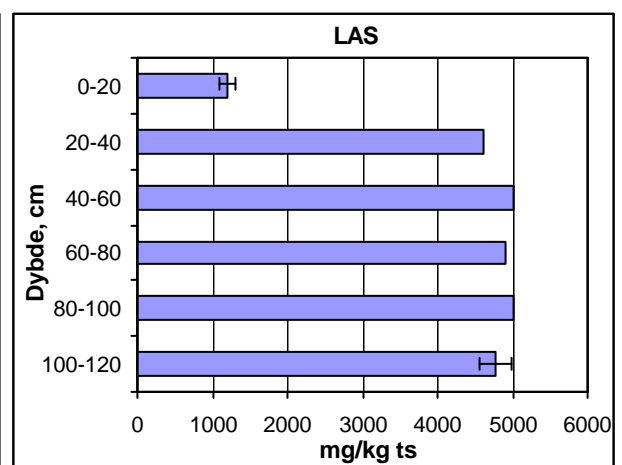
Figur 4-13 NP, NP1EO og NP2EO-koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af dybden i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: NP, B: NP1EO og NP2EO.

DEHP

DEHP er halveret i de øverste 20 cm af profilet svarende til en koncentration på ca. 27 mg/kg ts mod ca. 50 mg/kg ts i de dybere liggende lag (figur 4-14). Nedbrydningen i de øverste 20 cm giver en samlet nedbrydning på 7,6% i hele dybdeprofilen.



Figur 4-14 DEHP koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af dybden i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.

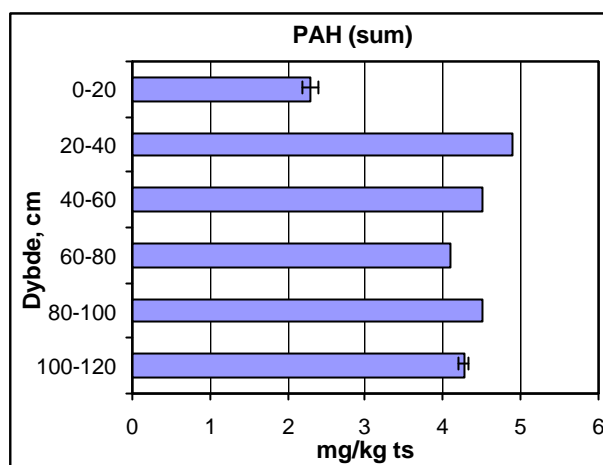


Figur 4-15 LAS koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af dybden i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.

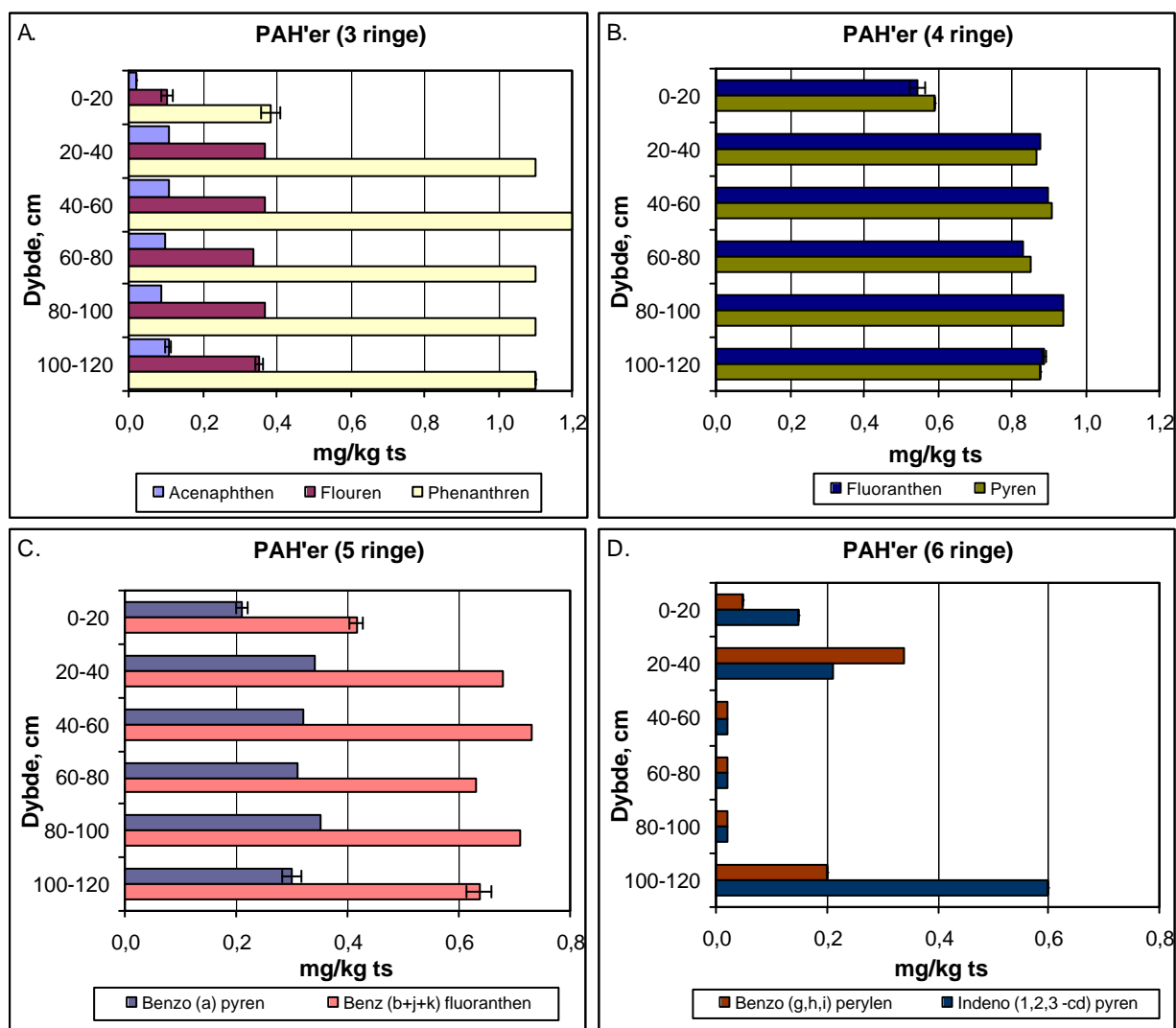
LAS

LAS er det MFS, hvor effekten af iltpåvirkning af de øvre lag fremgår tydeligst. Efter den 284 dage lange lagringsperiode var koncentrationen ca. 1100 mg/kg ts i det øveste lag, sammenlignet med ca. 4900 mg/kg ts i resten af profilen (figur 4-15). Dette svarer til en total nedbrydning på 12,5% i hele dybden (0-120 cm).

PAH



Figur 4-16 PAH koncentrationen (sum) (mg/kg ts) som funktion af dybden i udrådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



Figur 4-17 PAH koncentrationen (sum) (mg/kg ts) som funktion af dybden i udrådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: 3 aromatiske ringe, B: 4 aromatiske ringe, C: 5 aromatiske ringe og D: 6 aromatiske ringe.

PAH (sum) blev reduceret fra ca. 4,2 mg/kg ts til ca. 2,2 mg/kg ts (figur 4-16), i det øverste lag. Samlet udgør nedbrydningen af PAH (sum) i det øverste lag 7,7%, set i forhold til hele dybden.

Nedbrydning af PAH (sum) i det øvre lag skyldes primært nedbrydning af acenaphthen, flouren, phenanthren, fluoranthen og pyren (PAH'er med 3 og 4 aromatiske ringe), der til sammen udgør 76% af den samlede nedbrydning. Reduktionen af phenanthren udgøre alene 33% af den samlede nedbrydning (figur 4-17).

Benzo(g,h,i)perylene og indeno(1,2,3-cd)pyren lå i det øverste lag udfor et 95% konfidensinterval beregnet på middelværdien, dvs. der var ikke forskel på koncentrationen af disse stoffer mellem lagene (bilag 2). Det skal dertil siges, at resultaterne er behæftet med fejl, hvilket slører den evt. forekommende nedbrydning (figur 4-17D).

Prøvetagnings- vs. analyseusikkerhed

Ved beregning af variationskoefficient (CV) på koncentrationen af MFS i dybden 20-120 cm blev det fundet, at denne var lavere end CV målt ved bestemmelse af analyseusikkerheden på laboratoriet (bilag 2). Dvs. den spredning, der blev fundet, beror ikke på inhomogenitet i dybden, men derimod på analyseusikkerhed.

Støtteparametre

Tørstofindholdet blev fundet at være ca. 68% i det øverste lag sammenlignet med ca. 24% i dybden >20 cm (bilag 5). Dvs. der er sket en betydelig fordampning fra det øverste lag. Til sammenligning var glødetabet, kulstofindholdet, fosforindholdet og kvælstofindholdet lavere i de øverste 20 cm, sammenholdt med de målte værdier i dybden >20 cm (bilag 5). Glødetabet var 45% (af ts) mod 52%. Kulstofindholdet var 25% (af ts) mod 27,5%, fosforindholdet 28000 mg/kg ts mod 31000 mg/kg ts og kvælstofindholdet 25000 mg/kg ts mod 35000 mg/kg ts. Der fandt en pH stigning sted fra pH 6,5 til ca. 7 (bilag 5). Der blev ikke målt BI₅ og COD i forbindelse med dybdeforsøget.

4.1.7 Toksicitets test

Der blev ikke fundet en effekt af det udrådnede spildevandsslam på springhaler, se bilag 4.

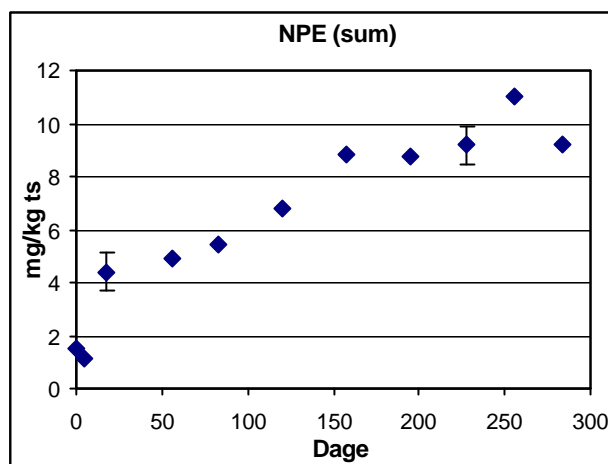
4.2 Resultater fra lagerforsøg med biologisk overskudsslam

Forsøg med biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg bestod udelukkende af forsøg med langtidslagring i containere.

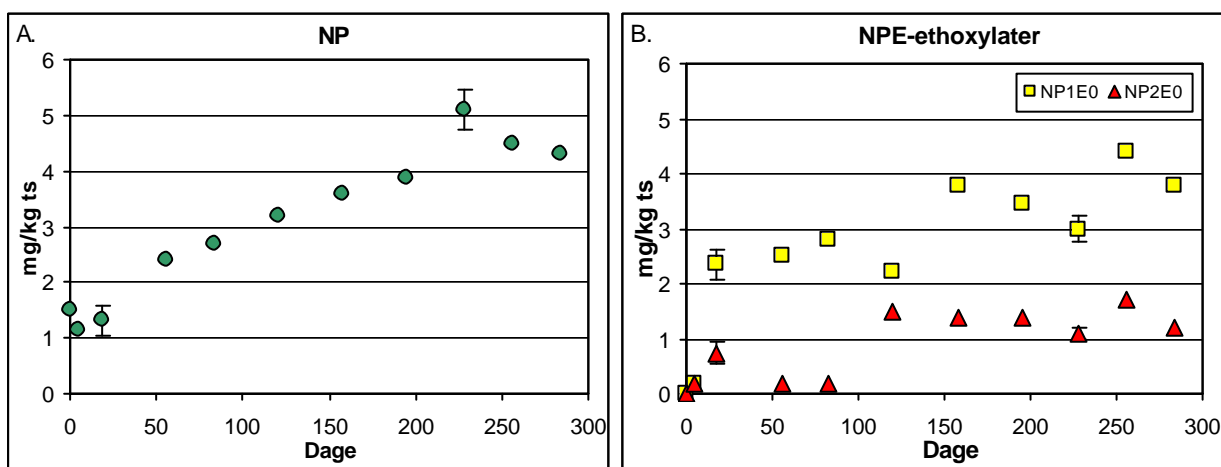
Generelt var koncentrationen af MFS lav i det biologiske overskudsslam. Startkoncentrationen af LAS var <50 mg/kg ts, DEHP 10 mg/kg ts, NPE 1,5 mg/kg ts og PAH (sum) 0,9 mg/kg ts. Da koncentrationen var tæt på detektionsgrænsen for LAS og PAH, blev der ikke foretaget yderligere analyser herfor.

4.2.1 NPE

NPE koncentrationen (sum) var ved forsøgsstart (den 18. februar 1999), som nævnt, ca. 1,5 mg/kg ts (figur 4-18). De 1,5 mg/kg ts bestod næsten udelukkende af grundmolekylet NP, mens koncentrationerne af NP1EO og NP2EO var lave (figur 4-19). Koncentrationen af NPE (sum) samt koncentrationen af både NP, NP1EO og NP2EO steg over forsøgsperioden (figur 4-18 og 4-19), muligvis som følge af carboxylering (DHI, 2000). Mest markant var stigningen i NP-koncentrationen, der steg til ca. 4,5 mg/kg ts (figur 4-19A).



Figur 4-18 NPE koncentrationen (sum) (mg/kg ts) som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.



Figur 4-19 NP, NP1EO og NP2EO koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg. A: NP, B: NP1EO og NP2EO.

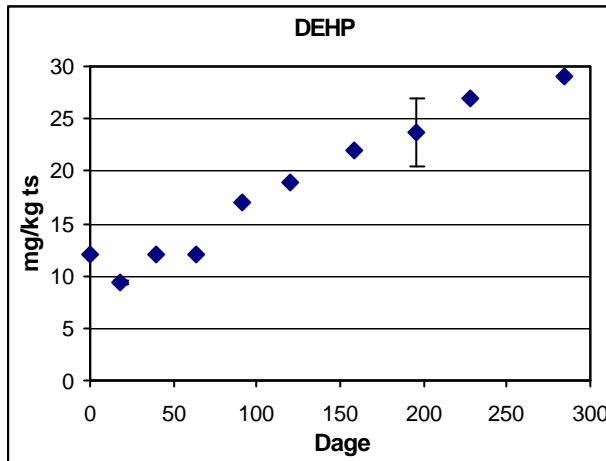
4.2.2 DEHP

Koncentrationen af DEHP var ca. 10 mg/kg ts ved forsøgsstart og steg til ca. 30 mg/kg ts efter lagring af spildevandsslammet i 284 dage (figur 4-20). Stigningen skyldes umiddelbart ikke, at der dannes mere DEHP, men nærmere, at ekstraherbarheden af DEHP øges med lagringstiden.

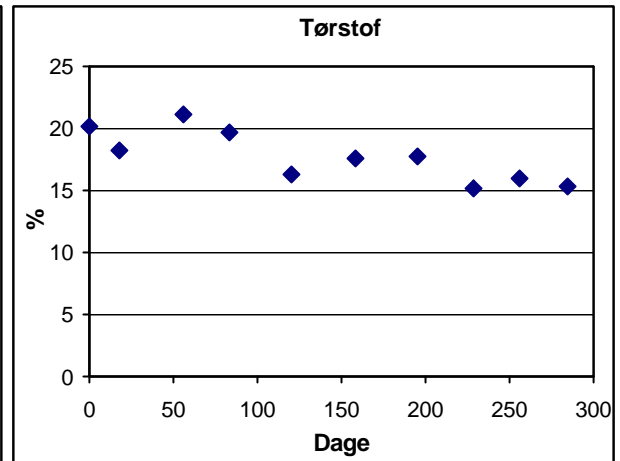
4.2.3 Støtteparametre

Tørstofindholdet faldt fra ca. 20% til ca. 15% over den 284 dage lange forsøgsperiode (figur 4-21).

Glødetabet og kulstofindholdet faldt ligeledes fra hhv. ca. 79% (af ts) til ca. 70% (af ts) og fra ca. 40% (af ts) til ca. 37% (af ts) (bilag 5).



Figur 4-20 DEHP koncentrationen (sum) (mg/kg ts) som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.



Figur 4-21 Tørstofindhold (sum) (mg/kg ts) som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.

Der var en tendens til stigende biologisk aktivitet. Både BI_5 og COD steg fra starten til slutningen af perioden (se bilag 5).

Kvælstofindholdet, fosforindholdet og pH-værdien var konstante i hele forsøgsperioden. Kulstofindholdet var ca. 75000 mg/kg ts, fosforindholdet ca. 30000 mg/kg ts og pH-værdien 6-6,2 (bilag 5).

Redoxpotentialet faldt fra et startniveau på ca. -125 mV til ca. -200 mV efter 60-80 dage, hvilket stemmer overens med det faldende tørstofindhold, der medfører ringere luftindtrængning i slammet og forventeligt øger anaerobiteten (bilag 5).

4.2.4 Dybdeforsøg med biologisk overskudsslam

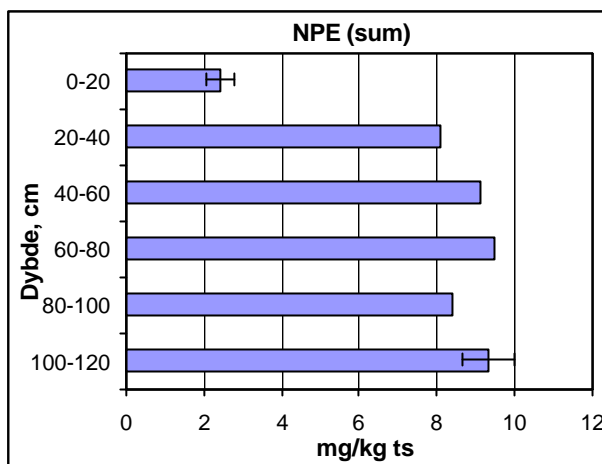
Dybdeforsøget (se afsnit 3.1.1) i det biologiske overskudsslam blev udført den 24. september.

Ligesom for dybdeforsøg med udrådnede spildevandsslam blev der fundet en markant forskel i det øverste lag (0-20 cm), sammenlignet med dybere liggende lag af spildevandsslam (20-120 cm). Både koncentrationen af DEHP og NPE lå udenfor et 95% konfidensinterval (beregnet på middelværdien) i dybden 0-20 cm. Koncentrationsforskellene mellem lagene fra 20-120 cm var små.

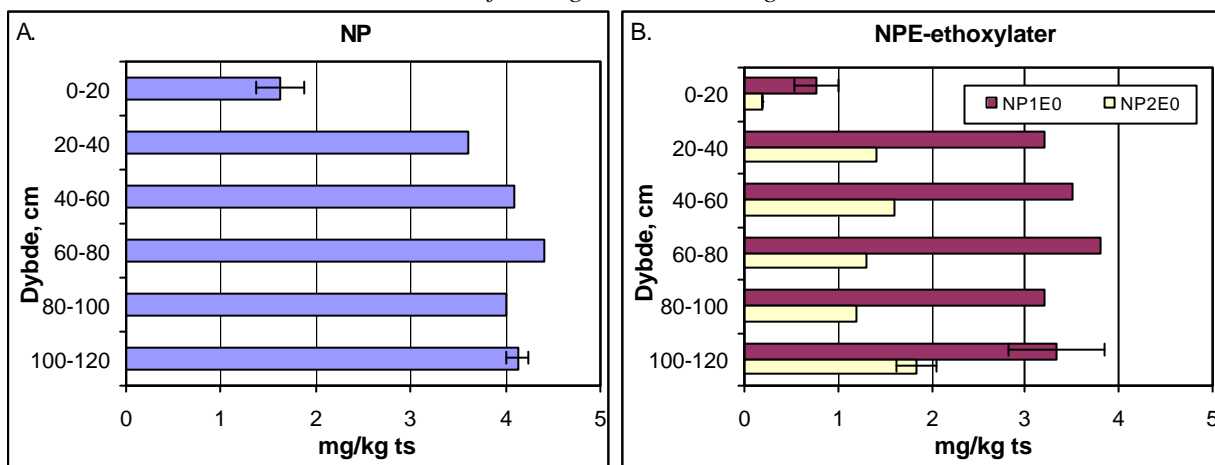
NPE

Koncentrationen af NPE (sum) blev fundet at være ca. 2,5 mg/kg ts i de øverste 20 cm af det lagrede slam, sammenlignet med ca. 9 mg/kg ts i lagene fra 20-120 cm (figur 4-23). Dette svarer til en total nedbrydning på 12,3% (0-120 cm). Denne reduktion kan ikke genfindes ved forsøg med langtidslagring, hvor der i modsætning hertil blev fundet en stigning i NPE koncentrationen (se afsnit 4.2.1). Halvdelen af NPE (sum) bestod af NP. NP koncentrationen i det øverste lag var ca. 1,7 mg/kg ts, sammenlignet med ca. 4 mg/kg ts i spildevandsslam liggende i lagene herunder (figur 4-23). Koncentrationen af NP1EO og NP2EO var hhv. 0,8 og 0,2 mg/kg ts i det

øverste lag til sammenligning med 3,4 og 1,8 mg/kg ts i de nederste lag (figur 4-23B).



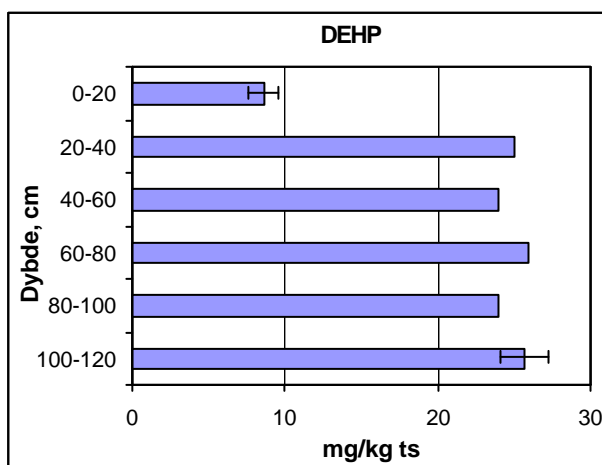
Figur 4-22 NPE koncentrationen (sum) (mg/kg ts) som funktion af dybden i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.



Figur 4-23 NP, NP1EO og NP2EO koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af dybden i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg. A: NP, B: NP1EO og NP2EO.

DEHP

Af en DEHP koncentration på ca. 26 mg/kg ts i de nederste lag kunne der kun genfindes 8 mg/kg ts i de øverste 20 cm (figur 4-24). Samlet giver dette en nedbrydning på ca. 11% (i hele dybden).



Figur 4-24 DEHP koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af dybden i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.

Som det blev fundet for NPE, stemmer dette resultat ikke med den stigning i DEHP koncentrationen, der blev fundet ved langtidslagringer (afsnit 4.2.2).

Støtteparametre

Tørstofindholdet var ligesom for det udrådnede spildevandsslam steget fra ca. 15% i dybden 20-120 cm til ca. 53% i de øverste 20 cm, som følge af udtørring (bilag 5).

Glødetabet, kulstofindholdet og kvælstofindholdet var lavere i de øverste 20 cm, sammenholdt med de målte værdier i dybden >20 cm. Glødetabet var 67% (af ts) mod 69%. Kulstofindholdet var 33% (af ts) mod 36% og kvælstofindholdet 55000 mg/kg ts mod 88000 mg/kg ts. Der blev fundet en stigning i pH-værdien fra pH 6,1 til ca. 6,5 (bilag 5). Der var ingen forskel på fosforindholdet. Der blev ikke målt på BI₅ og COD i forbindelse med dybdeforsøget.

4.3 Temperatur målt i forbindelse med lagerforsøget

Temperaturen i spildevandsslammet var i februar måned generelt højere end lufttemperaturen i lagerhallen (tabel 4-1).

Tabel 4-1 Temperatur målt i omgivelserne og i de enkelte forsøg. Temperaturen blev hver time logget kontinuerligt. Nedenstående repræsenterer gennemsnit over de 28-31 dage i den respektive måned. Temperaturen for udrådnede stak er målt manuelt ca. 4 gange hver måned.

Dato	Dage fra start	0-10	11-41	42-71	72-102	103-132
	Måned	Februar	Marts	April	Maj	Juni
Temperatur	Omgivelser	2,2 ± 1,5	3,6 ± 2,2	8,3 ± 2,4	11,2 ± 3,1	15,1 ± 2,2
	Udrådnede – lager	7,9 ± 1,5	4,1 ± 1,1	7,3 ± 1,2	10,6 ± 1,9	15,5 ± 1,1
	Udrådnede – stak	9,7 ± 0,1	2,4 ± 1,3	6,6 ± 3,0	9,9 ± 3,3	15,3 ± 1,5
	Biologisk	8,7 ± 1,6	4,8 ± 1,3	7,7 ± 1,3	10,8 ± 1,8	15,3 ± 1,1

Dato	Dage fra start	133-163	164-194	195-224	225-255	256-284
	Måned	Juli	August	September	Oktober	November
Temperatur	Omgivelser	18,9 ± 1,6	17,6 ± 2,2	16,4 ± 1,4	10,0 ± 2,9	5,3 ± 3,2
	Udrådnede – lager	19,5 ± 1,0	20,4 ± 1,3	18,9 ± 0,6	12,6 ± 2,3	6,5 ± 4,0
	Udrådnede – stak	17,5 ± 2,1	18,0 ± 2,0	18,7 ± 0,1	13,6 ± 1,1	12,0 ± 1,4
	Biologisk	19,3 ± 1,1	18,3 ± 2,2	18,0 ± 0,9	12,2 ± 2,6	7,4 ± 2,8

Dette skyldes den relativt høje produktionstemperatur på renseanlægget. I månederne marts til juli var temperaturen i omgivelserne og i slammet fra de tre forsøg sammenlignelige, mens temperaturen i efteråret (august til november) var 1-2 °C højere i slammet (tabel 4-1). Midlet over hele perioden var temperaturen i det lagrede spildevandsslam (udrådnede og biologisk) ca. 1,5 °C højere, sammenlignet med omgivelsernes temperatur. Til sammenligning var temperaturen i stakken, som gennemsnit over perioden, sammenlignelig med omgivelsernes temperatur.

4.4 Diskussion af lagerforsøg

Opsummering

På basis af ovenstående resultater kan følgende tabel opstilles (tabel 4-2). Tabellen opsummerer de observerede reduktioner under hhv. langtidslagring og dybdeforsøg for forsøg med udrådnets spildevandsslam.

Tabel 4-2 Reduktion af MFS (%) opnået under lagerforsøgene. Langtidsforsøg repræsenterer reduktion over den 284 dage lange forsøgsperiode. Dybden 0-20 cm repræsenterer reduktionen i det øverste lag, mens dybden 20-120 cm repræsenterer reduktionen i laget herunder.

Slamtype	Forsøg	NPE	DEHP	LAS	∑PAH
Udrådnets (simpel lagring)	Langtidsforsøg	0%	0-14%	41%	0-27%
	Dybden (0-20 cm)	61%	46%	75%	49%
	Dybden (20-120 cm)	~0%	~0%	~0%	~0%
Udrådnets (stak forsøg)	Langtidsforsøg	43%	47%	90%	32%
Biologisk	Langtidsforsøg	0%	0%	*	*
	Overfladereduktion	73%	65%	*	*

*Ikke målt.

Simpel lagring

Ved simpel lagring opnås en reduktion af LAS på ca. 41%, på grund af stor omsætning i toplaget. Reduktion af NPE kunne ikke observeres, mens der var en tendens til reduktion af DEHP og PAH. De prøver, der blev udtaget i forsøgsperioden, blev udtaget gennem hele profilet dvs. en analyse repræsenterer både det øverste lag, der naturligt udsættes for iltning grundet opsprækning m.v., men også det nedre anaerobe lag. Den observerede reduktion kan udelukkende tilskrives den nedbrydning, der finder sted i de øverste 20 cm. I lagene under 20 cm (20-120 cm) kunne der ikke observeres nedbrydning. Dette verificeres bl.a. af en koncentration af LAS på ca. 5000 mg/kg ts i dybden 20-120 cm, sammenlignet med en startkoncentration (dag 0) på samme niveau (figur 4-5A og 4-15). En total nedbrydning af MFS kan ikke forventes ved opbevaring af spildevandsslam i container. En alternativ lagringspraksis kan være opbevaring i et 20 cm højt lag.

Lagring med mekanisk vending

Der er generelt en positiv effekt af den mekaniske vending af slamstakken på nedbrydningen af MFS, sammenlignet med udrådnets spildevandsslam henliggende i container. Den største effekt blev opnået for LAS, der blev reduceret med ca. 90% efter 284 dage (figur 4-5B og tabel 4-2). Der kunne konstateres nedbrydning af NPE (reduktion på 43%) (figur 4-1B og tabel 4-2). Ligeledes kunne der observeres en reduktion af DEHP og PAH (sum) på hhv. 47% og 32% (figur 4-4B, 4-6B og tabel 4-2). Der blev fundet en nedbrydning af acenaphthen, flouren og phenanthren på mere end 50% (figur 4-7B).

Nedbrydning i slamstakken skyldes iltning ved vending af stakken. Dette stemmer overens med redoxpotential og tørstofindholdet, der stiger markant i perioden, i modsætning til spildevandsslammet henliggende i container. Fra dag 102 stiger temperaturen markant. Kombinationen heraf øger udtørring af spildevandsslammet.

Biologisk overskudsslam

En nedbrydning af DEHP og NPE kunne ikke detekteres i forsøget med biologisk overskudsslam. Både NPE og DEHP steg i perioden. Stigningen i NPE koncentrationen kan skyldes nedbrydning af de langkædede nonylphenolpolyethoxylater (til NP, NP1E0 og NP2E0), carboxylering eller at ekstraherbarheden øges over lagringsperioden. Der burde ikke umiddelbart kunne finde en DEHP stigning sted i det lagrede spildevandsslam. Den bedste hypotese er, at stigningen skyldes, at ekstraherbarheden af DEHP øges med lagringstiden.

Sammenfatning

På baggrund af ovenstående kan det konstateres, at der finder en vis omsætning sted ved simpel lagring som følge af omsætningen i det øverste lag, og at omsætningen kan øges væsentligt ved mekanisk vending. Dette stemmer overens med litteraturen. Generelt findes det, at MFS ikke eller kun i ringe omfang nedbrydes under anaerobe forhold (Federle og Schwab, 1992; Leahy og Colwell, 1990; Ejlertsson *et al.*, 1996). Såfremt der er aerobe forhold kan nedbrydning finde sted (Roslev *et al.*, 1999; Keck *et al.*, 1989; Marcomini *et al.*, 1989; Federle og Itrich, 1997).

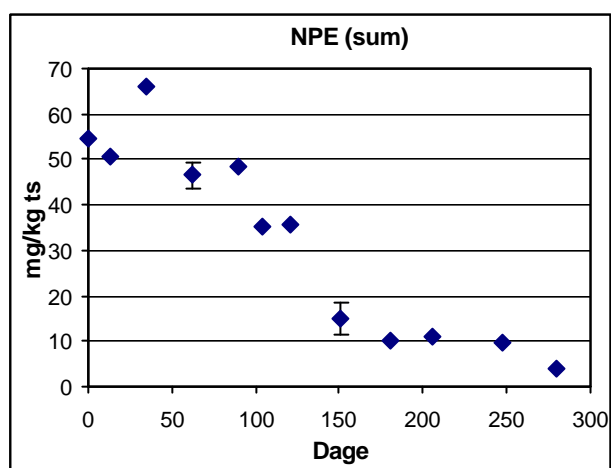
4.5 Resultater fra slammineraliseringsforsøg

Ved prøvetagningen 13 dage efter tilledningen blev der genfundet henholdsvis 90% (NPE), 93% (DEHP), 107% (LAS) og 98% (PAH) af den mængde MFS i de ca. 4,8 tons tørstof, der blev tilledt (se kapitel 3).

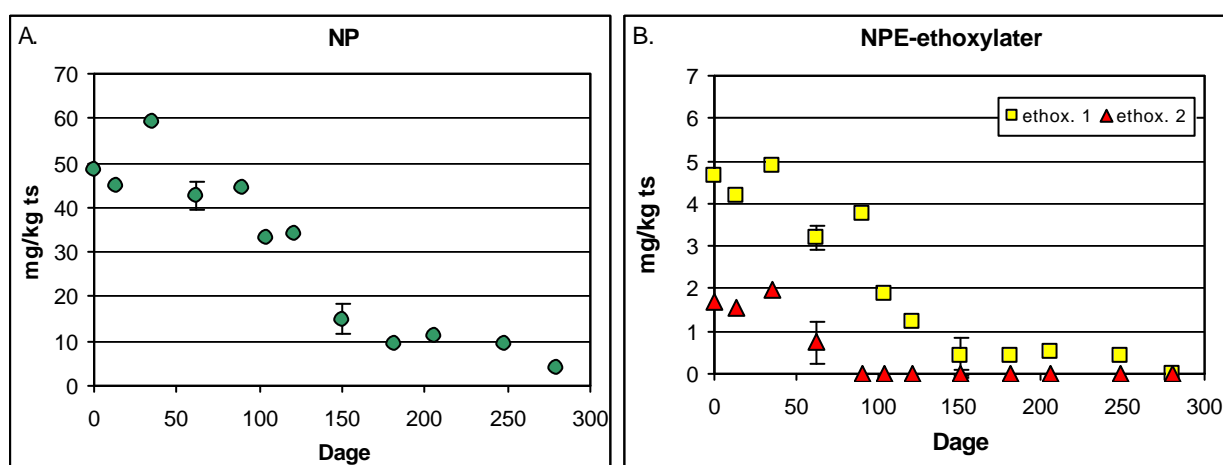
Da omsætningen af MFS er tæt koblet med temperaturen, er der for overskuelighedens skyld indsat datoer i teksten, hvor dette er fundet nødvendigt.

4.5.1 NPE

Koncentrationen af NPE (sum) var ved forsøgsstart (den 23. februar 1999) ca. 54 mg/kg ts (figur 4-25). NPE koncentrationen var fordelt med en startkoncentrationen af NP på ca. 48 mg/kg ts, NP1EO på ca. 4,5 mg/kg ts og NP2EO på ca. 2 mg/kg ts (figur 4-26). Således bestod NPE (sum) næsten udelukkende af grundmolekylet NP (som fundet i lagerforsøget).



Figur 4-25 NPE koncentrationen (sum) (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



Figur 4-26 NP, NP1EO og NP2EO koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: NP, B: NP1EO og NP2EO.

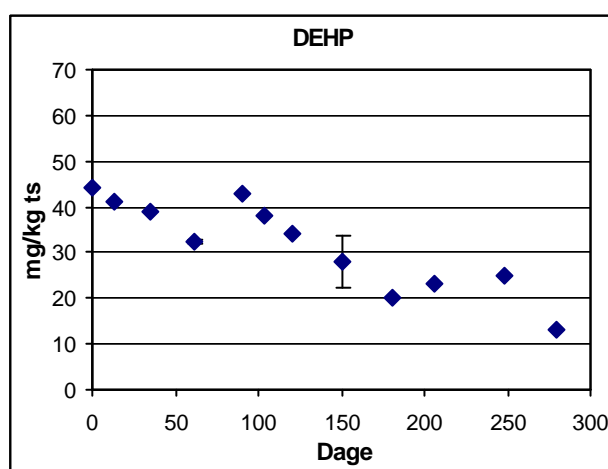
Koncentrationen af NPE (sum) i det udrådnede spildevandsslam blev reduceret over forsøgsperioden med i alt ca. 93% ($T_{1/2}=73$ dage, $R^2=0,78$), til en koncentration på i alt ca. 4 mg/kg ts ved forsøgets afslutning. Heraf udgjorde reduktionen af NP ca. 88%.

Den største reduktion blev observeret i perioden fra dag 90 (24.05.99) til dag 180 (22.08.99) (NPE (sum): $T_{1/2}=61$ dage, $R^2=0,89$; beregnet fra dag 40). Koncentrationen af NP1EO faldt til 0,4 mg/kg ts på dag 150 ($T_{1/2}=47$ dage, $R^2=0,79$), mens NP1EO faldt til under detektionsgrænsen (0,2 mg/kg ts) efter dag 60 ($T_{1/2}=13$ dage, $R^2=0,35$). Koncentrationen af NP blev reduceret med i alt 92% over forsøgsperioden ($T_{1/2}=64$ dage, $R^2=0,89$; beregnet fra dag 40).

Der blev fundet signifikant forskel (t-test, $\alpha=0,05$) mellem middelværdierne på dag 61 og dag 181, for alle de tre grupper af NPE, der her er analyseret for.

4.5.2 DEHP

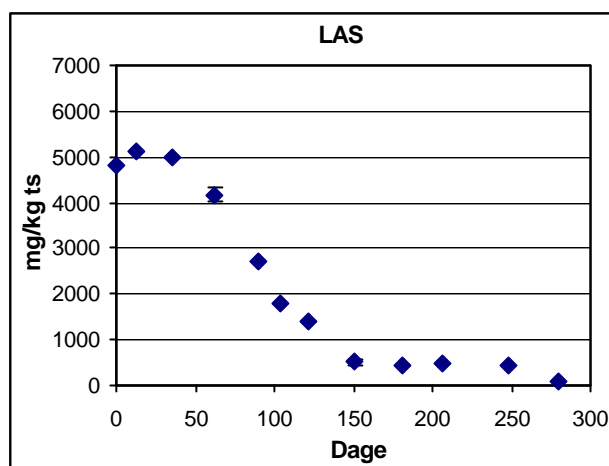
Koncentrationen af DEHP var ca. 44 mg/kg ts ved forsøgsstart (figur 4-27). Først efter ca. 90 dage (24.05.99) begyndte DEHP koncentrationen at falde. Efter yderligere 90 dage (22.08.99) var koncentrationen reduceret med ca. 55% til en koncentration på ca. 20 mg/kg ts. Koncentrationen af DEHP blev yderligere reduceret med i alt 60% af startkoncentrationen ved forsøgsperiodens afslutning. Der er ikke fundet signifikant forskel (t-test, $\alpha=0,05$) mellem middelværdierne på dag 61 og dag 181. På figur 4-27 ses en tendens til, at koncentrationen af DEHP falder fra dag 90 og frem til dag 200, hvorefter koncentrationen stabiliseres ved et niveau på ca. 20 mg/kg ts ($T_{1/2}=139$ dage, $R^2=0,86$; beregnet fra dag 90).



Figur 4-27 DEHP koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.

4.5.3 LAS

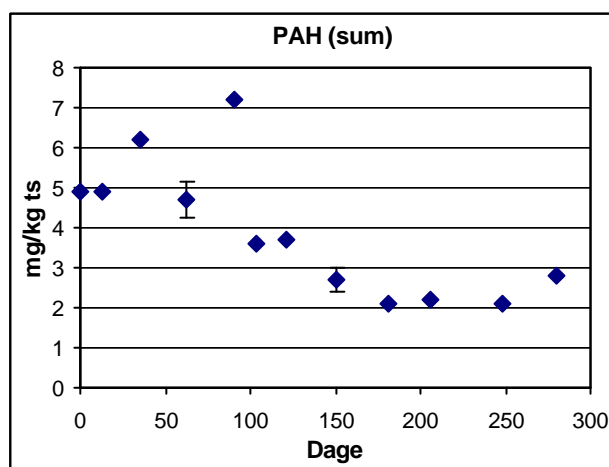
Koncentrationen af LAS i det udrådnede spildevandsslam var ved starten af forsøget var ca. 5000 mg/kg ts (figur 4-28). I perioden fra dag 35 (30.03.99) og frem til dag 150 (23.07.99) blev koncentrationen af LAS reduceret med ca. 90% ($T_{1/2}=33$, $R^2=0,99$; beregnet fra dag 40). Ved forsøgets afslutning havde slammet et indhold på ca. 100 mg/kg ts, hvilket udgør ca. 2% af startkoncentrationen.



Figur 4-28 LAS koncentrationen (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.

4.5.4 PAH

Koncentrationen af PAH (sum) var ca. 5 mg/kg ts ved forsøgsstart (figur 4-29). Ved forsøgets afslutning var koncentrationen ca. 2 mg/kg ts svarende til ca. 40% af startkoncentrationen ($T_{1/2}=165$, $R^2=0,52$; beregnet fra dag 40). Der blev fundet signifikant forskel (t-test, $\alpha=0,05$) mellem middelværdierne på dag 61 og dag 181.

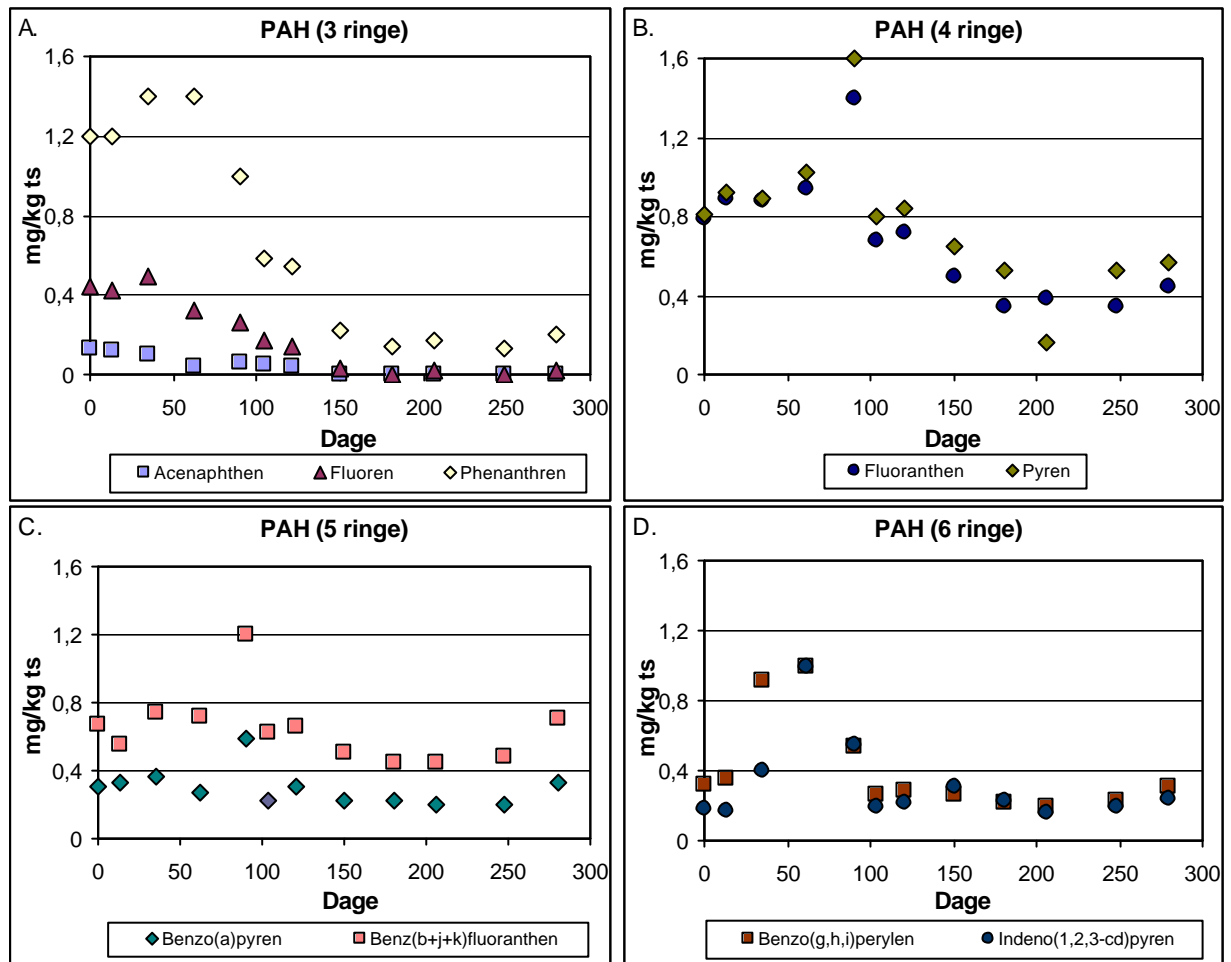


Figur 4-29 Koncentrationen af PAH (sum) (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.

Koncentrationen i spildevandsslammet af de ni PAH'er, der samlet udgør PAH (sum), fremgår af figur 4-30.

Reduktionen af PAH (sum) skyldes næsten udelukkende nedbrydning af PAH forbindelser med få aromatiske ringe. Phenanthren blev reduceret fra en koncentration på ca. 1,4 mg/kg ts ved forsøgets start til 0,15 mg/kg ts efter 180 dage (ialt en reduktion på ca. 90%) ($T_{1/2}=67$ dage, $R^2=0,79$; beregnet fra dag 40) (figur 4-32A). Fluoren, fluoranthen og pyren blev på trods af lavere startkoncentrationer reduceret med henholdsvis ca. 100, 55 og 45% (fluoren: $T_{1/2}=34$ dage, $R^2=0,64$) (figur 4-32A og B). Der blev fundet signifikant forskel (t-test, $\alpha=0,05$) mellem middelværdierne på dag 61 og dag 181

på alle PAH forbindelser med undtagelse af benzo(a)pyren. Fra figur 4-30 kan der i relation til koncentrationsniveauet, samt usikkerheden på analyseresultaterne ikke konstateres en nedbrydning af PAH forbindelser med fem eller flere aromatiske ringe over forsøgsperioden.

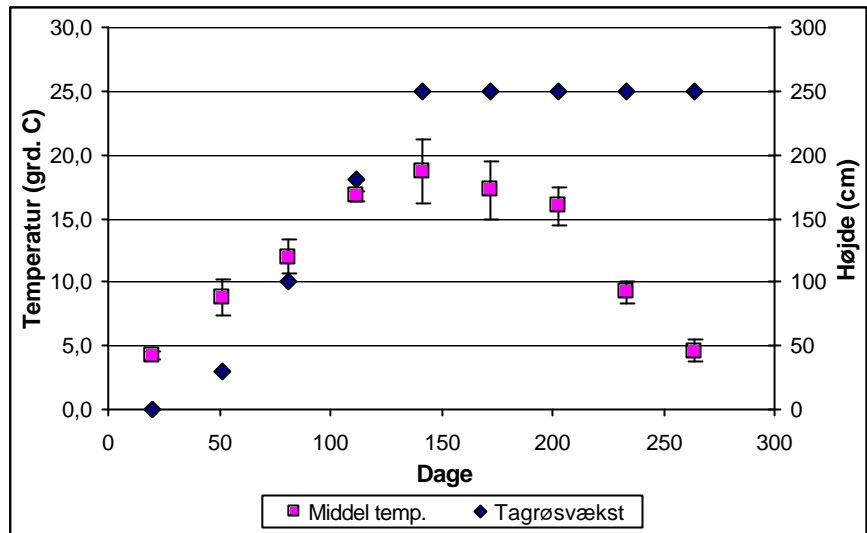


Figur 4-30 PAH koncentrationen (sum) (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: 3 aromatiske ringe, B: 4 aromatiske ringe, C: 5 aromatiske ringe og D: 6 aromatiske ringe.

4.5.5 Temperatur

Temperaturen blev over forsøgsperioden fra marts til og med november 1999 logget kontinuerligt hver time. Den gennemsnitlige temperatur for hver måned er vist i figur 4-31.

Forsøgsperioden kan i relation til udviklingen i temperaturen opdeles i 3 perioder: Forårs- samt efterårsperioden fra henholdsvis forsøgets start til og med april måned, samt fra september til forsøgets afslutning i november, hvor gennemsnitstemperaturen i slammet lå under 10 °C, mens gennemsnitstemperaturen i sommermånederne fra april til og med september lå mellem 10 og 19 °C. Temperaturen har stor indflydelse på den mikrobielle aktivitet og dermed omsætningen af de fire grupper af MFS (se kapitel 2). Den største nedbrydning forventes derfor af ske i sommermånederne, nærmere bestemt fra dag 60 (medio april) til og med dag 230 (oktober).



Figur 4-31 Middeltemperaturen (°C) over forsøgsperioden sammenholdt med udviklingen i tagrøsvækst.

Udviklingen af vegetationen blev fulgt over forsøgsperioden (figur 4-31 og 4-32). De første tagrøsskud blev observeret i begyndelsen af april måned, men den største tilvækst foregik fra maj til juli.





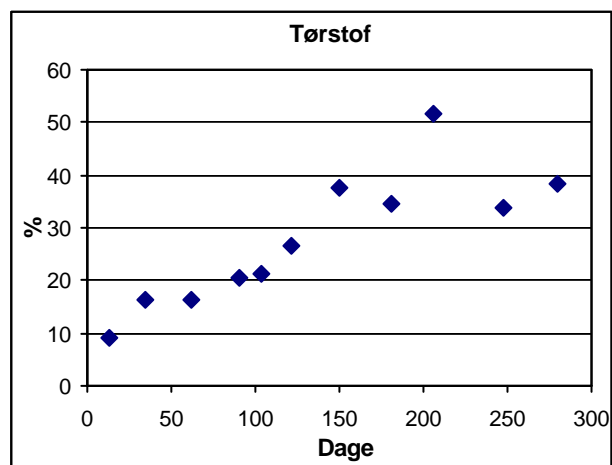
Figur 4-32 Vegetationens udvikling over perioden. Øverste billeder: maj (dag 83), midterste billede: juni (dag 112) og nederste billede: juli (dag 134).

Vegetationen var fuldt etableret i juli måned og begyndte at visne i oktober. Der blev ikke fundet nogen forskel i udviklingen eller den endelige dækningsprocent imellem reference og forsøgsområdet.

Tagrørerne havde størst indflydelse på afvandingen og fordampningen fra slamresten i perioden fra maj til og med september måned.

Støtteparametre

Det udrådnede spildevandsslam blev som nævnt tilledt med en tørstofsprocent på ca. 2%. Slammet afvandede til et tørstofsindhold på ca. 16% (dag 35)(figur 4-33). Fra medio april og i hele den resterende del af forsøgsperioden afdrænede der ikke mere vand af slammineraliseringsbassinet via rejktvandssystemet. Fra maj og frem til september steg tørstofsindholdet til 51% (dag 206), hvilket stemmer godt overens med udbredelsen af tagrørsvegetationen (Andersen og Nielsen, 1992).



Figur 4-33 Tørstofsindhold (%) som funktion af tid i udrådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.

Efter medio september faldt tørstofsindholdet i den tilledte slamrest (dybde fra 0 til 5 cm) svarende til et tørstofsindhold på ca. 35% ved afslutningen af forsøget, hvilket hovedsageligt skyldes nedbøren i perioden, samt henfaldet af vegetationen med en reduceret fordampning til følge.

Over forsøgsperioden blev der observeret en stigning i BI₅ fra ca. 70000 mg O₂ (dag 30) til ca. 140000 mg O₂ (dag 120), hvorefter det biologiske iltforbrug aftog frem til dag 200 (17000 mg O₂) (bilag 5). Over samme periode registreres der et faldet i glødetab, kulstof og COD på henholdsvis ca. 30, 30 og 60%, samt stigningen i redoxpotentiallet fra -200 til +200 mV. Hastigheden, hvormed omsætningen af det organisk materiale forløber, er en funktion af temperatur, afvanding og diffusion af ilt i slamresten. Over forsøgsperioden blev der observeret en lille fald i pH fra ca. 7 til 6,5 (bilag 5).

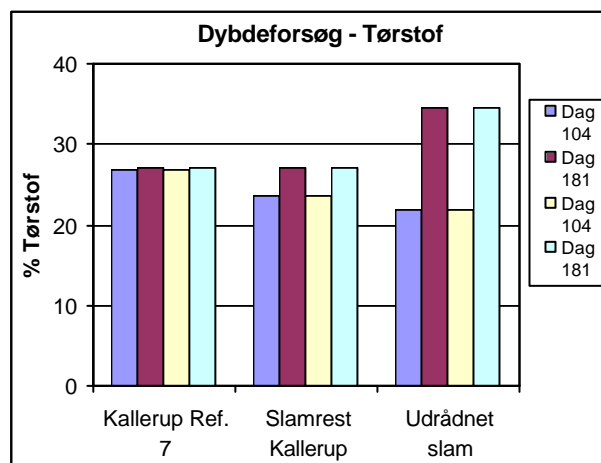
4.5.6 Dybdeforsøg

Resultaterne af dybdeforsøgene fra den 07.06.99 (dag 104) og den 23.08.99 (dag 181) fremgår af figur 4-34 til 4-38.

Det udrådnede spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg vil i det følgende blive refereret som *tilledt slam*, laget af Kallerup slam under det tilledte rådnetanksslam som *Kallerup slam* samt Kallerup slamresten i referencefeltet som *referenceslam*.

Tørstof

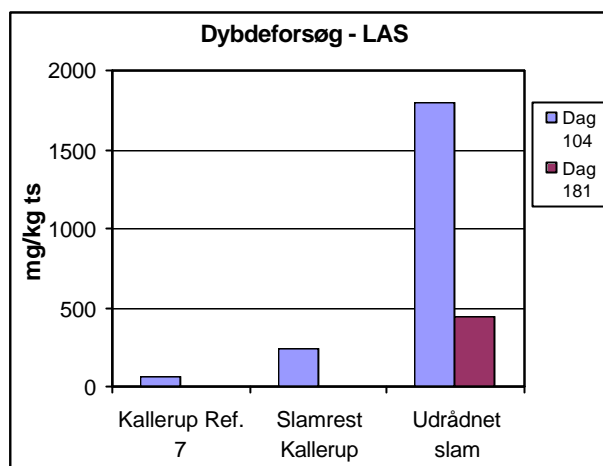
På dag 104 var tørstofsindholdet 21,8% i det tilledte slam (figur 4-34). Indholdet i laget af Kallerup slam var 23%, hvilket som forventet var en anelse lavere end i referenceslammet (27%), der som beskrevet i kapitel 3, var blevet taget ud af drift i december 1998 og ikke siden belastet med slam. Ved det andet dybdeforsøg (dag 181) var tørstofsindholdet i henholdsvis reference- og Kallerup slammet identiske (27% ts), mens indholdet i det tilledte slam var steget til 35%. Dette skal ses som et resultat af vegetationens vandoptag, samt fordampning fra de øvre slamrestlag.



Figur 4-34 Tørstofsindhold (% ts) i tilledt rådnetanksslam, Kallerup slamlag samt referenceslam dag 104 og dag 181.

LAS

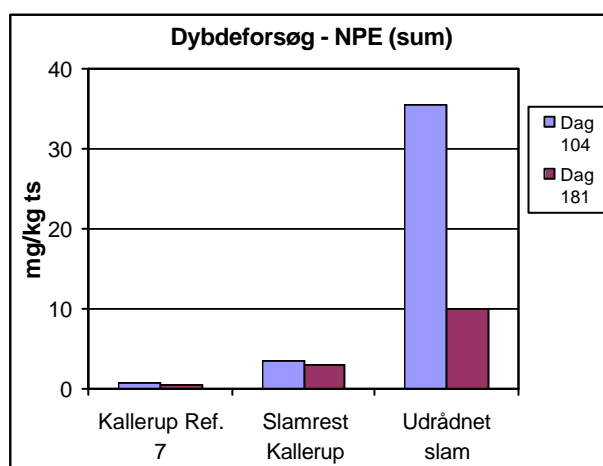
Koncentrationen af LAS i det tilledte slam på dag 104 var 1800 mg/kg ts. Tilledningen af rådnetanksslam havde resulteret i et forhøjet koncentration af LAS i Kallerup slammet til en koncentration på 240 mg/kg ts, hvilket var en faktor tre højere end koncentrationen i referenceslammet (figur 4-35). På dag 181 var koncentrationen i det tilledte slam reduceret til 440 mg/kg ts, mens koncentrationen af LAS i henholdsvis reference- og Kallerup slammet var faldet til under detektionsgrænsen.



Figur 4-35 LAS koncentrationen (% ts) i tilledt rådnetanksslam, Kallerup slam og referencelag samt referencelag dag 104 og dag 181.

NPE

Koncentrationen af NPE i det tilledte slam var 35 mg/kg ts ved prøveudtagningen dag 104. Laget af Kallerup slam havde en koncentration på 3,5 mg/kg ts, hvilket var en faktor fem højere end reference slammet (figur 4-36). På dag 181 var koncentrationen af NPE i det tilledte slam reduceret til 10 mg/kg ts, mens koncentrationen i laget af Kallerup slam næsten var uændret i forhold til koncentrationen på dag 104. Koncentrationen af NPE i referenceslammet var halveret.

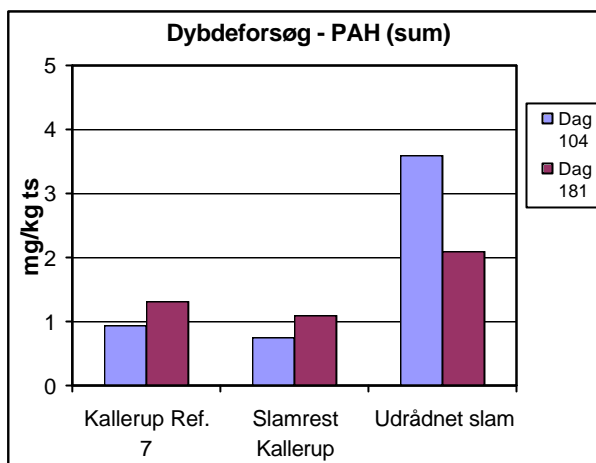


Figur 4-36 NPE koncentrationen (mg/kg ts) i tilledt rådnetanksslam, Kallerup slam og referencelag samt referencelag dag 104 og dag 181.

PAH

På dag 104 var koncentrationen af PAH i det tilledte slam ca 3,5 mg/kg ts. Koncentrationen i Kallerupslammet var 0,75 mg/kg ts, hvilket var lavere end koncentrationen i referenceslammet (0,95 mg/kg ts) (figur 4-37). Ved det

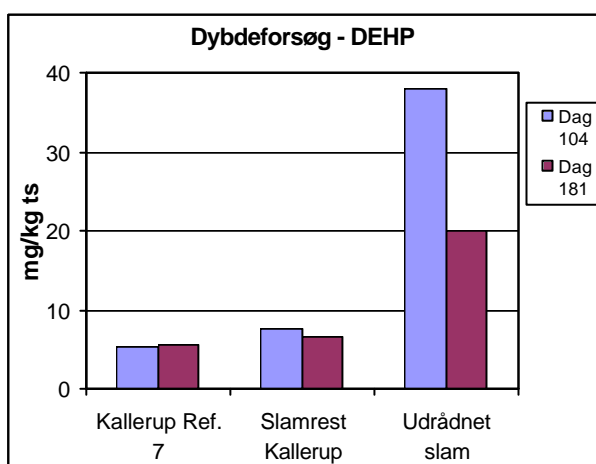
efterfølgende dybdeforsøg var koncentrationen i det tilledte slam reduceret med ca. 40% til en koncentration på 2,1 mg/kg ts, mens koncentrationen i henholdsvis reference- og Kallerup slammet var uændret henholdsvis 1,3 og 1,1 mg/kg ts.



Figur 4-37 PAH koncentrationen (mg/kg ts) i tilledt rådnetanksslam, Kallerup slam og referencelag dag 104 og dag 181.

DEHP

På dag 104 efter forsøgets start var koncentrationen af DEHP fordelt med 5,3 mg/kg ts i referencelaget, 7,5 mg/kg ts i laget af Kallerup slam, samt med 38 mg/kg ts i det tilledte slam (figur 4-40). Ved prøveudtagningen på dag 181 var koncentrationen i det tilledte slam reduceret med ca. 50% til en koncentration på 20 mg/kg ts. Koncentrationen i Kallerup slammet var reduceret med ca. 10% til 6,7 mg/kg ts, mens koncentrationen af DEHP i referencelaget var uændret.



Figur 4-38 DEHP koncentrationen (mg/kg ts) i tilledt rådnetanksslam, Kallerup slam og referencelag dag 104 og dag 181.

4.6 Diskussion af slammineraliseringsforsøg

Vegetationens vækst og dækningsgrad udviklede sig ens i både forsøgsfeltet og referencefeltet, på trods af tilledning af ca. 5 tons udrådnetslam til forsøgsfeltet forud for forsøgsstarten i februar måned.

Belastning

Rejektvandet afdrænede fra bassinet i en periode frem til april og resulterede i et tørstofindhold i det tilledte slamlag på 16–20%. Tørstofindholdet steg yderligere op til 51% fra maj og frem til juli måned, hvilket resulterede i et øget iltindholdet i slamresten. Det kan på baggrund heraf konkluderes, at på trods af, at bassinet ved én belastning var tilført en slammængde svarende til en tredjedel af den maksimale belastning pr. bassin pr. år, var bassinets evne til at afvande og skabe aerobe forhold opretholdt.

Opsummering

I tabel 4-3 er den procentvise reduktion af MFS over hele forsøgsperioden sammenfattet. De reduktionsprocenter samt halveringstider, der i dette forsøg er fundet ved behandling af spildevandsslam i slammineraliseringsanlæg, er sammenlignelige med de i litteraturen beskrevne reduktioner under aerobe forhold ved f.eks. udspredning af slam på landbrugsjord.

LAS beskrives i litteraturen som let nedbrydeligt under aerobe forhold (>80%) med en halveringstid på 18-26 dage (Waters et al. 1989; Ward og Larson 1989). Nedbrydningshastigheden er, som beskrevet af Litz *et al.* 1987, afhængig af temperaturen, en relation, der også i dette forsøg er fundet. Der blev over sommerperioden fundet en halveringstid på 33 dage og en total reduktion på 98%.

Tabel 4-3 Reduktion af MFS (%) opnået på et slammineraliseringsanlæg. Langtidforsøg repræsenterer reduktion over den 280 dage lange forsøgsperiode, samt halveringstider beregnet over hele forsøgsperioden. Dybdeforsøgene repræsenterer den procentvise reduktionen af koncentrationen af MFS fra dag 104 til dag 181 i de respektive lag.

Slamtype	Forsøg	NPE	DEHP	LAS	åPAH
Udrådn	Langtidforsøg				
	Reduktion	93%	60%	98%	60%
	T½ (dage)	73	139	33	165
	Dybdeforsøg				
	Tilledt slam	72%	50%	75%	42%
	Kallerup slamrest	12%	12%	100%	0%
Referenceslam	50%	0%	100%	0%	

Marcomini *et al.* (1989) fandt ved udspredning af slam på landbrugsjord halveringstider for NPE (sum) på 8 til 150 dage og en reduktion på 90% over en periode på 4 måneder, hvilket er sammenligneligt med reduktionen på 93% og en halveringstid på 73 dage, der blev fundet for NPE i dette forsøg.

I forsøget blev der for DEHP fundet en reduktion på 60% og en halveringstid på 139 dage. I litteraturen er der beskrevet reduktioner i størrelsesordenen 30 til 60% over forsøgsperioder på op til 1 år (Pedersen og Larsen 1996). Nedbrydningshastigheden for DEHP er, som for nedbrydningen af alle MFS, temperaturafhængig. DEHP har desuden en tendens til at adsorbere til partikler, hvilket reducerer nedbrydningshastigheden og gør nedbrydningen afhængig af desorptionen fra det organiske materiale (Roslev *et al.* 1999).

PAH'er med 3 og 4 aromatiske ringe kan nedbrydes af flere forskellige mikroorganismer, og i litteraturen er der beskrevet halveringstider fra få uger til flere år. PAH'er med 5 til 7 aromatiske ringe nedbrydes ikke så let, og nedbrydningen sker blandt andet ved co-metabolisme, hvilket, sammenholdt med stoffernes vandopløselighed, nedsætter hastigheden, hvormed disse stoffer kan nedbrydes (se kapitel 2, afsnit 3). Reduktionen på ca. 60% og halveringstiden på 165 dage, som blev fundet i dette forsøg, skal derfor ses i relation til fordelingen af PAH forbindelser i netop det slam, der her er benyttet. Ved starten af forsøget udgjorde koncentrationen af PAH forbindelser med 3 og 4 aromatiske ringe 84% af det samlede indhold (PAH (sum)). Ved forsøgets afslutning udgjorde de samme stoffer kun 38% af det samlede indhold af PAH forbindelser. Koncentration af PAH forbindelser med 5 og 6 aromatiske ringe blev ikke reduceret over forsøgsperioden.

Masseberegning

Reduktionen i koncentrationen af MFS over forsøgsperioden kan relateres til den mængde af MFS, der totalt er forsvundet over perioden.

Der blev i alt tilledt ca. 4,8 tons tørstof i februar måned 1999. Det tilledte slam havde et glødetab på 57%, hvilket betyder, at mængden af organisk materiale var ca. 2,7 ton. Ved forsøgets afslutning var glødetabet 39%, hvilket betyder, at 18% af de 2,7 ton organisk materiale er blevet omsat over forsøgsperioden, i alt ca. 0,5 ton.

Ved at finde den totale mængde af MFS, der blev tilledt ved starten af forsøget, og den mængde, der resterede efter de 9 måneder, kan reduktionen i gram MFS beregnes (tabel 4-4) (beregnet ud fra glødetabet).

Tabel 4-4 Reduktion af MFS (%) beregnet ud fra den totale mængde MFS. Mængden af tilledt slam reduceres i relation til indholdet af organisk materiale, beregnet ud fra glødetabet, over forsøgsperioden (Rest = dag 280).

Slamtype		NPE	DEHP	LAS	∑PAH
Udrådnet	Tilledt (g)	264	211	24480	24
	Rest (g)	17	55	430	9
	Reduktion (%)	94	74	98	62

Den procentvise reduktion i henholdsvis koncentration og mængde over forsøgsperioden er den samme for NPE og LAS. Ved mængdeberegningen findes en større reduktion af DEHP og PAH end ved beregning på den direkte koncentration.

Nedbrydning i hele slamresten

Reduktionen af MFS sker ikke udelukkende i de sidst tilledte lag af spildevandsslam, men også i den dybereliggende slamrest.

Efter tilledningen af det udrådnede spildevandsslam blev en mindre del af slammet, og dermed MFS, aflejret i den eksisterende slamrest fra Kallerup Renseanlæg. Koncentrationen af MFS blev i laget af Kallerup slam i perioden fra juni (dag 104) til slutningen af august (dag 181) reduceret med 10% for DEHP og 100% for LAS. Denne iagttagelse støttes af den reduktion af MFS, der blev registreret i referenceslammet, hvor koncentrationen af NPE

blev reduceret med 50% og koncentrationen af LAS faldt til under detektionsgrænsen.

Sammenfatning

Dette forsøg har vist, at koncentrationen af alle fire grupper af MFS kan nedbrydes ved behandling i et velfungerende slammineraliseringsanlæg. Desuden synes de fysiske og kemiske forudsætninger for nedbrydning af MFS, at være tilstede i hele slamrestdybden og ikke kun i de øverste lag af spildevandsslam.

Hastigheden, hvormed nedbrydningen af MFS sker i et slammineraliseringsanlæg, afhænger specielt af iltforholdene, klima (temperatur), tagrørernes udviklingsstadiet og dækningsprocent.

5 Samlet diskussion

Indledning

Der findes i dag mange forskellige behandlings- og disponeringsmetoder til spildevandsslam. En kommunes valg af behandlingsmetode bygger ofte på både økonomiske og miljømæssige overvejelser.

Genanvendelse af spildevandsslammet som gødning på landbrugsarealer er politisk højt prioriteret. Spildevandsslam, der overholder de fastsatte krav til slamkvalitet i relation til tungmetallindhold, men som har et for højt indhold af miljøfremmede stoffer, kan ved behandling opnå en forbedret slamkvalitet, således at spildevandsslammet fortsat kan afsættes til landbruget.

Sammenfatning af resultaterne

I tabel 5-1 sammenholdes den procentvise reduktion af MFS fundet i dette projekt ved lagring og behandling af udrådnat spildevandsslam i slammineraliseringsanlæg med de reduktioner af MFS, der er fundet for andre behandlingsmetoder.

Tabel 5-1 Reduktion af MFS (%) opnået ved forsøg i relation til dette projekt, samt ved komposteringsforsøg og efterbeluftning.

Metode	NPE	DEHP	LAS	åPAH
Langtidslagring	~0%	~14%	~41%	~27%
Dybden 0-20 cm	61%	46%	75%	49%
Dybden 20-120 cm	~0%	~0%	~0%	~0%
Mekanisk vending	43%	47%	90%	32%
Slammineralisering	93%	60%	98%	60%
Kompostering	78-95%	63-82%	100%	56-72%
Efterbeluftning	75-95%	30-40%	95%	30-50%

Forsøgene viser som helhed, at nedbrydning under anaerobe forhold er ringe. Dette er i overensstemmelse med hovedparten af de undersøgelser, der er udført med spildevandsslam under anaerobe forhold (Marcomini *et al.*, 1989; Marcomini *et al.*, 1991; Ejlertson *et al.*, 1996; Leahy og Colwell, 1990). Iltning, hvad enten denne består af overfladereduktion (de øverste 20 cm af slam lagret i container), mekanisk vending af en slamstak eller behandling i slammineraliseringsanlæg, har en effekt på nedbrydningen af MFS. Andre undersøgelser med iltning af spildevandsslam (herunder udspredning på landbrugsjord) har påvist betydningen af aerobe forhold for omsætningen af MFS (Larson *et al.*, 1993; Federle og Itrich, 1997; Marcomini *et al.*, 1989; Wild *et al.*, 1991; Roslev *et al.*, 1999).

Sammenligning med andre metoder

Reduktionen af MFS fundet ved slammineraliseringsforsøg er direkte sammenlignelig med, hvad der blev opnået med hhv. kompostering og efterbeluftning af spildevandsslam (tabel 5-1).

Tidsmæssigt forløber komposteringsproceduren over ca. 18 uger og fuldskalaforsøget med efterbeluftningen over ca. 12 uger. Slammineraliseringsforsøget forløb i dette projekt i ca. ni måneder, hvilket skal relateres til den

totale driftsperiode for et slammineraliseringsanlæg på ca. 10 år. Det er muligt, at indholdet af MFS i et veldrevet slammineraliseringsanlæg, hvor der i hele slamresten er aerobe forhold, vil kunne blive reduceret yderligere over den lange driftsperiode.

Specielt indholdet af LAS og NPE kan ved de ovennævnte iltede behandlingsmetoder reduceres til langt under de fastsatte kravværdier. Til gengæld er den procentvise reduktion af DEHP og PAH'er noget lavere; henholdsvis 30-40% og 30-50%, i forsøget med efterbeluftning set i relation til henholdsvis kompostering og slammineralisering, hvor der kan forventes en reduktion på ca. 60% for begge stofgrupper (tabel 5.1 og kapitel 2).

PAH'er

De procentvise reduktioner for PAH'er skal ses i relation til fordelingen mellem PAH'er med hhv. få eller mange aromatiske ringe. Der kan ikke forventes en stor procentvis reduktion, hvis det totale indhold af PAH'er hovedsageligt udgøres af PAH'er med mere end 4 aromatiske ringe. I dette projekt var indholdet af PAH'er med 3-4 aromatiske ringe i det udrådnede slam fra Lundtofte Renseanlæg på 84% ved forsøgenes start. Efter behandling i slammineraliseringsanlæg udgjorde PAH'er med en 3-4 ringet struktur kun ca. 38% af det totale indhold.

Reduktion til under de kommende afskæringsværdier

De her nævnte aerobe behandlingsmetoder af spildevandsslam kan reducere indholdet af miljøfremmede stoffer til under de kravværdier, der er gældende for år 2000 (og år 2002). Kompostering og efterbeluftning er begge et ekstra behandlingstrin til den eksisterende slambehandling og afvanding på renseanlægget, mens behandling af slam på slammineraliseringsanlæg erstatter den eksisterende afvanding af slammet med tilhørende tilsætning af kemikalier.

Hvis overskudsslammet fra et renseanlæg behandles på et slammineraliseringsanlæg er det altafgørende for den endelige slamkvalitet, at anlægget er korrekt dimensioneret i forhold til slammængden (Nielsen, 1998a). Desuden skal anlægget have et tilstrækkeligt antal af bassiner med kapacitet til, at et eller flere bassiner kan henligge i en periode inden tømningen.

6 Konklusion

På baggrund af monitoringsforsøgene kan følgende hovedkonklusioner udledes:

Opbevaring af spildevandsslam i overdækkede lagre:

- Opbevaring af spildevandsslam i simple lagre medførte *ikke* nogen væsentlig nedbrydning af de miljøfremmede stoffer, på trods af en betydelig reduktion i det øverste lag (0-20 cm) af det lagrede spildevandsslam.
- Opbevaring af spildevandsslam i en stak, der i perioder blev vendt mekanisk, medførte en væsentlig reduktion af de miljøfremmede stoffer.

Behandling af spildevandsslam i slammineraliseringsanlæg:

- De miljøfremmede organiske stoffer nedbrydes ved behandling af spildevandsslam i slammineraliseringsanlæg, forudsat at anlægget dimensioneres og drives korrekt.
- De miljøfremmede organiske stoffer nedbrydes i hele slamresten og ikke kun i de øverste slamlag.

Generelt blev det påvist, at *ilt* er den afgørende faktor for nedbrydningen, mens *temperaturen* har betydning for hastigheden hvormed nedbrydningen sker. Nedbrydning under anaerobe forhold var ringe.

Referencer

- Afferden, M., Beyer, M. og Klein, J. 1992. Symposium on soil decontamination using biological processes. Karlsruhe: 6-9. december. Germany.
- Andersen, K. og Nielsen, S. 1992. Biologisk slambehandling. Spildevandsforskning fra Miljøstyrelsen nr. 38, Miljø- og Energiministeriet.
- Aranda, J.M. O'Conner, G.A. og Eiceman, G.A. 1989. Effects of sewage sludge on Di-(2-ethylhexyl) phthalate uptake by plants. *Journal of Environmental Quality* 18, pp. 45-50.
- Baggi, G., Catelani, D., Galli, E. og Treccani, V. 1972. The microbial degradation of phenylalkanes. *Biochemistry Journal* 126, pp. 1091-1107.
- Banat, F.A., Prechtel, S. og Bischof, F. 1999. Experimental Assessment of Bio-Reduction of Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) under Aerobic Thermophilic Conditions. *Chemosphere* 12 (12), pp. 2097-2106.
- Battersby, N.S. og Wilson, V. 1989. Survey of the anaerobic biodegradation potential of organic chemicals in digesting sludge. *Applied Environmental Microbiology* 55, pp. 433-439.
- Breinholt, T. 1996. Tvivlsomt sæbekemikalie under anklage. *Ingeniøren* 5, pp. 16-17.
- Cerniglia, C.E. 1984. Microbial Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: Laskin, A.I. (ed.): *Advances in app. microbiology*. Academic Press, Inc., pp. 31-71.
- Davidsohn, A. og Milwidsky, B.M. 1978. *Synthetic detergents*. John Wiley & Sons, London.
- Dibble, J.T. og Bartha, R. 1979. Effect of Environmental Parameters on the Biodegradation of Oil Sludge. *Appl. Env. Microbiol.* 37, pp. 729-739.
- Ejlertsson, J., Meyerson, U. og Svensson, B.H. 1996. Anaerobic degradation of phthalic acid esters during digestion of municipal solid waste under landfilling conditions. *Biodegradation* 7, pp. 345-352.
- Ejlertsson, J., Nilsson, M.-L., Kylin, H., Bergman, Å., Karlson, L., Öquist, M. og Svensson, B.H. 1999. Anaerobic degradation of nonylphenol mono- and diethoxylates in digester sludge, landfill municipal solid waste, and landfilled sludge. *Environ. Sci. Technol.* 33, pp. 301-306.

- Ejlertsson, J. og Svensson B.H., 1996. Degradation of bis(2-ethylhexyl) phthalate constituents under methanogenic conditions. *Biodegradation* 7, pp. 501-506.
- Fairbanks, B.C., O'Conner, A. og Smith, S.E. 1985. Fate of Di-2-(ethylhexyl) phthalate in three sludge-amended New Mexico soil. *Journal of Environmental Quality* 14, pp. 479-483.
- Federle, T.W. og Itrich, N.R. 1997. Comprehensive Approach for Assessing the Kinetics of Primary and Ultimate Biodegradation of Chemicals in Activated Sludge: Application to Linear Alkylbenzene Sulfonate. In: *Environmental Science and Technology*, 31 (4) , pp. 1178-1184.
- Federle, T.W. og Schwab, B.S. 1992. Mineralization of surfactants in anaerobic sediment of a laundromat waterwater pond. *Water Research* 26 (1), pp. 123-127.
- Goodin, J. D. og Webber, M. D. 1995. Persistence and Fate of Anthracene and Benzo(a)pyrene in Municipal Sludge Treated soil. *Journal of Environmental Quality* 24 (2), pp. 271-278.
- Gramss, G., Voigt, K-D. og Kirsche, B. 1999. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons with three to seven aromatic rings by higher fungi in sterile and unsterile soils. *Biodegradation* 10, pp. 51-62.
- Hoffmann, L. 1996. Massestrømsanalyse for phthalater. Forbrug, bortskaffelse og udslip til omgivelserne i Danmark. Miljøprojekt nr. 320 fra Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.
- Howard, P.H., 1989. Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Vol. 1: Large production and priority pollutants. Lewis Publ. Chelsea, Mich., ISBN 0-87371-151-3.
- Jacobsen, H.J. 1998. Samkompostering af slam, halm og have/parkaffald. Konferencemateriale. DAKOFA konference 23. marts 1998.
- Jensen, J. 1999. Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment. *Sci. Total Environ.* 226, pp. 93-111.
- Jensen, T. 1996. Polycykliske aromatiske kulbrinter. In: Kjeldsen, P.K. og Christensen, T.H. *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen*, nr. 20, pp. 325-348. Miljø- og Energiministeriet.
- Jones, F.W. og Westmoreland, D.J. 1998. Degradation of nonylphenol ethoxylates during the composting of sludge from wool scour effluents. *Environmental science and technology* 32, pp. 2623-2627.

Jørgensen, T.B. 1999. Slamhåndtering – jordbrugsløsning med kompostering. Konferencemateriale. DAKOFA konference 17. maj 1999.

Jørgensen, P.E., Knudsen, L. og Jepsen, S.E. 1999. Biologisk nedbrydning af organiske mikroforureninger. Miljøprojekt nr. 506 fra Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.

Keck, J., Sims, R.C., Coover, M., Park, K. og Symons, B. 1989. Evidence for cooxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in soil. *Water Research* 23 (12), pp. 1467-1476.

Krogh, P.H., Holmstrup, M. og Jensen, J. 1996. Økologisk vurdering af spildevandsslam i landbrugsjord. Arbejdsrapport nr. 43 fra Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.

Krogh, P.H., Holmstrup, M., Jensen, J. og Petersen, S.O. 1997. Ecotoxicological assessment of sewage sludge in agricultural soil. Arbejdsrapport nr. 69 fra Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.

Kristensen, P., Tørsløv, J., Samsøe-Petersen, L. og Rasmussen, J.O. 1996. Anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål. Miljøprojekt nr. 328 fra Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.

Larson, R.J., Rothgeb, T.M., Shimp, R.J., Ward, T.E. og Ventullo, R.M. 1993. Kinetic and practical significance of biodegradation of linear alkylbenzene sulfonates in the environment. *JAOCs* 70 (7), pp. 645-657.

Leahy, J.G. og Colwell, R.R. 1990. Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment. *Microbial. Rev.* 54(3), 305-315.

Litz, N., Doering, H.W., Thiele, M. og Blume, H.P. 1987. The behavior of linear alkylbenzenesulfonate in different soils: A comparison between field and laboratory studies. *Ecotoxicology and environmental safety* 14, pp. 103-116.

Madsen, T., Winther-Nielsen, M. og Samsøe-Petersen, L. 1998. Effects of organic chemicals in sludge applied to soil. Degradation and toxicity to organisms living in soil. Environmental Project no. 432, Miljø- og Energiministeriet.

Marcomini A., Capel P.D., Lichtensteiger T., Brunner P.H. og Giger W. 1989. Fate of the organic pollutants in sludge amended soil and sludge-only landfills: Linear Alkylbenzenesulphonates, Nonylphenols and polychlorinated Biphenyls. *Journal of Environmental Quality* 18, pp. 523-528.

Marcomini, A., Cecchi, F. og Sfriso, A. 1991. Analytical extraction and environmental removal of alkylbenzene sulphonates, nonylphenol and nonylphenol monoethoxylate from dated sludge-only landfills. *Environmental Technology* 12 (11), pp. 1047-1054.

- Miljø-Kemi, 1999 (*Pers. komm.*). Data fra VKI kontrol. December 1999.
- Miljøstyrelsen, 1999. Spildevandsslam fra kommunale og private renselanlæg i 1997. Miljøprojekt nr. 473, Miljø- og Energiministeriet.
- Miljøstyrelsen, 2000. Miljøstyrelsens statusredegørelse om genanvendelse af organisk dagrenovation og slam (25. februar 2000).
- Nielsen, S. 1993. Biologisk slambehandling. Stads- og Havneingeniøren nr. 5.
- Nielsen, S. 1995. Biologisk slambehandling - ren rutine!!! Vækst/ Hedeselskabets Tidsskrift nr. 6.
- Nielsen, S. 1998a. 10 år med biologisk slambehandling. Særtryk af Stads- og Havneingeniøren nr. 5.
- Nielsen, S. 1998b. De miljøfremmede stoffer – ved behandling af slammet i slammineraliseringsanlæg. Foredrag ved Ferskvandscentret; Silkeborg den 29. september 1998 og Avedøre den 7. oktober 1998.
- Painter, H.A. 1992. Anionic Surfactants. In: Hutzinger, O. (ed.). Detergents. The Handbook of Environmental Chemistry. Volume 3 F, pp. 5-40. Springer-Verlag, Berlin.
- Pedersen, F. og Larsen, J. 1996. Review of Environmental Fate and Effects of di(2-ethyl)phthalate. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen (Working Report) nr. 54, Miljø- og Energiministeriet.
- Persson, P.H. og Nielsen, S. 1996. Slamanlæg som bassin på fælleskloak. Særtryk af Stads- og Havneingeniøren nr. 5.
- Roslev, P., Henriksen, K. og Møldrup, P. 1999. Nedbrydning af DEHP i slamberiget jord. Vand og Jord nr. 4.
- Schmitzer, J.L., Scheunert, I. og Korte, F. 1988. Fate of Bis(2-ethylhexyl) ¹⁴C phthalate in laboratory and outdoor soil-plant systems. Journal of Agricultural Food Chemistry 36, pp. 210-215.
- Schöberl, P. 1989. Basic principles of LAS biodegradation. Tenside Surfactants Detergents, 26 (2), pp. 86-94.
- DHI, 2000 (*in press*). Projekt om NPE-polyethoxylater.
- Ward, T.E. og Larson, R.J. 1989. Biodegradation kinetics of linear alkylbenzene sulfonates in sludge-amended agricultural soils. Ecotoxicology and environmental safety 17 (1), pp. 119-130.

Waters, J., Holt, M. S. og Matthijs, E. 1989. Fate of LAS in sludge amended soils. *Tenside surfactants detergents* 26 (2), pp. 129-135.

Wild, S.R., Obbard, J.P., Munn, C.I., Berrow, M.L. og Jones, K.C. 1991. The long-term persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in an agricultural soil amended with metal-contaminated sewage sludge. *Science of the Total Environment* 101, pp. 235-253.

Wild, S.R. og Jones, K.C. 1993. Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils freshley amended with sewage sludge. *Environ. Tox. Chem.* 12, pp. 5-12.

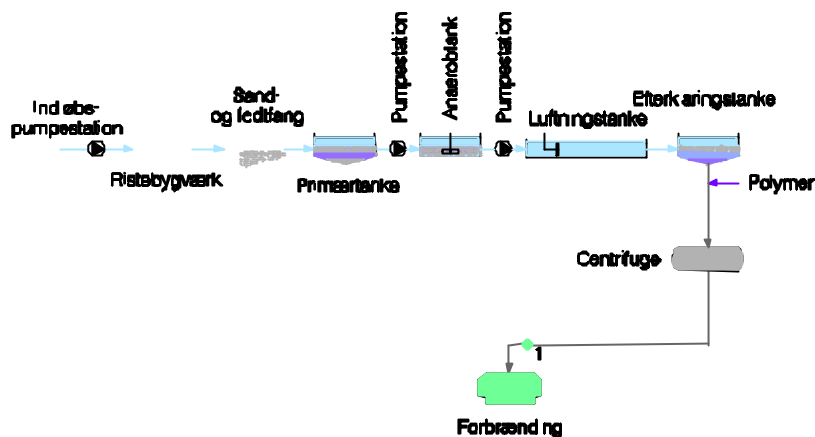
Wiles J.A. og Krogh P.H. 1998. Testing with the collembolans *I. viridis*, *F. candida* and *F. fimetaria*. In: Løkke, H. og Van Gestel, C.A.M. (ed.). *Handbook of soil invertebrate toxicity tests*, pp. 131-156. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.

Århus amt, 1998. Miljøfremmede stoffer i Århus amt, fase 2 og 3, 1997-1998. Teknisk rapport.

Bilag

Bilag 1: Beskrivelse af renselanlæg

1. Slagelse Renselanlæg



Figur 1 Rensningsprocessen på Slagelse Rensningsanlæg. 1: udtagning af afvandet spildevandsslam til lagerforsøg.

Data

Indløbspumpestationen har en kapacitet på 1.620 m³/time. Anlægsdata: For-klaringen består af to tanke á 1.200 m³. Én anaerobe tank á 3.000 m³. To luftningstanke á 10.200 m³. Syv efterklaringstanke á ca. 1.200 m³. Iltningstanke á 400 m³. Koncentreringsstanke á 340 m³. Tre rådnetanke. To stk. á 1.300 m³ og en på 1.700 m³. Slamafvandingen består af en forafvander og to slutfavandere (hhv. 100 m³/time og 30-40 m³/time) (figur 1).

Max. belastning 125.000 PE. Belastningen er fordelt på ca. 2/3 husholdning mod 1/3 industri.

Vandmængde under normale forhold er 18.000 m³/døgn. Primærslam til afvanding er ca. 140 m³/døgn. Overskudsslam til afvanding udgør ca. 540 m³/døgn.

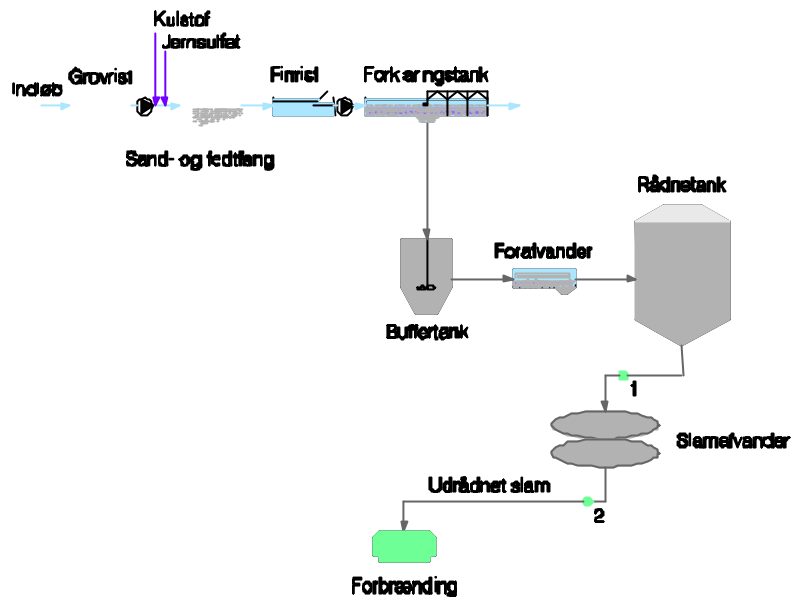
Opholdstider

Opholdstiden i den biologiske del af anlægget er ca. 1-2 døgn.

Kemikalier

Til fældning benyttes jernchlorid. Til slutfavanding benyttes Nalco (029 og 102).

2. Lundtofte Renseanlæg



Figur 2 Rensningsprocessen på Lundtofte Rensningsanlæg. 1: udtagning af vådslam til slammineraliseringsforsøg, 2: udtagning af afvandet spildevandsslam til lagerforsøg.

Data

Indløbspumpestationen har en kapacitet på 4.800 m³/time. Anlægsdata: Forklaringen består af fire tanke á 1.200 m³. Seks luftningstanke á 3.000 m³. Fire efterklaringstanke á i alt 13.140 m³. Fire rådnetanke á 4.000 m³ og en lagertank på 1.000 m³. Slamafvandingen består af en sibåndspres (40-50 m³/time) (figur 2).

Belastningen er på ca. 110.000 PE. Belastningen er fordelt på ca. 85% husholdning mod 15% industri.

Vandmængde under normale forhold er 61.000 m³/døgn. Slamproduktionen er ca. 15 tons/døgn.

Opholdstider

Opholdstiden i den anaerobe proces er ca. 30 dage. I rådnetankene er opholdstiden ca. 25 dage ved 35 °C.

Kemikalier

Til fældning benyttes et aluminiumsprodukt med 3% jern.

Bilag 2: Statistik

Det følgende bilag indeholder en gennemgang af de statistiske metoder benyttet i nærværende projekt.

1. Dybdeforsøg – undersøgelse af homogenitet

I relation til lagerforsøget er der foretaget to containerforsøg, hvor variationen af de enkelte parametre er undersøgt i dybden. Resultaterne af de enkelte analyser er præsenteret i afsnit 4.1. Ét forsøg er foretaget på biologisk overskudsslam lagret i container, og ét forsøg på udrådnet slam lagret i container.

Forsøg med biologisk overskudsslam

Der er foretaget en statistisk vurdering af analyseresultaterne under antagelse af, at koncentrationerne er normalfordelte.

Middelværdi, standardafvigelse samt 95% konfidensinterval for middelværdien er beregnet og fremgår af tabel 1.

Tabel 1 Statistiske værdier for MFS.

	DEHP	NP	NP1EO	NP2EO	NPE (sum)
	mg/kgTS	mg/kgTS	mg/kgTS	mg/kgTS	mg/kgTS
Konc. (0-20 cm)	8,60	1,63	0,77	0,20	2,43
Middel (0-120 cm)	22,21	3,64	2,97	1,26	7,81
Stdafv.	6,72	1,02	1,10	0,56	2,69
Øvre grænse 95%	27,59	4,46	3,85	1,71	9,96
Nedre grænse 95%	16,83	2,83	2,09	0,80	5,66
CV (20-120 cm)	4%	7%	7%	17%	7%

Analysen viste, at for alle de miljøfremmede stoffer, der blev analyseret, lå koncentrationerne i dybden 0-120 cm inden for 95% konfidensintervallet (tabel 1). Derimod lå koncentrationerne i 0-20 cm i alle tilfælde uden for 95% konfidensintervallet. Det konkluderes på den baggrund, at forholdene i de øverste 0-20 cm er forskellige fra resten af slamstakken.

For at vurdere homogeniteten i dybden 20-120 cm er der beregnet variationskoefficient (CV værdi). Denne værdi fremgår af tabel 7-1 for de enkelte analyseparametre. Sammenlignes CV-værdierne fundet ved dybdeforsøgene med analyseusikkerheden angivet af laboratoriet (CV = 10% for DEHP og CV = 9 % for NPE; Miljø-Kemi, 1999), ligger analyseusikkerhederne over CV værdien i dybdeforsøgene (bortset fra NP2EO). Dette indikerer, at den spredning, der forefindes i koncentrationerne i dybdeforsøgene ikke beror på en inhomogenitet i dybden, men derimod på analyseusikkerheden.

Der skal bemærkes, at de beregnede resultater skal tages med et vist forbehold, idet antallet af analyser er begrænset (n=6), hvor det anbefales at have mindst 20 stikprøver for et estimat på middelværdien og dens konfidensintervaller.

Koncentrationerne af de enkelte støtteparametre i laget 0-20 cm ligger ligeledes uden for det beregnede 95% konfidensinterval. Således er forholdene i

de øverste 20 cm, også hvad angår støtteparametre, forskellig fra resten af slammet.

Tabel 2 Statistiske værdier for støtteparametre.

	pH	Tørstof	Glødetab	Kulstof	Kvælstof	Fosfor
		%	% af TS	% af TS	mg/kgTS	mg/kgTS
Konc. (0-20 cm)	6,50	53,60	67,67	32,33	55000	36000
Middel (0-120 cm)	6,22	21,62	69,04	35,22	80000	38556
Stdafv.	0,16	15,67	1,01	1,47	12602	1785
Øvre grænse 95%	6,35	34,16	69,85	36,40	90083	39984
Nedre grænse 95%	6,10	9,08	68,23	34,05	69917	37128
CV (20-120 cm)	1%	3%	1%	1%	4%	4%

Forsøg med udrådnetspildevandsslam

I lighed med forsøgene med biologisk overskudsslam er der for udrådnetslam foretaget en statistisk vurdering af analyseresultaterne under antagelse af, at koncentrationerne er normalfordelte. Middelværdi, standardafvigelse samt 95% konfidensinterval for middelværdien er beregnet og fremgår af nedenstående tabeller.

For alle de miljøfremmede stoffer vist i tabel 3 og tabel 4 ligger koncentrationen, bortset fra Benzo(g,h,i)perylene og Indeno(1,2,3-cd)pyren, i de øverste 0-120 cm inden for 95% konfidensintervallet for middelværdien, mens koncentrationen i dybden 0-20 cm for alle de miljøfremmede stoffer ligger udenfor. Det konkluderes på den baggrund, at forholdene i de øverste 0-20 cm er markant forskellige fra resten af slamstakken.

Tabel 3 Statistiske værdier for DEHP, LAS og NPE.

	DEHP	LAS	NP	NPEO1	NPEO2	Sum NPE
	mg/kgTS	mg/kgTS	mg/kgTS	mg/kgTS	mg/kgTS	mg/kgTS
Konc. (0-20 cm)	26,67	1200,00	18,00	0,67	0,20	18,67
Middel (0-120 cm)	45,44	4244,44	41,61	1,78	0,35	43,39
Stdafv.	9,65	1499,28	11,61	0,59	0,14	12,12
Øvre grænse 95%	53,17	5444,10	50,90	2,26	0,46	53,09
Nedre grænse 95%	37,72	3044,79	32,32	1,31	0,24	33,69
CV (20-120 cm)	7%	4%	3%	13%	34%	1%

Tabel 4 Statistiske værdier for PAH'er.

	Acenaphthe	Flouren	Phenanthren	Fluoranthren	Pyren	Benzo (a) pyren	Benzo (g,h,i) perylen	Indeno (1,2,3-cd) pyren	Benz (b+j+k) fluoranthren	Sum PAH
	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
Konc. (0-20 cm)	0,02	0,10	0,38	0,54	0,59	0,21	0,05	0,15	0,42	2,30
Middel (0-120 cm)	0,09	0,32	1,00	0,83	0,84	0,31	0,11	0,17	0,63	4,09
Stdafv.	0,03	0,11	0,30	0,14	0,13	0,05	0,13	0,23	0,11	0,92
Øvre grænse 95%	0,12	0,40	1,24	0,95	0,94	0,35	0,22	0,35	0,72	4,83
Nedre grænse 95%	0,06	0,23	0,75	0,71	0,74	0,26	0,00	0,00	0,54	3,36
CV (20-120 cm)	8%	4%	4%	4%	4%	6%	121%	145%	6%	7%

For at vurdere homogeniteten i dybden 20-120 cm er der beregnet variationskoefficient (CV værdi). Denne værdi fremgår af ovenstående tabeller for de enkelte analyseparametre. Sammenlignes CV-værdien fundet ved dybdeforsøgene med analyseusikkerheden angivet af laboratoriet (CV = 10% for DEHP, CV = 11% for PAH, CV = 5% for LAS og CV = 9 % for NPE; Miljø-Kemi, 1999), ligger analyseusikkerheden over CV værdien i dybdeforsøgene bortset fra Benzo(g,h,i)perylen, Indeno(1,2,3 -cd)pyren, NP1EO og NP2EO. Dette indikerer, at den spredning, der forefindes i koncentrationerne i dybdeforsøgene ikke beror på en inhomogenitet i dybden, men derimod på analyseusikkerheden (ligesom det blev fundet for det biologiske overskudsslam).

Som det blev fundet for det biologiske slam (tabel 2), ligger koncentrationerne af de enkelte støttparametre i laget 0-20 cm uden for det beregnede 95% konfidensinterval (tabel 5).

Tabel 5 Statistiske værdier for støttparametre.

	pH	Tørstof	Glødetab	Kulstof	Kvælstof	Fosfor
		%	% af TS	% af TS	mg/kgTS	mg/kgTS
Konc. (0-20 cm)	6,47	67,87	44,80	24,33	25667	27667
Middel (0-120 cm)	6,86	31,73	49,85	26,56	33056	29944
Stdafv.	0,20	17,71	2,75	1,09	3791	1219
Øvre grænse 95%	7,02	45,90	52,05	27,43	36089	30920
Nedre grænse 95%	6,70	17,56	47,65	25,68	30022	28969
CV (20-120 cm)	1%	2%	3%	0%	4%	2%

2. Statistiske metoder

Der er foretaget en statistisk analyse af, om der er en udvikling i de parametre, der er analyseret for. Det gælder både de miljøfremmede stoffer og støttparametre.

For de miljøfremmede stoffer LAS, NPE, PAH'er og DEHP er der endvidere opstillet modeller med henblik på bestemmelse af halveringstider for nedbrydningen af disse stoffer. Dette er dog kun gjort for slammineraliseringsforsøgene og stakforsøget. Modellerne er kalibreret til analyseresultaterne for de enkelte forsøg.

Nedenfor er metoden beskrevet ved et eksempel, og i det efterfølgende er resultaterne for hver af forsøgene vist i tabelform.

Først vurderes den tidlige udvikling i de enkelte parametre på baggrund af en analyse for de to dage i hvert forsøg, hvor der er udtaget 3 gentagelser. Det testes om de 2 x 3 målinger er signifikante forskellige fra hinanden. Der opstilles en hypotese om, at middelværdien for analyserne de 2 dage er ens med et signifikansniveau på 95%. Undersøgelsen foretages under forudsætning af, at analyserne den enkelte dag er normalfordelte, og at standardafvigelsen er kendt. Der anvendes følgende størrelser til beregning af standardafvigelsen (tabel 6).

Tabel 6 Anvendte CV værdier i test (Miljø-Kemi, 1999).

	PAH	DEHP	NPE	LAS
CV%	11	10	9	5

Gyldigheden af sidstnævnte antagelse underbygges af resultaterne af dybdeforsøget, der indikerer, at analyseusikkerheden er dominerende (se afsnit 1).

Eksempel

Data for LAS benyttes (tabel 7) (slammineralisering).

Tabel 7 Analyseresultater for LAS den 27. april og 23. august 1999.

27.04.99	23.08.99	Difference
mg/kgTS	mg/kgTS	mg/kgTS
4300	440	3860
4200	510	3690
4000	380	3620
4166	443	3723

Der opstilles en hypotest H_0 er den ikke opfyldt med 95% sandsynlig ($\alpha=0,05$) er hypotesen H_1 gældende, altså at de to middelværdier er signifikant forskellige.

1. $H_0: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$ eller $\bar{x}_D = \bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0$

2. $H_1: \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$ eller $\bar{x}_D = \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \neq 0$

3. $\alpha=0,05$

$\bar{x}_1 = 4166$

$\bar{x}_2 = 443$

$S_1 = CV_{LAS} * \bar{x}_1 = 208$

$S_2 = CV_{LAS} * \bar{x}_2 = 22$

$n_1 = n_2 = 3$

Kritiske interval ligger i området:

$-2,776 < t < 2,776$

Løsning:

$$S_p = \sqrt{\frac{(208^2) + (22^2)}{3+3-2}} = 104,58$$

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - 0}{s_p / \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}} = \frac{4166 - 443}{181} = 29,07$$

Dvs. **H_0 hypotesen forkastes**, da t ligger udenfor i det kritiske interval.

Med andre ord; der er ingen signifikant bevis for, at de 2 middelværdier er ens, altså er de to 2 middelværdier med 95% sandsynlighed forskellige.

2.1. Model af den tidlige udvikling

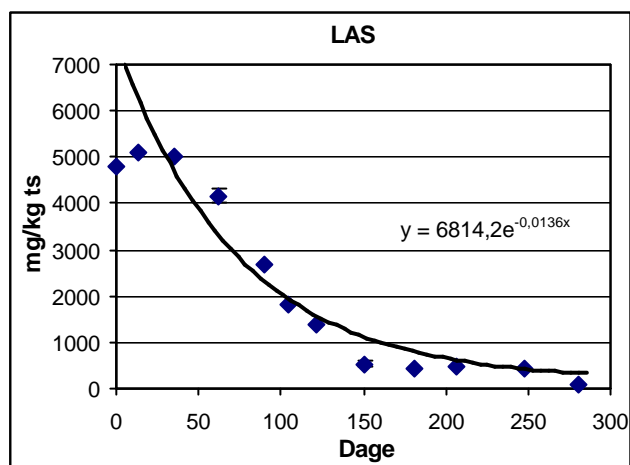
For at vurdere den tidlige udvikling i koncentrationstværdierne er der opstillet en model for udviklingen i koncentrationen af LAS.

Der er antaget, at nedbrydningen foregår ved en 1.ordens nedbrydningsproces efter formlen:

$$C(t) = C_0 * \exp(-k*t),$$

Hvor C(t) er koncentration til tiden t, C₀ er koncentrationen til tiden 0 og k er en nedbrydningskonstant.

Der kalibreres på C₀ og k ved hjælp af regressionsanalyse (mindste kvadraters metode). Modellen for LAS er vist i figur 1.



Figur 1 Model for LAS (slammineraliseringsforsøg).

De fundne parametre til modellen er vist i tabel 8.

Tabel 8 Modelparametre.

Parameter	Værdi
C ₀ (mg/kgTS)	6814
K (1/døgn)	0,136
t _{1/2} (døgn)	51

Det er således bestemt en K værdi på 0,136 pr. døgn. Dette giver en halveringstid på 51 dage. Der er efterfølgende beregnet en række størrelser til at vurdere kvaliteten af modellen (se tabel 9).

Tabel 9 Statistiske parametre.

Parameter	Værdi
R ²	0,87
CV model	36%
F (Fkrit=5)	71

Determinationkoefficient (R) er udtryk for sammenhæng mellem modelberegnete og den målte koncentration. Jo tættere R er på 1 jo bedre er modellen. CV (variationskoefficienten) er her defineret som standardafvigelsen på modellen divideret med gennemsnittet af de målte værdier, og giver et udtryk for den relative afvigelse man i gennemsnit kan forvente. F værdien er et udtryk for modellens godhed. Jo højere F værdi jo bedre er modellen. Er

F-værdien under den kritiske F-værdi, kan den fundne R-værdi bero på tilfældigheder.

I det efterfølgende er der foretaget en hypotesetest for de to forsøg: Forsøg med lagring af slam i stak og slammineraliseringsforsøget. Testene er foretaget som i ovenstående eksempel og resultaterne er præsenteret i tabelform i de efterfølgende (afsnit 2.2 til 2.4).

Efterfølgende er resultatet af hypotesetesten sammenholdt med en visuel vurdering af analyseresultaterne og for udvalgte parametre er der opstillet modeller til bestemmelse af omsætningen af de miljøfremmede stoffer.

2.2. Slamlager udrådnat slam - Lundtofte (forsøg med lagring i stak)

I tabel 10 er vist resultatet af t-testen for de målte parametre i forsøget med udrådnat slam lagret i container. Et J i kolonnen Accept (J/N) betyder, at middelværdierne med 95% sandsynlighed er ens.

Tabel 10 Udrådnat slam – stak. T-test for middelværdi, 95% signifikansniveau. $T_{krit} = 2,776$.

Parameter	t	Accept (J/N)
pH	0,04	J
Tørstof	1,61	J
Glødetab	0,02	J
Kulstof	0,53	J
Kvælstof	1,06	J
Phosphor	0,54	J
DEHP	2,34	J
LAS	10,52	N
NP	0,39	J
NPEO1	4,07	N
NPEO2	8,30	N
NPE (sum)	0,14	J
Acenaphthen	2,79	N
Flouren	3,44	N
Phenanthren	3,27	N
Fluoranthren	1,01	J
Pyren	0,82	J
Benzo(a)pyren	0,16	J
Benzo(g,h,i)perylene	1,33	J
Indeno(1,2,3-cd)pyren	2,28	J
Benz(b+j+k)fluoranthren	0,30	J
PAH	0,95	J

For LAS, NP1EO, NP2EO, Acenaphthen, Flouren og Phenanthren laves modeller på baggrund af hypotesetesten (tabel 11).

Tabel 11 Udrådnat slam - stak. Modelparametre.

Parameter	C_0	K	$T_{1/2}$	R^2	CV	F	F_{krit}
	mg/kg TS	1/døgn	Døgn	-	%	-	-
LAS	6897	0,007	99	0,7	34	23	5
NP1EO	2,97	0,003	231	0,41	13	6,5	5
NP2EO	0,66	0,052	13	<0	42	<0	5
Acenaphthen	1,46	0,006	116	0,38	41	6	5
Flouren	0,55	0,006	112	0,67	31	20	5
Phenanthren	1,6079	0,0048	144	0,72	23	26	5

Modellen for NP2EO forkastes og modellerne for NP1EO og Acenaphthen er på grænsen af det acceptable.

2.3. Lundtofte udrådnings slam - slammineralisering

I tabel 12 er vist resultatet af t-testen for de målte parametre i forsøget med udrådnings slam lagret i container. Et J i kolonnen Accept (J/N) betyder, at middelværdierne med 95% sandsynlighed er ens.

Tabel 12 Udrådnings slam – slammineralisering. T-test for middelværdi, 95% signifikansniveau, $T_{krit} = 2,776$.

Parameter	t	Accept (J/N)
pH	0,21	J
Tørstof	5,62	N
Glødetab	1,18	J
Kulstof	1,76	J
Kvælstof	3,40	N
Phosphor	0,18	J
DEHP	2,61	J
LAS	29,07	N
NP	8,69	N
NP1EO	10,23	N
NP2EO	11,62	N
NPE (sum)	8,90	N
Acenaphthen	10,50	N
Flouren	9,58	N
Phenanthren	9,05	N
Fluoranthren	5,48	N
Pyren	3,89	N
Benzo(a)pyren	0,87	J
Benzo(g,h,i)perylene	7,92	N
Indeno(1,2,3-cd)pyren	7,72	N
Benz(b+j+k)fluoranthren	2,96	N
PAH	4,66	N

I det udrådnede slam fra Lundtofte viser testen, at der er en ændring for alle parametre undtagen Ph, glødetab, kulstof, fosfor, DEHP og Benzo(a)pyren. På baggrund af testen laves modeller for nedbrydningen af de miljøfremmende stoffer bortset fra DEHP og Benzo(a)pyren.

Tabel 13 Udrådnings slam - slammineralisering. Modelparametre.

Parameter	C_0	K	$T_{1/2}$	R^2	CV	F	F_{krit}
	mg/kgTS	1/døgn	Døgn	-	%		-
LAS	6814	0,0136	51	0,87	36	72	5
NP	69,14	0,0091	76	0,76	35	35	5
NPEO1	6,90	0,0146	47	0,79	49	41	5
NPEO2	4,02	0,0512	13	0,35	273	2	5
NPE (sum)	77,40	0,0095	73	0,78	34	39	5
Acenaphthen	0,15	0,0139	50	0,89	32	59	5
Flouren	0,74	0,0202	34	0,64	81	12	5
Phenanthren	1,56	0,00963	72	0,76	35	35	5
Fluoranthren	1,03	0,004	173	0,11	30	1,4	5
Pyren	1,08	0,0036	193	<0	33	<0	5
Benzo(g,h,i)perylene	0,52	0,0033	210	<0	45	<0	5
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,33	0,0016	433	<0	50	<0	5
Benz(b+j+k)	0,7173	0,0011	630	<0	28	<0	5

fluoranthren							
PAH	5,776	0,0038	182	0,29	32	4,5	5

Modellerne for LAS og NP'er ses at være gode bortset fra NPEO2, hvor modellen må forkastes. PAH modellerne er derimod generelt dårlige, bortset fra Acenaphthe, Flouren og Phenanthren. De øvrige PAH modeller forkastes (tabel 13).

For LAS, NP, NPEO1, NPEO2, Flouren og Phenanthren, er der endvidere lavet en model under forudsætning af at omsætningen starter dag 40 svarende til den 5. april. Modellerne for dette er vist i 14.

Tabel 14 Udrådnetslam - slammineralisering. Modelparametre ($t_0 = 5$. april).

Parameter	C_0	K	$T_{1/2}$	R^2	CV	F	F_{krit}
	mg/kgTS	1/døgn	Døgn	-	%		-
LAS	6796	0,0206	33	0,99	36	326	19
NP	63,92	0,0109	64	0,89	23	64	6
NPEO1	4,05	0,0134	52	0,79	42	11	6
NPE(sum)	69,14	0,0113	61	0,89	24	68	9
Flouren	0,80	0,0223	31	0,70	33	9	19
Phenanthren	1,18	0,0104	67	0,79	27	29	6
PAH	5,26	0,0042	165	0,52	33	9	6
DEHP ($t_0=25.5$)	39,93	0,005	139	0,86	13	44	6

2.4. Sammenligning af halveringstider i forsøg med udrådnetslam

Der er foretaget en sammenligning af beregnede halveringstider for udvalgte stoffer, forsøg og modeller. Sammenligningen er vist i tabel 15.

Tabel 15 Halveringstider for udvalgte stoffer.

	LAS	NP	NPEsum
Lagring i stak	99	-	-
Mineraliseringsanlæg	51	76	73
Mineraliseringsanlæg (fra d. 5.4)	33	64	61

Bilag 3: Analyseprogram

Analyseprogrammet omfatter bestemmelse af LAS, NPE (+ethoxylater), DEHP og PAH (Σ acenaphthen, phenathren, flouren, flouranthen, pyren, benzflouranthen (b+j+k), benz(a)pyren, benz(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyren). Derudover analyseres for tørstofindhold, glødetab, pH, redox, total C, total P, total N, BI₅ og COD.

Formålet med det valgte analyseprogram var at kunne karakterisere de anvendte slamtyper, samt at kunne dokumentere en evt. nedbrydningen af de organiske fremmedstof i henholdsvis slamlagre og slammineraliseringsanlæg.

Slamprøver til bestemmelse for TS, glødetab, total C, total P total N, pH og MFS fremsendes til laboratoriet i frossen tilstand. Prøver til bestemmelse for BI₅ og COD fremsendes som friske prøver. På laboratoriet opbevares slamprøverne på køl ved 0-5 °C i maksimalt 3-5 dage forud for analyse. Som laboratorium er for fast slam benyttet Miljø-Kemi, Viborg (tidligere Hedeselskabets Laboratorium). Rejektvandsprøver er blevet analyseret på Miljø-Kemi, Albertslund.

DEHP, NPE og PAH

Analyserne foretages efter retningslinier beskrevet i Miljøstyrelsens anbefalede metode (Pritzl, 1997).

Princippet består i, at slamprøven opslemmes i vand, og tilsættes base til pH 10-12 og ekstraheres med dichlormethan (DCM), først ved ultralydsbehandling og dernæst ved rystning på rystebord. Ekstraktet tørres med Na₂SO₄ og inddampes (opkoncentreres) på rotationsfordamper.

Efter inddampning analyseres ekstraktet ved gaskromatografi med massepektrometrisk detektor (GC/MS-SIM). Der anvendes EI-ionisering. For hver komponent måles der ved to karakteristiske ioner. Til identifikation anvendes begge ioner, og til den kvantitative beregning anvendes den ene, normalt den dominerende ion. Der anvendes et antal deutererede stoffer som interne standarder: diverse PAH'er til bestemmelse af PAH og NPE, deutereret DEHP til bestemmelse af DEHP.

Kolonne	:	HP-5, 30m x 0,2mm x 0,33 μ m
Bæregas	:	Helium (ca. 0,9 ml/min)
Injektion	:	1 μ l (splitless)
Kolonnetemp.	:	40°C (2 min), 12°C til 310°C (17 min)
Inj. temp.	:	280°C
Interface	:	280°C

Analyseusikkerhed (RDS) er 15% (ved værdier mindre end 10 gange metodens detektionsgrænse dog op til 50%. Detektionsgrænsen er 0,2 mg/kg TS for PAH, 0,5 mg/kg TS for DEHP og 0,6 mg/kg TS for NPE.

LAS

Analyserne foretages efter retningslinier beskrevet i Miljøstyrelsens anbefalede metode (Pritzl, 1997).

Slamprøven tørres og ekstraheres med basisk metanol. Ekstraktet opblandes med deodecylhydrogensulfat og efter filtrering analyseres ekstraktet ved reverse phase HPLC med UV detektor.

Der anvendes C₈-LAS som intern standard. LAS bestemmes som summen af C₁₀ til C₁₄-LAS beregnet ud fra C₈-LAS.

HPLC-betingelser:

Metode	:	MK-8000
Kolonne	:	Merck RP-18 100A/120 cm
Flow	:	1.0 ml/min
Inj. loop	:	10µl
Detektor	:	DAD UV 225/245
Mode	:	Gradient
Mobilfase	:	A: 5% isopropanol i acetonitril B: 5% isopropanol i 0,04M NaClO ₄

RDS svarer til usikkerheden på PAH, DEHP og NPE. Detektionsgrænsen er 50 mg/kg TS.

TS og glødetab

Tørstofindholdet i en slamprøve bestemmes ved, at en kendt prøvemængde tørres ved 105°C (i ca. 24 timer) og den tilbageværende rest vejes. Glødetab bestemmes ved, at prøvens tørstof glødes ved 550°C, og den tilbageværende rest vejes. Temperaturen på 550°C benyttes, da denne temperatur medfører en destruktion af organiske bestanddele uden, at større mængder uorganiske materialer går tabt. Retningslinierne for bestemmelse af tørstof og glødetab er nøje beskrevet i DS 204.

Total P og N

Bestemmelse af total fosfor og kvælstof sker ved brug af en reduceret kvælstofmetode.

Slamprøven destrueres med svovlsyre i tilstedeværelse af salicylsyre, hydrogenperoxid samt en katalysator. Ved bestemmelse af total kvælstof gøres syreopløsningen alkalisk med en natriumhydroxidopløsning. Ammoniakken dampdestilleres og titreres med saltsyre.

Ved bestemmelse af total fosfor destrueres slamprøven ligeledes med svovlsyre i tilstedeværelse af salicylsyre, hydrogenperoxid samt en katalysator. Ortofosfat-ionen reagerer med ammoniummolybdat og antimonkaliumtartrat i sur væske under dannelse af et kompleks som reduceres med ascorbinsyre under dannelse af et blå kompleks, der måles spektrofotometrisk ved 882 nm.

Total C

Prøven tilsættes saltsyre, og den uorganiske kulstof (kuldioxid) afgasses.

Prøven tørres ved ca. 100°C. Herefter opvarmes prøven til ca. 1200°C med samtidig tilledning af ilt, og den organiske kulstof iltes til kuldioxid. Denne måles ved IR spectrofotometri.

pH

Slam tørres ved 105°C (i ca. 24 timer) og 5 gram TS udtages til 100 ml vand hvorefter pH bestemmes ved en potentiometrisk måling.

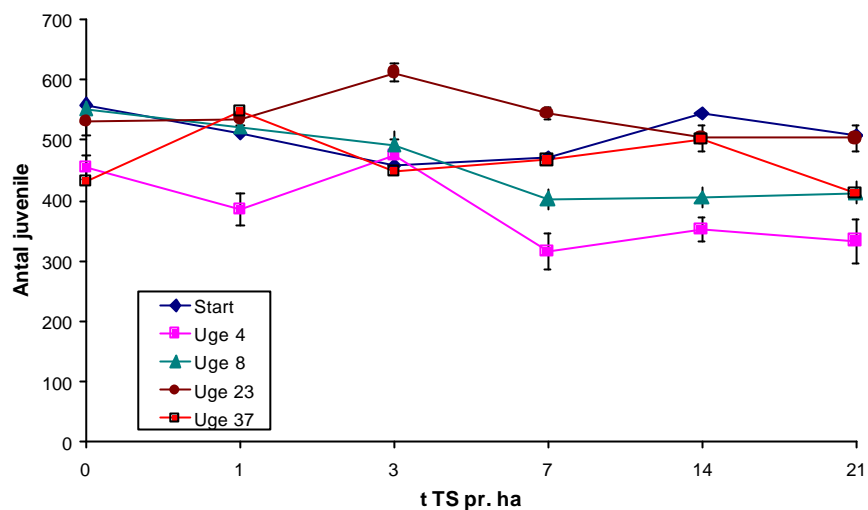
Bilag 4: Økotoxikologisk test

Det er stort set en umulighed at udføre kemiske eller biologiske undersøgelser af alle de stoffer, der kan findes i slam. I dette projekt følges den primære nedbrydning LAS, NPE, DEHP og PAH. Valget af afskæringsværdier for disse fire stoffer bygger på en vurdering af dels deres forekomst i slam, dels deres potentielle giftighed. Andre stoffer forekommer dog også i relative store mængder eller har stor potentiel giftighed. Desuden er det meget sandsynligt, at visse af de tusinder af stoffer fra slam ikke nedbrydes fuldstændigt i løbet af lagringstiden, men i stedet omdannes til metabolitter, der i enkelte tilfælde kan være mere giftige end det oprindelige stof. Det er med andre ord overordentlig vanskeligt, hvis ikke umuligt, at risikovurdere spildevandsslam på baggrund af toksicitetsdata for de enkelte stoffer. Biologiske tests med det aktuelle slam er derfor den eneste overkommelige og realistiske måde at vurdere giftigheden. Derfor er slammets giftighed fulgt løbende gennem hele undersøgelsesperioden.

Slammets giftighed er undersøgt ved hjælp af en simpel laboratorietest med springhaler. Springhaler er en gruppe af jordbundsdyr, som sammen med regnorme, har meget stor betydning for omsætningen af organisk materiale, idet de er med til at findele f.eks. planterester, kvægmøg eller slam. De gør derved det organiske materiale lettere tilgængeligt for mikroorganismer og sikrer herved en bedre udnyttelse af næringsstofferne. Den anvendte springhaletest er en international anerkendt testmetode, som tidligere har været brugt til at undersøge økologiske effekter af spildevandsslam (Krogh *et al.*, 1996 og 1997). Dyrene, 10 hanner og 10 hunner, eksponeres for en homogen opblanding af slam og jord i små beholdere udviklet specielt til formålet. Hver beholder indeholder 27 gram jord og en varierende mængde slam. Efter 21 dage drives dyrene ud af jorden ved hjælp af en varmegradien og opsamles på gipsplader, hvorfra de kan optælles automatisk ved hjælp af et elektronisk billedbehandlingsudstyr. Derved er det muligt at bestemme dødeligheden blandt de voksne samt antallet af afkom. For en nærmere beskrivelse af testmetoden henvises til Wiles og Krogh (1998).

Giftigheden af slam er testet fem gange i perioden. Ved start og efter henholdsvis 4, 8, 23 og 37 uger blev ca. 1 kg slam udtaget ved tilfældige nedstik. Indsamlingen af slam følger samme fremgangsmåde som ved de primære forsøg. Springhaletesten startede senest fem dage efter indsamlingen. Resultaterne af undersøgelserne kan ses i figur 1. Som det tydeligt ses, er slam i alle tilfælde fundet uskadeligt i koncentrationer, der modsvarer markdoser på op til 21 tons tørstof pr. hektar. En markdosis på 21 t TS ha⁻¹ er 6-7 gange den normale dosering i forhold til slambekendtgørelsens forskrifter gældende fra 1. juli 2000.

Det er selvfølgelig behæftet med en vis grad af usikkerhed, når man ud fra simple laboratorieforsøg med én art forsøger at vurdere, hvorvidt udbringning af slam på landbrugsarealer er forbundet med risiko for det samlede økosystem i jorden.



Figur 1 Effekterne af lagret slam på reproduktionen hos springhalen *Folsomia fimetaria*. Der var ingen effekter på overlevelsen af de voksne individer (ikke vist). Anvendte slamdoser har været 1, 3, 7, 14 og 21 t TS ha⁻¹. Det anvendte slam har været lagret 0, 4, 8, 23 og 37 uger.

På baggrund af de præsenterede data må det alligevel konkluderes, at det forekommer usandsynligt, at slam, der har gennemgået den skitserede langtidslagring, udgør nogen uacceptabel risiko for landbrugsjordens økosystemer. Dette stemmer overens med tidligere konklusioner fra feltforsøg med slam (Krogh *et al.*, 1996 og 1997).

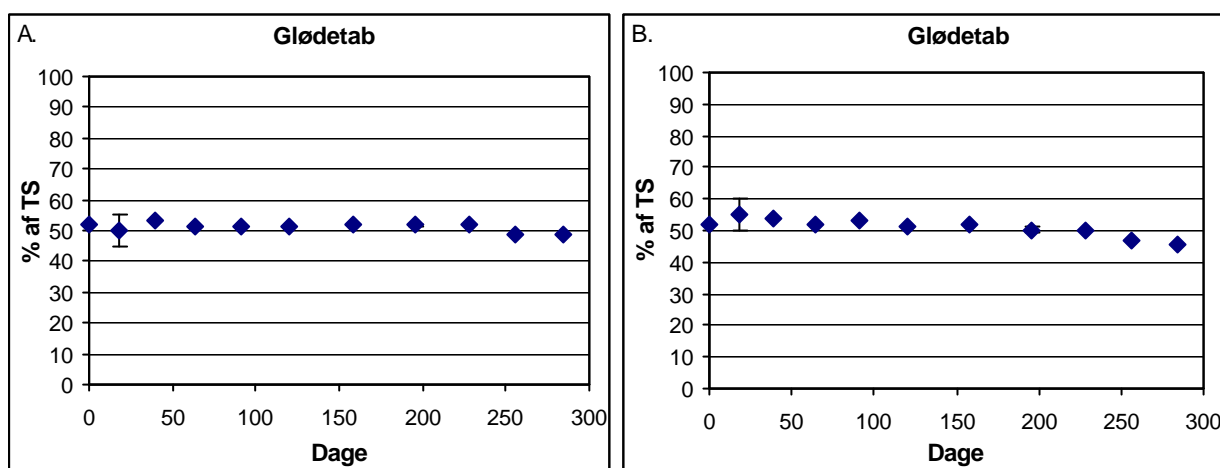
Bilag 5: Supplerende resultater

Følgende er supplerende parametre til forsøgene beskrevet i kapitel 4.

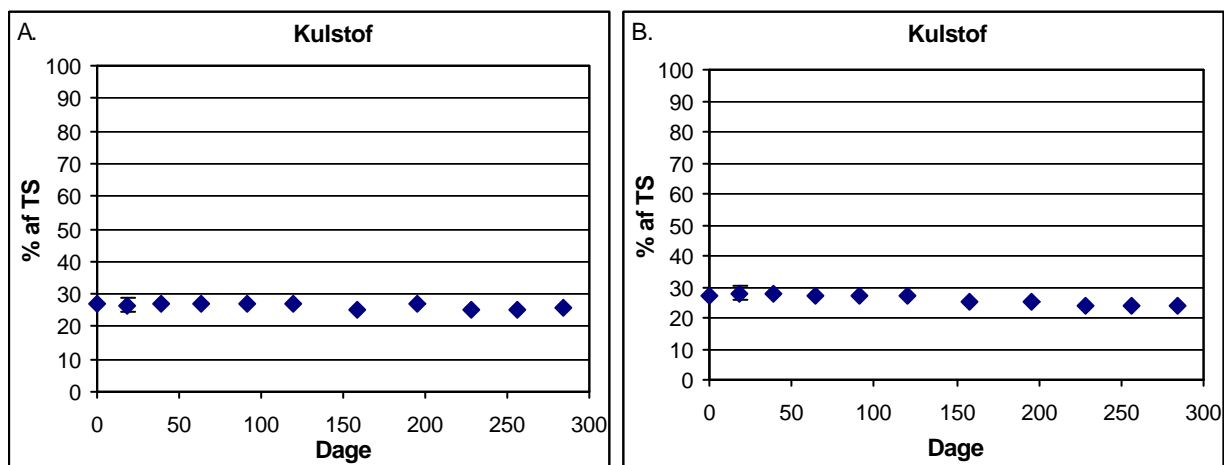
1. Lagerforsøg

Udrådnet spildevandsslam
-Lagerforsøg

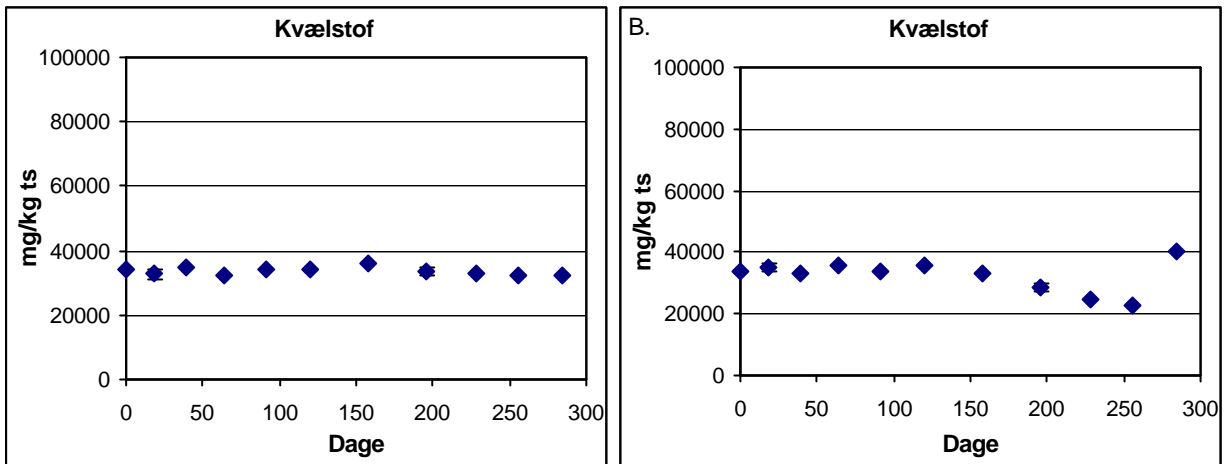
Følgende er støtteparametre i forbindelse med lagerforsøget med udrådnet spildevandsslam, udført i hhv. container og stak (med vending). Der er analyseret for følgende støtteparametre: Glødetab, kulstof, kvælstof, fosfor, BI₅, COD, pH og redox.



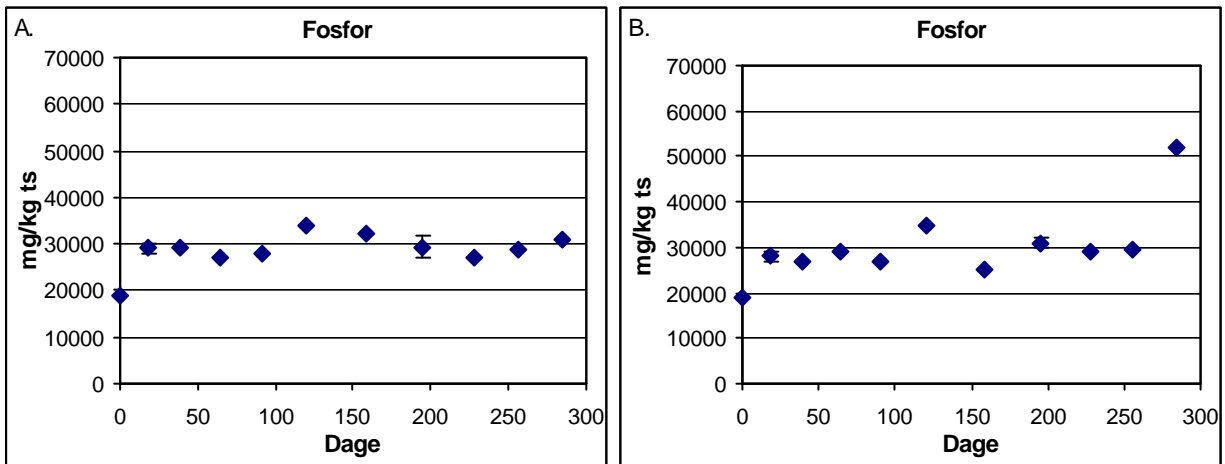
Figur 1 Glødetab (% af ts) som funktion af tid i udrådnet spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagering i container, B: lagering i stak m. mekanisk vending.



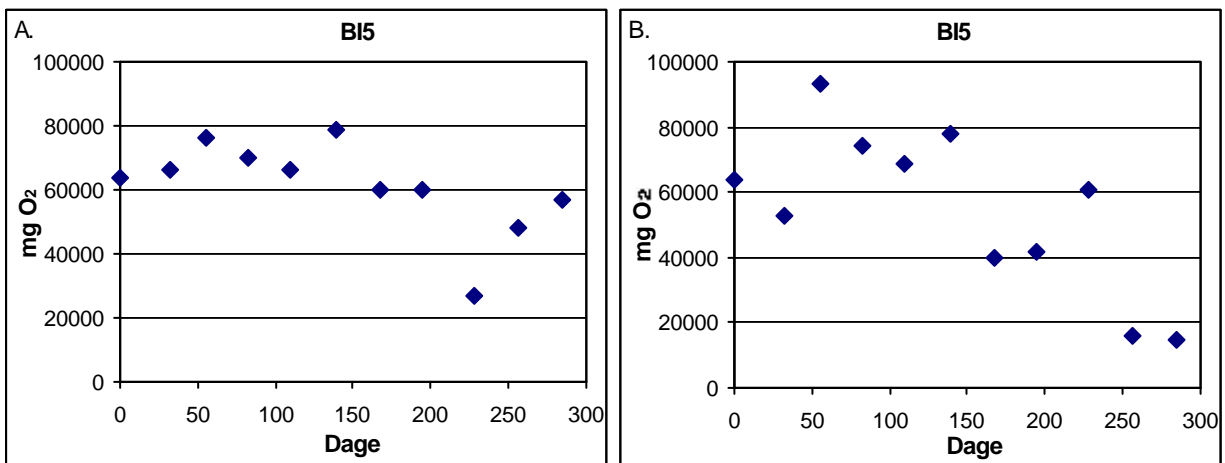
Figur 2 Kulstof (% af ts) som funktion af tid i udrådnet spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagering i container, B: lagering i stak m. mekanisk vending.



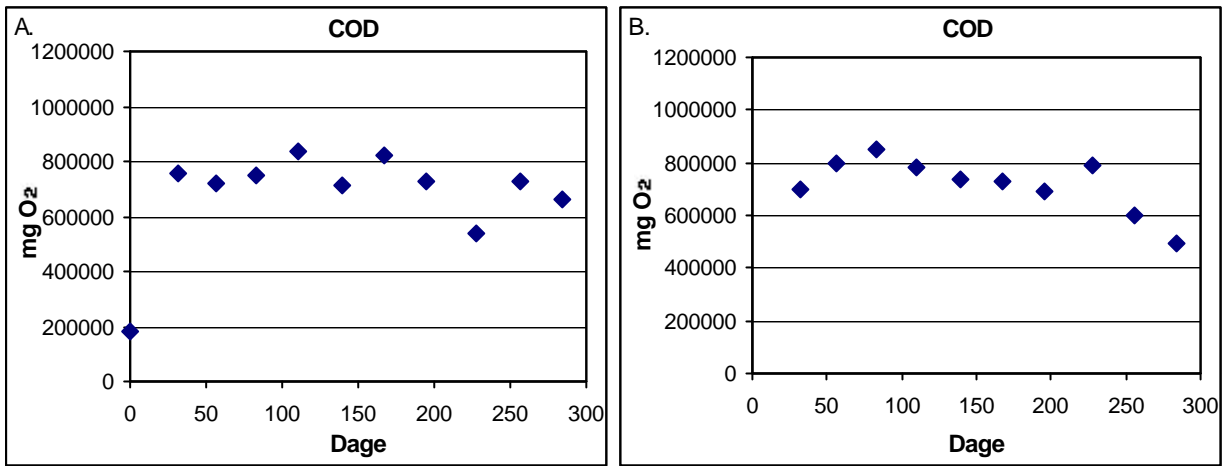
Figur 3 Kvælstof (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådet spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.



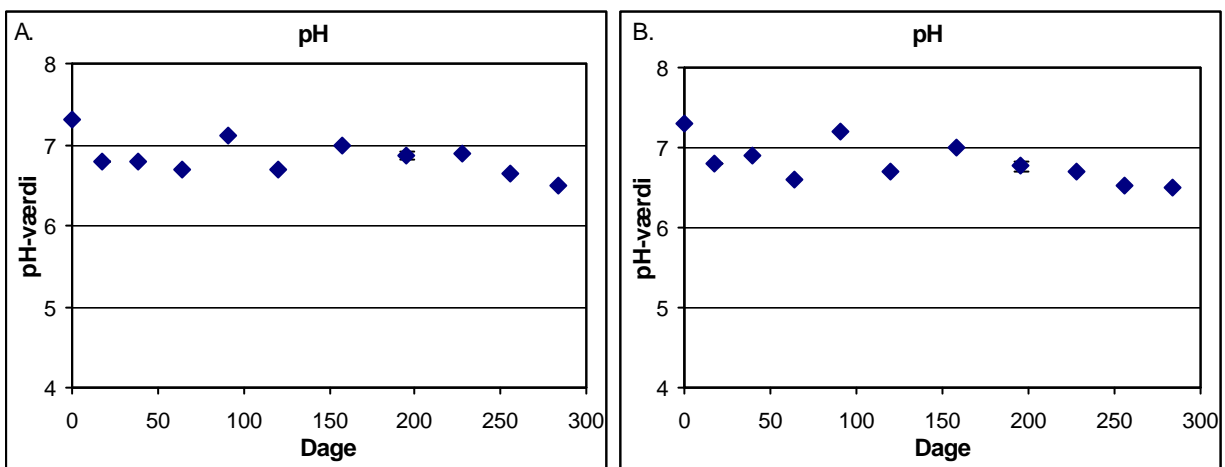
Figur 4 Fosfor (mg/kg ts) som funktion af tid i udrådet spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.



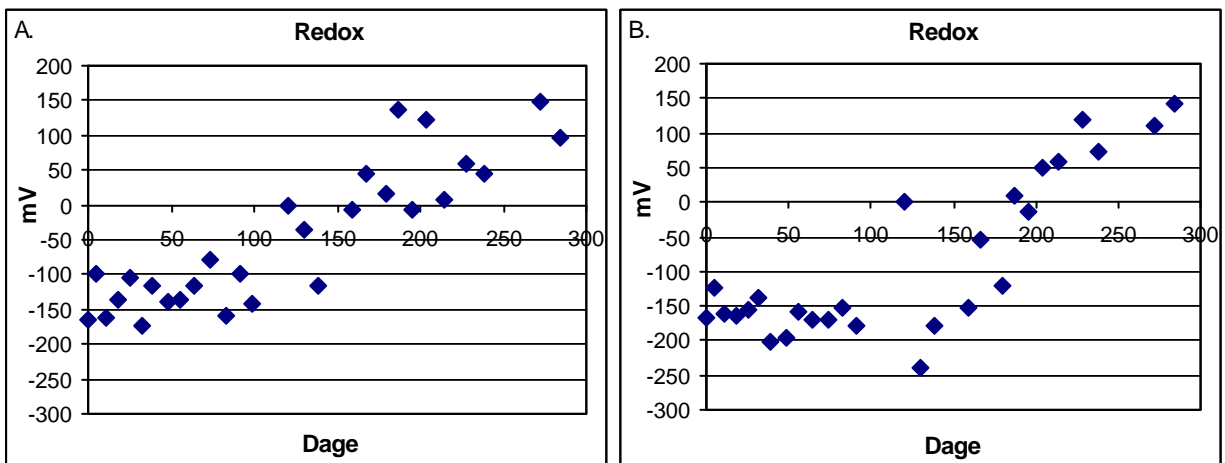
Figur 5 BI₅ (mg O₂) som funktion af tid i udrådet spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.



Figur 6 COD (mg O₂) som funktion af tid i udrådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

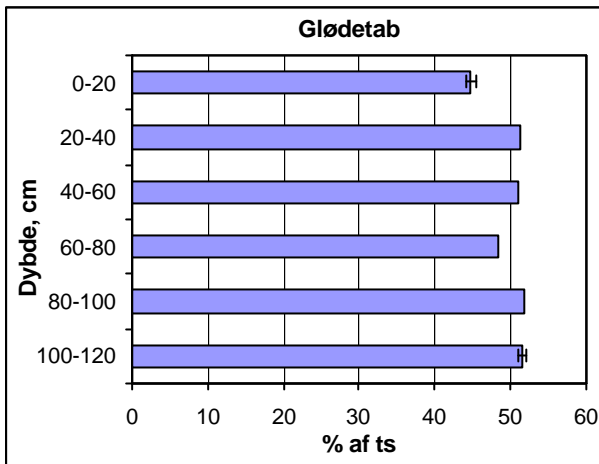


Figur 7 pH som funktion af tid i udrådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

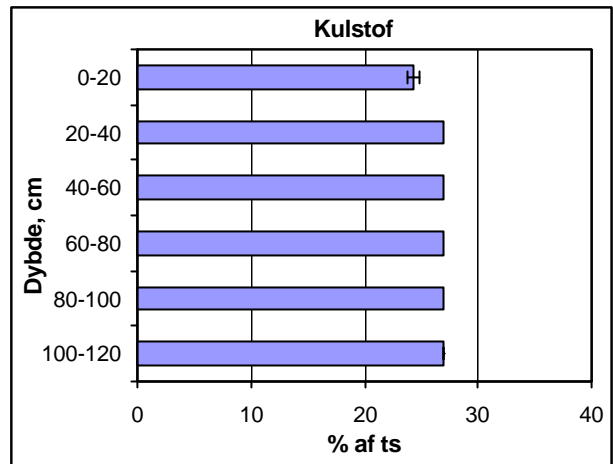


Figur 8 Redox (mV) som funktion af tid i udrådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg. A: Lagring i container, B: lagring i stak m. mekanisk vending.

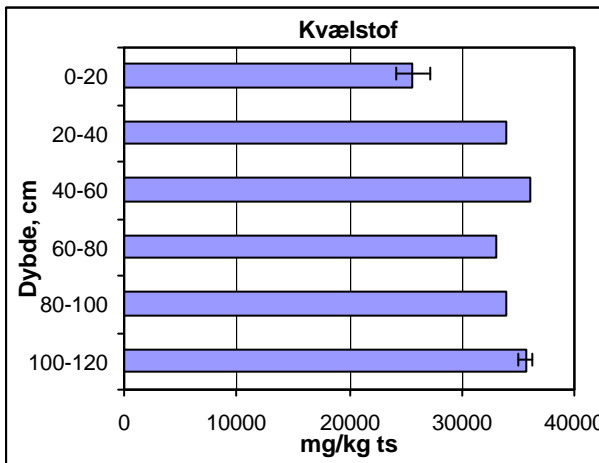
Følgende er parametre fra dybdeforsøget med udrådnat spildevandsslam (i container). Der er analyseret for følgende: Glødetab, kulstof, kvælstof, fosfor, og pH.



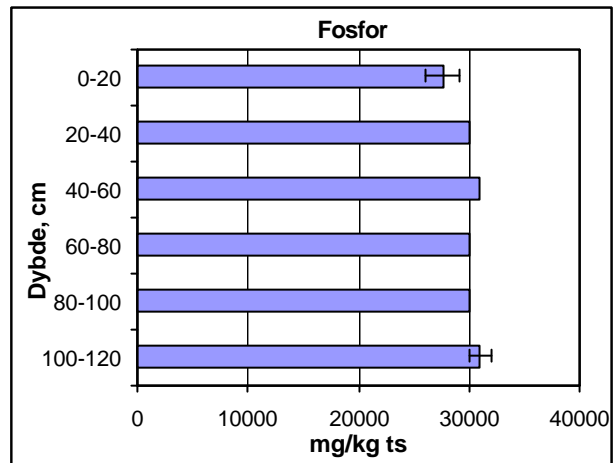
Figur 9 Glødetabet (% af ts) som funktion af dybden i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



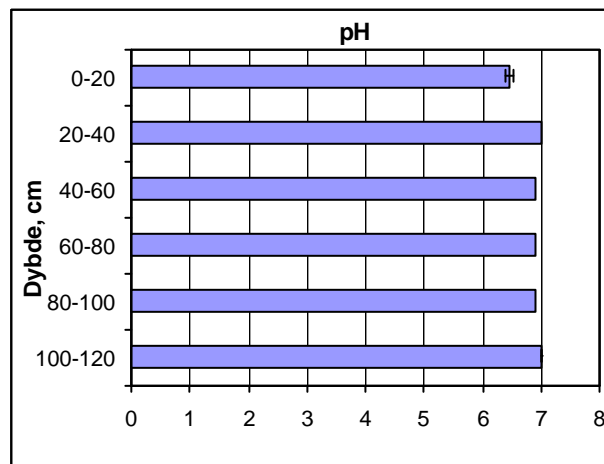
Figur 10 Kulstof (% af ts) som funktion af dybden i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



Figur 11 Kvælstof (mg/kg ts) som funktion af dybden i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



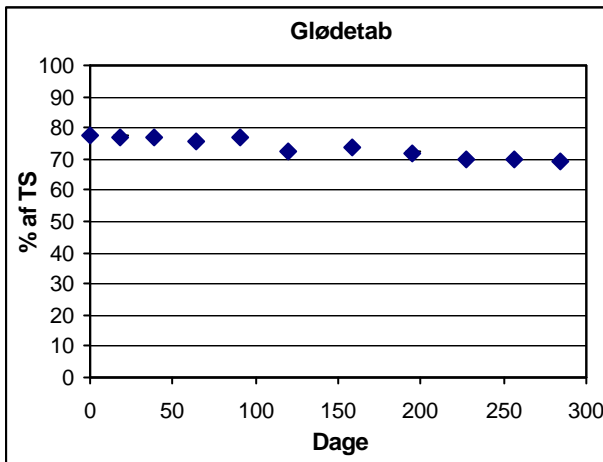
Figur 12 Fosfor (mg/kg ts) som funktion af dybden i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



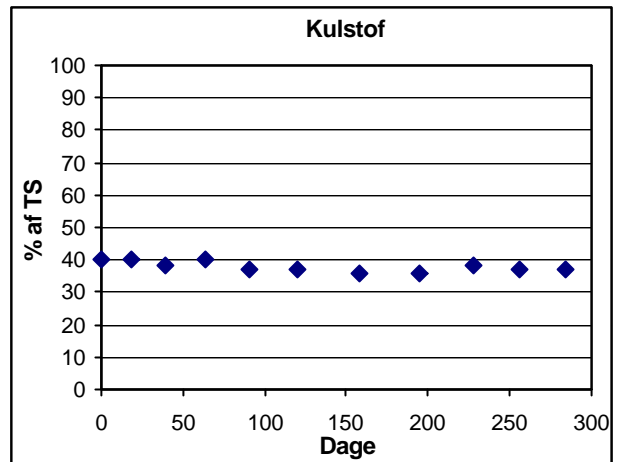
Figur 13 pH som funktion af dybden i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.

Biologisk overskudsslam -Lagerforsøg

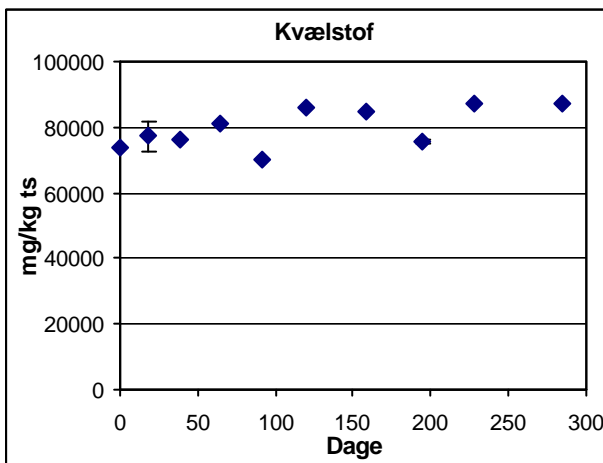
Følgende er støtteparametre i forbindelse med lagerforsøget med biologisk overskudsslam, udført i hhv. container. Der er analyseret for følgende støtteparametre: Glødetab, kulstof, kvælstof, fosfor, BI₅, COD, pH og redox.



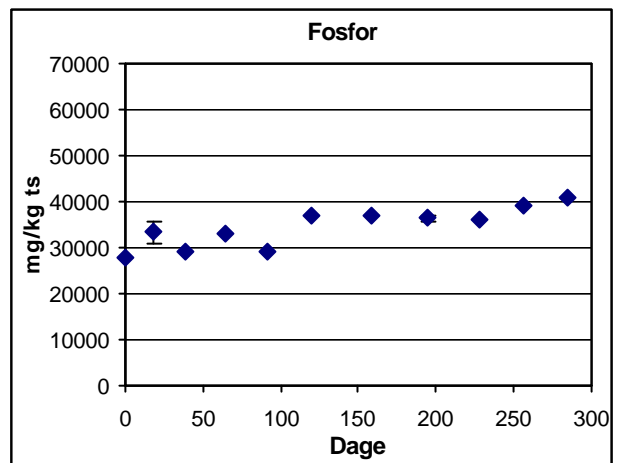
Figur 14 Glødetabet (% af ts) som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg



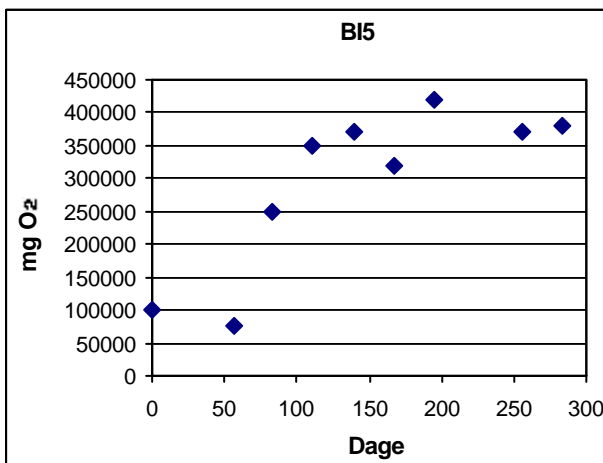
Figur 15 Kulstof (% af ts) som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg



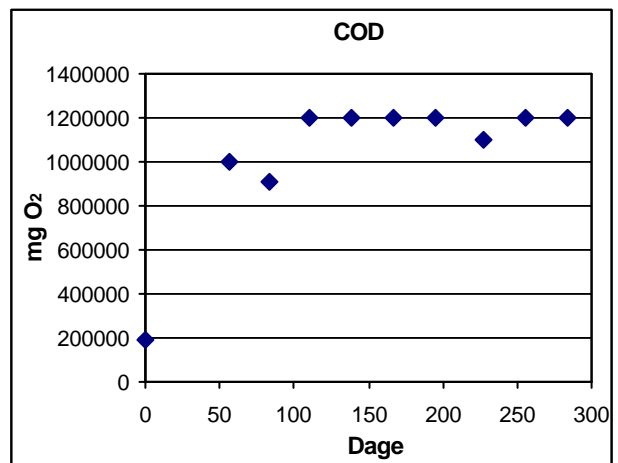
Figur 16 Kvælstof (mg/kg ts) som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.



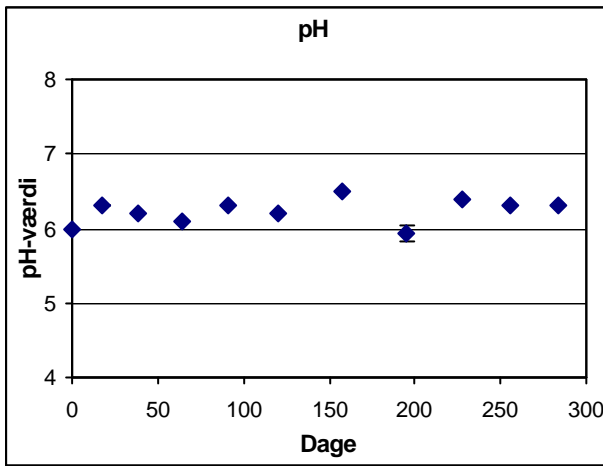
Figur 17 Fosfor (mg/kg ts) som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.



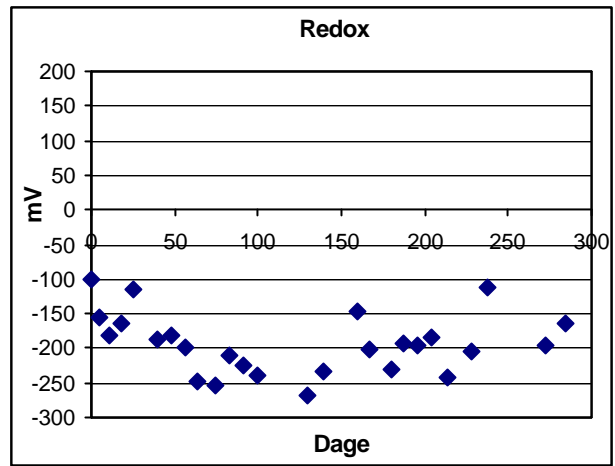
Figur 18 BI₅ (mg O₂) som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.



Figur 19 COD (mg O₂) som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.

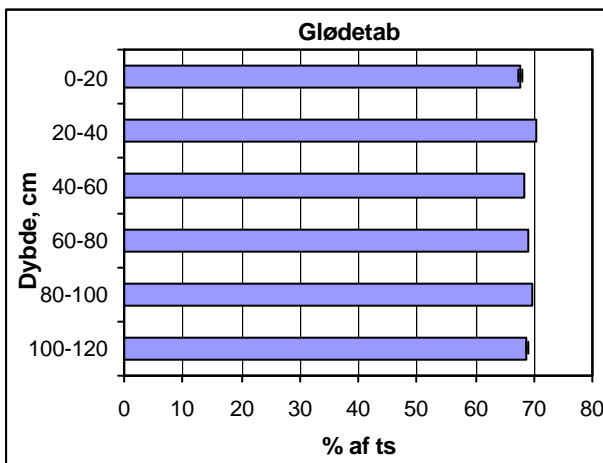


Figur 20 pH som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.

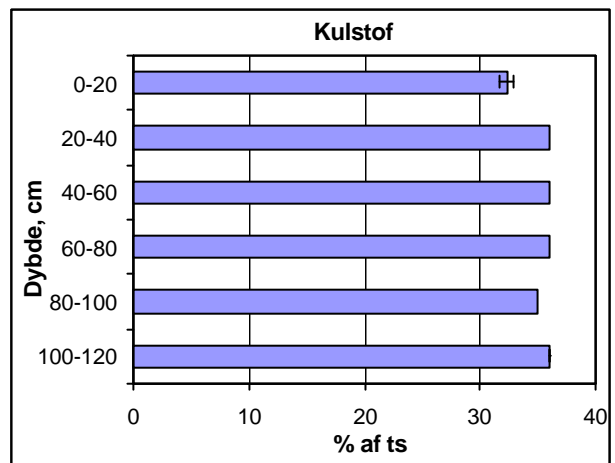


Figur 21 Redox (mV) som funktion af tid i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.

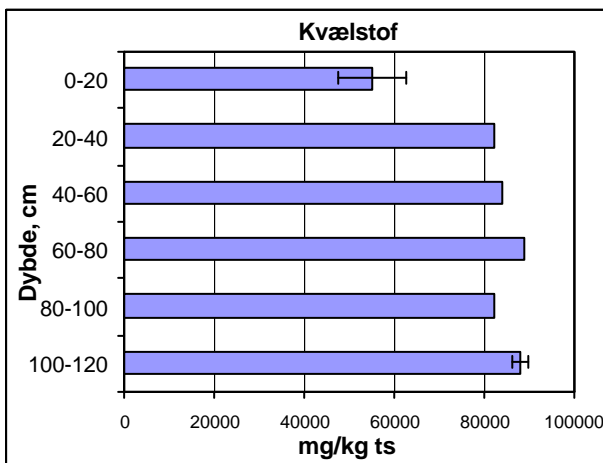
Følgende er parametre fra dybdeforsøget med biologisk overskudsslam (i container). Der er analyseret for følgende: Glødetab, kulstof, kvælstof, fosfor, og pH.



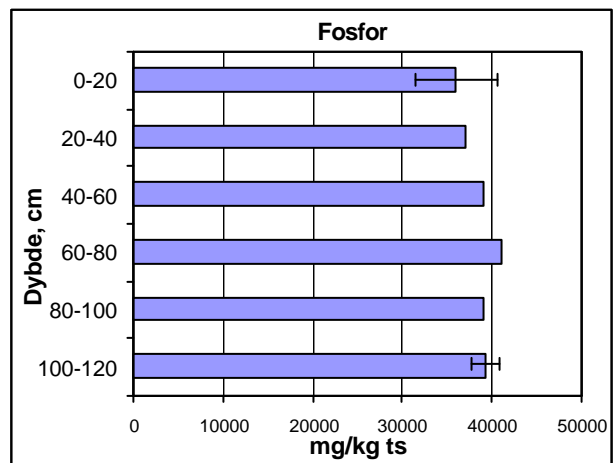
Figur 22 Glødetabet (% af ts) som funktion af dybden i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.



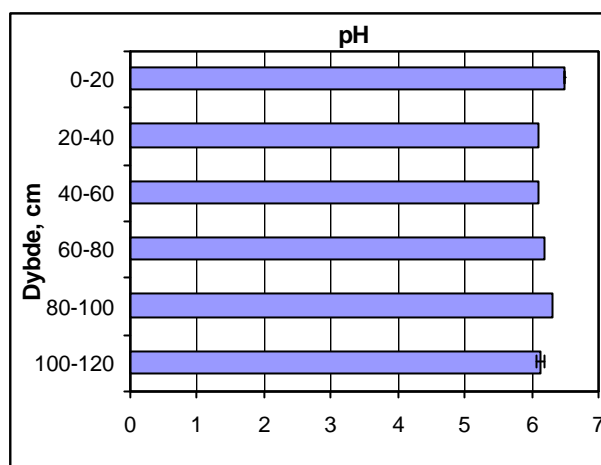
Figur 23 Kulstof (% af ts) som funktion af dybden i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.



Figur 24 Kvælstof (mg/kg ts) som funktion af dybden i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.



Figur 25 Fosfor (mg/kg ts) som funktion af dybden i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.

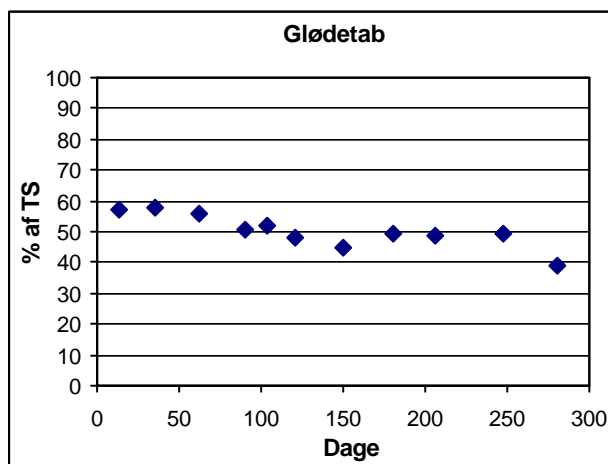


Figur 26 pH som funktion af dybden i biologisk overskudsslam fra Slagelse Renseanlæg.

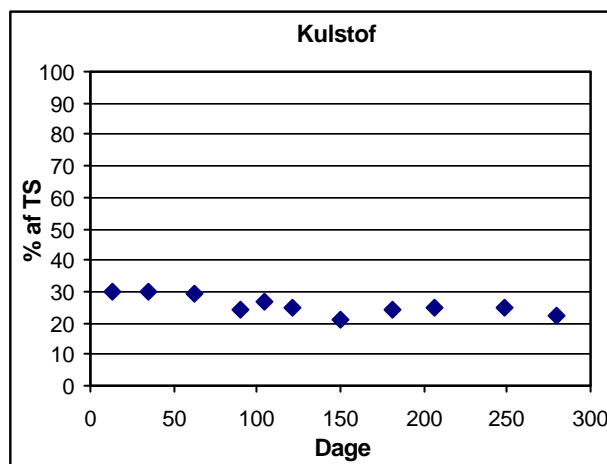
2. Slammineraliseringsforsøg

Udrådnat spildevandsslam
-Slammineraliseringsforsøg

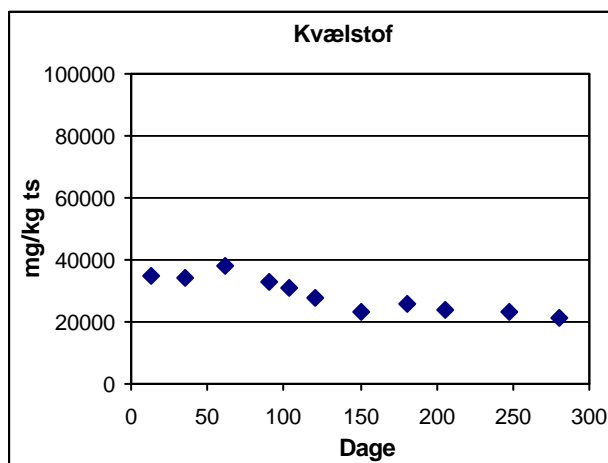
Følgende er støtteparametre i forbindelse med forsøg med udrådnat spildevandsslam i slammineraliseringsanlæg. Der er analyseret for følgende støtteparametre: Glødetab, kulstof, kvælstof, fosfor, BI₅, COD, pH og redox.



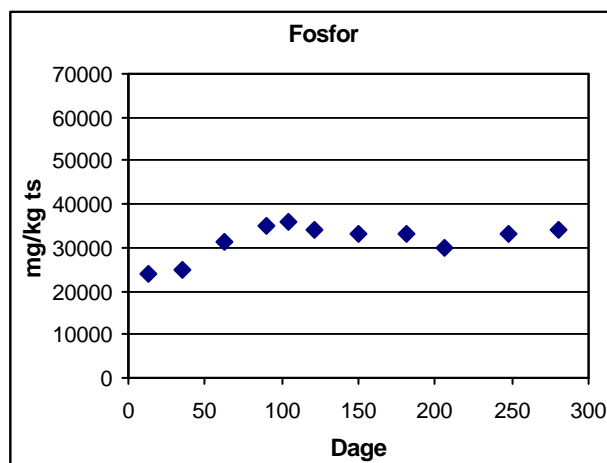
Figur 27 Glødetabet (% af ts) som funktion af tiden i udrådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



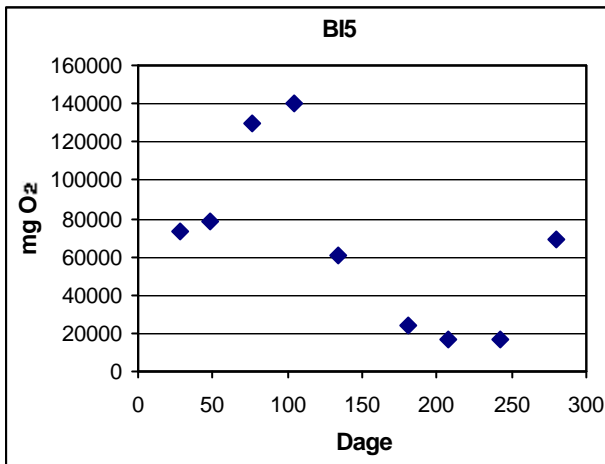
Figur 28 Kulstof (% af ts) som funktion af tiden i udrådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



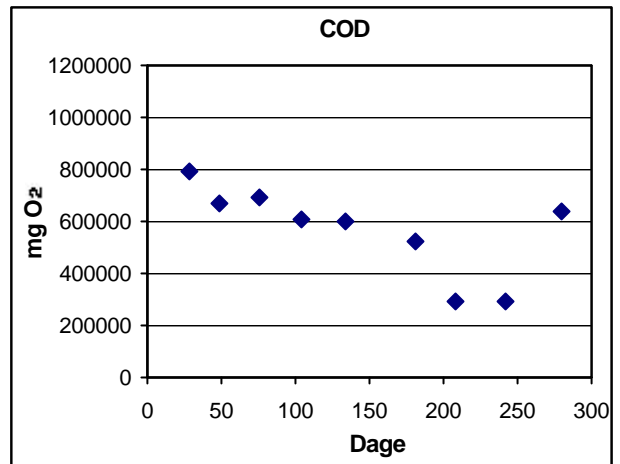
Figur 29 Kvælstof (mg/kg ts) som funktion af tiden i udrådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



Figur 30 Fosfor (mg/kg ts) som funktion af tiden i udrådnat spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



Figur 31 BI₅ (mg O₂) som funktion af tiden i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.



Figur 32 COD (mg O₂) som funktion af tiden i udrådnets spildevandsslam fra Lundtofte Renseanlæg.

