

Miljøprojekt Nr. 582 2001

Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening

Naturlig nedbrydning af PAH'er i jord og grundvand

Søren Knudsen og Jens Nonboe Andersen
RAMBØLL

Mette Broholm
Danmarks Tekniske Universitet, Institut for Miljøteknologi

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 3

Sammenfatning 5

Summary 11

1 Indledning 17

- 1.1 Baggrund 17
- 1.2 Formål 17
- 1.3 Undersøgte PAH'er 18

2 Litteratursøgning 19

3 Forekomst og egenskaber 21

- 3.1 PAH'ers forekomst og egenskaber 21
 - 3.1.1 *Fysiske og kemiske egenskaber 23*
 - 3.1.2 *Fasefordeling af PAH'er i jord 25*
- 3.2 Forureninger i jord 26
- 3.3 Forureninger i grundvand 28
- 3.4 Opsummering 31

4 Biologisk nedbrydelighed 33

- 4.1 Introduktion 33
- 4.2 Nedbrydningshastighed 34
 - 4.2.1 *Betydning af PAH'ers egenskaber 36*
 - 4.2.2 *Betydning af eksterne faktorer 37*
- 4.3 Nedbrydningsveje 41
- 4.4 Opsummering 44

5 Nedbrydning i jord og grundvand 45

- 5.1 Jord 45
 - 5.1.1 *Biotilgængelighed 45*
 - 5.1.2 *Variationer 48*
 - 5.1.3 *Nedbrydning 49*
 - 5.1.4 *Opsummering 52*
- 5.2 Grundvand 53
 - 5.2.1 *Borden 55*
 - 5.2.2 *Pensacola 56*
 - 5.2.3 *Andre studier, aerobe forhold 57*
 - 5.2.4 *Andre studier, anaerobe forhold 59*
 - 5.2.5 *Opsummering 60*

6 Oprensningmetoder 63

- 6.1 Metoder 63
- 6.2 Rensningseffekter 64
- 6.3 Gasværkspakken 66
- 6.4 Dokumentation for oprensning 67
- 6.5 Opsummering 68

7 Analyse- og monitoringsmetoder 69

- 7.1 Karakterisering og analyse af PAH-forureninger 69
 - 7.1.1 *Forureningskarakterisering 69*
 - 7.1.2 *PAH'er til analyse 70*
 - 7.1.3 *Biotests 71*

7.1.4	<i>Biotilgængelighed</i>	73
7.2	Beskrivelse af nedbrydning	75
7.2.1	<i>Jord</i>	75
7.2.2	<i>Grundvand</i>	76
7.3	Opsummering	77
8	Konklusioner	79
9	Referencer	81

Bilag

Bilag A, Væsentlige begreber om nedbrydning
Bilag B, Nedbrydningsveje for phenanthren og fluoren

Appendiks

Appendiks A, Chemical Abstract søgning
Appendiks B, Dansk litteratur i LIX 2.0
Appendiks C, Søgning på US-EPA's WEB

Forord

Nærværende udredningsprojekt er udført under Miljøstyrelsens Teknologi-program for jord- og grundvandsforurening. Projektet er gennemført som et litteraturstudium med henblik på at vurdere potentialet for nedbrydning af PAH'er i jord og grundvand.

Styregruppe

Projektet har været fulgt af en styregruppe med følgende medlemmer:

- Michael Mücke Jensen, Miljøstyrelsen (formand indtil 31/12-1999).
- Preben Bruun, Miljøstyrelsen (formand fra 1/1-2000).
- Henrik Nordtorp, Nordjyllands Amt (repræsentant for Amtsrådsforeningen)
- Mette Broholm, Institut for Miljøteknologi, DTU.
- Jens Nonboe Andersen, RAMBØLL.
- Søren Knudsen, RAMBØLL.

Erik Arvin fra Institut for Miljøteknologi på DTU har medvirket som faglig støtte ved udarbejdelse af projektet.

Projektet er gennemført i et samarbejde mellem Institut for Miljøteknologi (IMT) på Danmarks Tekniske Universitet og RAMBØLL.

Sammenfatning

<i>PAH-forurening</i>	<p>Baggrund og formål</p> <p>Forureninger med PAH'er (polyaromatiske kulbrinter¹) findes udbredt i miljøet. Kraftige PAH-forureninger findes på f.eks. de tidligere gasværker og grunde med disses følgeindustrier med anvendelse af tjære eksempelvis asfaltfabrikker, træimprægneringsvirksomheder og tjærepladser (for fiskegarn). Desuden er der en række kilder til PAH-forurening af mere diffus karakter. Her kan nævnes trafik, olie- og kulfyrede forbrændingsanlæg, den tidligere, vidt udbredte brug af tjæreprodukter til imprægneringsformål samt deponeringer af affald.</p> <p>PAH'er udgør således en væsentlig gruppe af forurenende stoffer, som begrundet i deres toksicitet og herunder cancerogene effekter giver begrænsninger i arealanvendelsen på PAH-forurenede grunde. Desuden kan PAH'er fra tjæreforureninger også i et vist omfang nedrive til grundvandet. Dette skyldes bl.a., at tjære er en ikke vandblandbar væske tungere end vand, hvorfor tjære kan trænge ned i grundvandsmagasiner med efterfølgende opløsning og spredning af PAH'er i grundvandet til følge.</p>
<i>Formål</i>	<p>Der har igennem en årrække såvel internationalt som i Danmark været fokus på PAH'er, hvorfor der foreligger omfattende datamateriale for PAH'ers toksicitet, bionedbrydelighed, mobilitet i jordmiljøet m.v. Formålet med nærværende projekt har med dette som udgangspunkt, været at vurdere potentialet for nedbrydning af PAH'er i jord og grundvand. Herunder har det været målet, at beskrive betydningen af PAH'ernes fysiske og kemiske egenskaber i relation til deres opførsel og nedbrydelighed i jord og grundvand. Det er målet, at de indsamlede informationer og tilknyttede vurderinger efterfølgende kan anvendes til støtte ved målrettet planlægning af feltundersøgelser og oprydningstiltag på PAH-forurenede grunde.</p>
<i>Litteraturstudium</i>	<p>Projektet er gennemført som et litteraturstudium baseret på gennemgang af et omfattende materiale med videnskabelige artikler og afhandlinger om nedbrydning af PAH'er i jord og grundvand.</p>
<i>Hot-spot forureninger og diffuse forureninger</i>	<p>Forekomst og egenskaber</p> <p>På baggrund af erfaringer fra et stort antal gennemførte undersøgelser kan det konstateres, at kilder til kraftige (hot-spot) PAH-forureninger typisk er tjæreforureninger. Dette gælder f.eks. på de tidligere gasværksgrunde, forurenede grunde ved tjære/asfaltfabrikker og tjærepladser. Derudover findes der en række kilder, som har forårsaget PAH-forurening af mere diffus karakter, såsom trafik, forbrændingsanlæg m.v.</p> <p>Koncentrationer af PAH'er ved diffuse forureninger ligger typisk af størrelsesorden 10 - 20 mg/kgTS, hvorimod det ved hot-spot PAH-forureninger ikke er usædvanligt at finde PAH-indhold af størrelsesorden 1.000 - 10.000 mg/kgTS.</p> <p>Ved en sammenligning af undersøgelser fra 44 tjæreforurenede lokaliteter ses i grundvandet koncentrationsniveauer af naphthalen på 11.000 - 19.000 µg/l og benz(a)pyren på 140 - 280 µg/l i grundvandet i kildeområderne. I 10 til 50 m afstand fra kildeområderne var koncentrationerne i grundvandet</p>

¹ Hydrocarbon på engelsk.

betydeligt lavere, eksempelvis er naphthalen og benz(a)pyren koncentrationerne i 90% af prøverne lavere end 630 µg/l hhv. 5 µg/l. Ved en afstand større end 50 m fra kilderne var koncentrationerne i ca. halvdelen af prøverne under detektionsgrænserne.

Karakteristiske fysisk-kemiske egenskaber

PAH'er er karakteriseret ved at være stoffer med lavt damptryk, lav vandopløselighed samt udprægede hydrofobe egenskaber. Disse karakteristika har afgørende betydning for fordelingen af PAH'er i de forskellige faser i jordmiljøet og dermed også for nedbrydningen af PAH'erne i jord og grundvand.

Fasefordeling

Traditionelle fasefordelingsberegninger på almindelige jordtyper viser, at PAH'erne langt overvejende (> 99 %) vil findes bundet til fraktioner af organisk materiale i jorden. Typisk vil mere kraftige PAH-forureninger findes ved samtidig tilstedeværelse af fri fase forureninger som tjære (herunder store/små tjæreklumper), men også forureninger af mere diffus karakter kan være knyttet til "fri fase" forureninger som sodpartikler. Ved tilstedeværelse af sådanne fri fase forureninger, som udgør en delfraktion af det organiske materiale i jorden, vil hovedparten PAH'erne findes bundet til disse. I tilfælde, hvor der ikke findes fri fase forurening, findes hovedparten af PAH'erne bundet til jordens naturlige indhold organiske materiale.

Grundvand

Tjære indeholdende PAH'er kan på grund af sine fysisk/kemiske egenskaber komme i direkte kontakt med grundvandet, hvorved der kan opløses PAH'er i grundvandet. Maksimal koncentrationer i ligevægt med tjære kan estimeres ved hjælp af Raoult's lov. Højere koncentrationer kan som følge af co-solvent effekt, biodetergent dannelse og/eller kolloidsorberede PAH'er muligvis forekomme. Selve tjærefasen ændres (størkner/solidificerer) imidlertid også ved ældningen, hvilket kan bevirke et betydeligt fald i opløselighed af de tungere PAH'er og dermed i koncentrationerne i vandfasen. Ændringer i tjærens sammensætning og karakter med tiden, kan således resultere i såvel faldende som stigende PAH-koncentrationer i vandfasen.

Nedbrydning ved laboratorieforsøg

Biologisk nedbrydning

Aerob nedbrydning af PAH'er må karakteriseres som veldokumenteret ved laboratorieforsøg. Tilsvarende er der ved laboratorieforsøg set nedbrydning under anaerobe forhold, men omfanget af dokumentation har ikke samme omfang. Ved laboratorieforsøg anvendes typisk mikroorganismer opformeret ved vækst på PAH-holdigt medie. Der er dog normalt tale om naturligt forekommende mikroorganismer, som er isoleret fra PAH-forurenede jord og grundvand.

Nedbrydningsrater i laboratorierne

Ved forsøg er der under aerobe forhold set halveringstider fra <3 dage for naphthalen stigende til 30 - 300 dage for de tungere PAH'er, som f.eks. benzo(a)pyren. Under anaerobe forhold er der typisk set en lidt langsommere nedbrydning.

Betydning af PAH-koncentrationen

Generelt ses der ved nedbrydningsforsøg en stigende nedbrydningsrate ved stigende koncentrationer af PAH'er. Den laveste koncentration, hvor der observeres nedbrydning benævnes tærskelværdien. Tilsvarende findes der en maksimal koncentration af PAH'er, hvor nedbrydningen af PAH'er inhiberes på grund af stoffernes toksicitet overfor mikroorganismene. Typisk vil mikroorganismene hæmmes af NSO-forbindelserne førend PAH-komponenterne ved tjæreforureninger.

<i>Biotilgængelighed</i>	Nedbrydningshastigheden af PAH'er afhænger af tilstedeværelse af organisk materiale, idet stigende mængde organisk materiale giver stigende sorption af PAH'erne og dermed kan resultere i, at en mindre mængde PAH er tilgængelig for biologisk nedbrydning.
<i>Metabolit nedbrydning</i>	Under nedbrydning af PAH'er dannes en række metabolitter. Der observeres dog typisk en videre nedbrydning af metabolitterne, hvorfor metabolitterne ikke ophobes.
<i>Nedbrydning af PAH'er er veldokumenteret</i>	Nedbrydning i jord Aerob nedbrydning af PAH'er i jord veldokumenteret ved bl.a. laboratorieforsøg. Ved nedbrydningsforsøg eller feltforsøg er der dog en række mekanismer, som begrænser nedbrydningen og muligheden for at fortolke denne.
<i>Biotilgængelighed</i>	Ved nedbrydning af PAH'er i jord er biotilgængeligheden afgørende. Der er en række forhold i jorden, der påvirker biotilgængeligheden af PAH'erne. Ved tilstedeværelse af tjære forefindes PAH'er typisk, som integreret del af produktet. PAH'er, der frigives fra tjære eller på anden vis er tilført jorden, bindes typisk hårdt til jordens naturlige indhold af organiske materiale. Der findes flere teorier for de mekanismer, som er væsentlige for PAH'ernes binding til jordens organiske materiale.
<i>Humificering</i>	Foruden bindingen af PAH'er til organisk materiale ved sorption, synes bi- nedbrydning af PAH'er også at kunne føre til en inkorporering af nedbrydningsprodukterne (metabolitterne) i jordens naturlige indhold af organisk materiale ved en egentlig kemisk binding til f.eks. humusstoffer. Dette beskrives ofte som humificering. PAH'erne vil herved ikke mineraliseres, men en inkorporering i humusstofferne resulterer i immobilisering af metabolitterne.
<i>Variationer</i>	Et andet forhold, der er væsentligt ved nedbrydning af PAH'er, er den heterogene fordeling, som typisk konstateres for PAH-forureninger i jord. Den heterogene fordeling forårsager store variationer på bestemmelser af PAH-koncentrationer i jord. Variationerne skyldes bl.a. PAH'ernes typiske tilknytning til tjæreforureninger, som findes som store/små tjæreklynger i jorden. Variationerne vanskeliggør tolkningen af resultater af nedbrydningsforsøg, hvilket findes særligt udtalt ved fuldskala feltforsøg.
<i>Nedbrydningshastighed langsomt i felten</i>	Ved felt- og laboratorieforsøg med jord fra PAH-forurenede grunde ses en markant langsommere nedbrydningshastighed end ved laboratorieforsøg med tilsatte PAH'er. Denne forskel synes bl.a. at kunne tilskrives, at nedbrydning ved forsøg med jord fra PAH-forurenede grunde er styret af frigivelseshastigheden snarere end af nedbrydningshastigheden for PAH'erne.
<i>Nedbrydningsrater i PAH-forurenet jord</i>	Ved undersøgelser af nedbrydningen af PAH'er i jord fra PAH-forurenede grunde, ses ved feltforsøg halveringstider på 6-16 år imod 200 - 1.700 dage ved nedbrydningsforsøg i laboratorieskala.
<i>De 2-ringede nedbrydes/forsvinder naturligt</i>	Det bemærkes, at enkelte PAH'er fjernes fra jorden i betydeligt omfang. Koncentrationen af de 2-ringede PAH'er (naphthalener og biphenyler) i ældet forurenet jord fra gasværker er generelt meget lav i forhold til f.eks. frisk tjære, hvilket indikerer, at disse stoffer i vidt omfang nedbrydes/fordamper/udvaskes.

PAH-forureninger i grundvand

Nedbrydning i grundvand

Viden om PAH'ers, bortset fra de simpleste 2- og 3-ringede, aerobe nedbrydning i grundvand under naturlige forhold er lille. Under anaerobe forhold er der observeret modstridende resultater med hensyn til naphthalens nedbrydelighed, og viden om øvrige PAH'ers nedbrydelighed er forsvindende.

Forureningsfaner

På tjæreforurenede lokaliteter optræder der ofte kildeområder med fri fase tjære, som resulterer i høje koncentrationer af en kompleks blanding af stoffer i grundvandet / i de øvre akviferer. Aerob bionedbrydning af de lettere opløselige og lettere nedbrydelige tjæreforbindelser (phenoler og monoaromatiske kulbrinter) vil typisk føre til, at ilten opbruges, således at der opstår anaerobe forhold i fanen.

Ved nogle større undersøgelser af forureningsfaner med PAH'er og andre tjærekomponenter fra tjæreforureninger, synes der at være konstateret en stationaritet i fanernes udbredelse, som kan tilskrives en naturlig nedbrydning af tjærestoffer herunder PAH'erne.

Grundet de tungere PAH'ers lave vandopløselighed og stærke hydrofobe egenskaber optræder de kun i begrænsede koncentrationer og udbredes kun langsomt udenfor forurenningens kildeområder. I en aerob akvifer synes det således muligt, at naturlig nedbrydning kan holde udbredelsen af en forureningsfane i en stationær tilstand. Selvrensning af selve kildeområdet ved naturlig nedbrydning vil dog sandsynligvis tage uendeligt lang tid.

Oprensningmetoder baseret på biologisk nedbrydning

Oprensningmetoder

I litteraturen er der beskrevet en række oprensningmetoder for PAH-forureninger, som er baseret på biologisk nedbrydning. Fuldskalaerfaringer begrænser sig dog især til landfarming, milekompostering og bioventilering. Generelt beskrives store fjernelsesgrader ved de anførte metoder, men fjernelsen er generelt ikke veldokumenteret. I Danmark er der udført en række forsøgsoprensninger på gasværker, hvor der er fundet begrænset effekt af biologiske metoder. Til sammenligning ses der markant højere rensningsgrader for PAH'er ved anvendelse af termiske metoder f.eks. termisk desorption.

Dokumentation ved biologisk oprensning

Som for nedbrydningsforsøg medfører PAH-forurenings heterogene fordeling i jorden, at der er store variationer på bestemmelser af PAH-koncentrationer i jord ved oprensninger. I forbindelse med biologiske oprensninger homogeniseres jorden ofte ved blanding, sigtning m.v. Herved ændres PAH'ernes fordeling i jorden, således at variationerne vil blive mindsket. Dette kan misfortolkes, som at der er opnået en fjernelse af forureningen ved biologisk nedbrydning. De nævnte forhold illustrerer, at der er behov for dokumentation i form af et tilstrækkeligt antal analyser, samt udførelse af parallelle forsøg til kontrol af abiotisk nedbrydning, effekt af homogenisering etc., for at det statistisk kan dokumenteres, i hvilket omfang PAH'erne bionedbrydes under oprensninger.

Analyse af enkeltkomponenter

Monitering

Til karakterisering af PAH-forureninger findes der en række feltmetoder samt traditionelle laboratorie metoder. Ved beskrivelse af PAH-forureninger anbefales som udgangspunkt undersøgt de PAH'er, hvortil Miljøstyrelsen har opstillet kvalitetskriterier. For at følge en større andel af forureningsmassen ved f.eks. beskrivelse af mulig nedbrydning, foreslås det at der suppleres med undersøgelse af de 16 US/EPA PAH'er.

<i>Biotests</i>	Ovenstående analyseprogram kan suppleres med biotests, biotilgængelighedstests og analyse for redoxparametre. Biotest kan beskrive toksiciteten af den komplekse blanding af stoffer, der typisk vil findes på tjære- og PAH-forurenede lokaliteter. Konkret vurderes biotests at være egnet til beskrivelse af toksicitet af perkolat, som udsiver fra affaldsdepoter. På baggrund af de foreliggende data kan der dog ikke umiddelbart gives mere konkrete anbefalinger til anvendelse af biotests, men der vil formodentlig oftest være behov for et testbatteri af flere metoder for at sikre brugbare resultater.
<i>Bestemmelse af biotilgængelighed</i>	Der findes en række metoder til bestemmelse af PAH'ers biotilgængelighed. Disse metoder kan anvendes til vurdering af effekten af naturlig nedbrydning og biologisk oprensning på PAH-forurenede grunde. Metoderne er imidlertid typisk afprøvet på marint sediment, hvorfor deres anvendelse ved undersøgelser af PAH-forurenede grunde ikke er velbeskrevet. Det vurderes således, at der kræves en videre udvikling og dokumentering af metoderne.
<i>Redoxparametre</i>	Nedbrydningshastigheden for PAH'er afhænger primært af redoxforholdene, hvorfor det kan være hensigtsmæssigt at udføre analyser for redoxparametre såsom ilt, nitrat, sulfat, jern m.v. i grundvandet og af ilt niveauet i jordens umættede zone. Koncentrationerne af de forskellige redoxparametre i grundvandet, samt monitoring af iltindholdet i jorden, kan også indirekte indikere, om der foregår/har forgået nedbrydningsprocesser i jord og grundvand
<i>Nedbrydning i grundvand</i>	For at dokumentere en naturlig nedbrydning af PAH'er i grundvand kræves der et stort prøveantal over en lang periode, samt at analyserne udføres ensartet med lave detektionsgrænser.

Summary

PAH-contamination

Background and objective

Contamination by PAH (poly-aromatic hydrocarbon) is found disseminated in the environment. Heavy PAH contamination is found at e.g. the former gasworks and other industries using tar, such as bitumen factories, wood impregnation companies and tar sites (for fishing nets). Furthermore, there are a number of sources for PAH contamination of a more diffuse nature, e.g. traffic, oil- and coal-fired incineration plants, the previously much-used use of tar products for impregnation purposes and depositing of partly or poorly incinerated waste.

The PAHs thus make up a substantial group of contaminating substances, which, due to their toxicity and carcinogenic effects, cause a limitation to area use at PAH-contaminated sites. In addition, the PAH from tar contamination may also to some extent percolate to the groundwater. This is a.o. things caused by the fact that tar being a liquid non-soluble in water and heavier than water, wherefore tar can sink into the groundwater basins, with consequent dissolving and spreading of PAHs in the groundwater.

Objective

For a number of years, in Denmark as well as internationally, there has been focus on PAHs, and extensive data material exists on the toxicity, biodegradation and mobility in the soil environment, etc. The objective of the present project has on this basis been to assess the potential for degradation of PAHs in soil and groundwater. Within this, it has been the objective to describe the importance of the PAHs physical and chemical properties in relation to their behaviour and degradation in soil and groundwater. It is the objective that the collected information and attached assessments may be used for support in a targeted planning of field investigations and clean-up activities at PAH-contaminated sites.

Desk Study

The project is carried out as a desk study, based on a survey of substantial amounts of material, including scientific articles and dissertations on degradation of PAHs in soil and groundwater.

Hot-spot contamination and diffuse contamination

Occurrence and properties

On the background of experience from a large number of investigations in the past, it is evident that sources of heavy (hot-spot) PAH-contamination are typically tar contamination. This is so at e.g. former gasworks sites, contaminated sites at tar/bitumen factories and tarring sites. Besides, there are a series of sources of more diffuse character, such as traffic, incineration plants, etc.

The concentration of PAHs of diffuse contamination is typically around the size of 10 - 20 mg/kg, whereas at hot-spot PAH-contamination it is not unusual to find PAH-contents around 1,000 - 10,000 mg/kg.

When comparing investigations of 44 tar-contaminated localities, the groundwater concentration levels of naphthalene were 11,000 - 19,000 µg/l and benzo(a)pyrene at 140 - 280 µg/l in the groundwater in the source areas. In distances of 10 - 50 m from the source, the concentrations in the groundwater were considerably lower, for instance were the naphthalene and benzo(a)pyrene concentrations, in 90 % of the samples, lower than 630 µg/l and

5 µg/l respectively. At a distance of more than 50 m from the source sites, the concentration approx. half of the samples were below detection limits.

Characteristic physical-chemical properties

The PAHs are characterised by being substances with a low vapour pressure, low water-solubility and marked hydrophobic properties. These characteristics have high impact on the dispersion of PAHs in the different phases in the soil environment and thus also on the degradation of PAHs in soil and groundwater.

Phasedistribution

Traditional phasedistribution calculations at ordinary soil types show that the PAHs will for the most part (> 99 %) be bound to fractions of organic material in the soil. Typically, heavier PAH-contamination is found at a concurrent presence of free phase contamination, such as tar (including large/small tar lumps), but also contamination of more diffuse character can be attached to free phase contamination, such as soot particles. At the presence of these free phase contaminations, which constitute a part-fraction of the organic material in the soil, the main part of PAHs will bound to the free phase. In cases where no free phase contamination exists, the main part of PAHs is bound to the soil's natural content of organic material.

Groundwater

Because of its physical/chemical properties, tar-containing PAHs may be in direct contact with the groundwater, whereby PAHs can be dissolved in the groundwater. Maximum concentrations in equilibrium with tar can be estimated using Raoult's law. Higher concentrations may possibly be found, as a consequence of a co-solvent effect, formation of bio-detergent and/or colloid-sorpted PAHs. The tar phase itself, however, also changes (hardens/solidifies), during ageing, which may cause a considerable decrease in solubility of the heavier PAHs and thereby in the concentrations in the water phase. Changes in the tar's composition and character over time can thus result in both decreasing and increasing PAH-concentrations in the water phase.

Degradation at laboratory tests

Biological degradation

Aerobe degradation of PAHs must be characterised as well documented at laboratory tests. Correspondingly, degradation at laboratory tests under anaerobe conditions has been seen, but the documentation is not as extensive. At laboratory tests, there are typically used microorganisms inoculated on PAH-containing media. However, they will normally be a natural occurrence of microorganisms, which are isolated from PAH-contaminated soil and groundwater.

Degradation rates in the laboratories

At tests under aerobic conditions, half-life periods have been seen from <3 days for naphthalene, increasing to 30 - 300 days for the heavier PAHs, such as benzo(a)pyrene. Under anaerobe conditions there has typically reported a slower degradation.

Importance of the PAH concentration

In general at degradation tests there is an increasing degradation rate at increasing concentrations of PAHs. The lowest concentration where degradation is observed is called the threshold value. Likewise, a maximum concentration of PAHs exists, where the degradation of PAHs is inhibited because of the substance toxicity towards the microorganisms. Typically, the microorganisms will be inhibited by the NSO-compounds before the PAH-components at tar contaminations.

Bioavailability

The degradation rate of PAHs depends on the presence of organic material, since the an increasing amount of organic material gives an increasing sorp-

tion of PAHs and thereby may result in a lower amount of PAH being available for biological degradation.

Metabolite degradation

During degradation of PAHs a series of metabolites are created. However, typically a further degradation of metabolites takes place, wherefore the metabolites are not accumulated.

Degradation of PAHs is well documented

Degradation in soil

Aerobe degradation of PAHs in soil is documented e.g. by laboratory tests. At degradation tests or field tests there are, however, a series of mechanisms that limit the degradation and the possibility of interpreting it.

Bioavailability

At degradation of PAHs in soil, the bioavailability is crucial. A number of conditions in the soil affect the bioavailability of the PAHs. At the occurrence of tar, PAHs are typically found as and integrated part of the product. PAHs released from tar or in other ways added to the soil, are normally bound hard to the soil's natural content of organic material. Several theories exist for those mechanisms, which are important for the PAHs binding to the soil's organic material.

Humification

Apart from the binding of PAHs to organic material at sorption, the biodegradation of PAHs also seems to be able to lead to an incorporation of the degradation products (metabolites) in the soil's natural content of organic material by an actual chemical binding to e.g. humus substances. This is often described as humification. The PAHs will hereby not be mineralised, but an incorporation of humus substances results in immobilisation of the metabolites.

Variations

Another condition that is important at degradation of PAHs, is the heterogeneous distribution typically identified for PAH-contamination in soil. The heterogeneous distribution causes large variations in determining PAH-concentrations in soil. The variations are a.o. caused by the PAHs typical connection with tar contamination, which is identified as large/small tar lumps in the soil. The variations do it difficult to interpret results from degradation tests, particularly at full-scale field tests.

Degradation rate slowest in the field

At field and laboratory tests with soil from PAH-contaminated sites there is a markedly slower degradation rate than at laboratory tests with added PAHs. This difference seems a.o to be ascribable to the fact that degradation in tests with soil from PAH-contaminated sites is controlled by the release rate rather than by the degradation rate for the PAHs.

Degradation rates in PAH-contaminated soil

At degradation studies of PAHs in soil from PAH-contaminated sites, the field tests show half-life periods of 6-16 years, against 200 - 1,700 days at degradation tests in laboratory scale.

The 2-cyclic PAHs degrade naturally

It is noted that some PAHs are removed from the soil to a considerable extent. The concentration of the 2-cyclic PAHs (naphthalenes and biphenyles) in aged contaminated soil from gasworks is generally very low in comparison with e.g. fresh tar, indicating that these substances to a large extent degrade/evaporate/wash out.

PAH-contamination in groundwater

Degradation in groundwater

Knowledge of PAHs aerobe degradation under normal conditions in groundwater is small, except regarding the simplest 2- and 3-cyclic ones. Under anaerobe conditions, conflicting results have been observed with re-

gard to naphthalene's degradability, and knowledge of other PAHs degradability is negligible.

Contamination plumes

At tar-contaminated localities there is often found source areas with free phase tar, resulting in high concentrations of a complex mix of substances in the groundwater/in the upper aquifers. Aerobe biodegradation of the more easily soluble and more easily degradable tar compounds (phenols and mono-aromatic hydrocarbon) will normally mean that the oxygen is used, so that there will be anaerobe conditions in the plume.

At some larger investigations of contamination plumes with PAHs and other tar compounds from tar contaminated sites, there seems to be identified a stationarity in the plume distribution, which may be caused by natural degradation of tar substances, including the PAHs.

Due to the heavier PAHs low water solubility and strong hydrophobe properties, they only appear in limited concentrations and are only slowly spread outside the source area of the contaminations. In a aerobe aquifer it thus seems possible that a natural degradation can keep the spreading of a contamination plume in a stationary condition. Self-purification of the source area itself by natural degradation is most likely, however, to take an indefinitely long time.

Bioremediation

Remediation

In literature a series of remediation methods have been described for PAH-contamination, based on biological degradation (bioremediation). Full-scale experiences, however, are limited especially to land farming, mile composting and bioventing. Generally, large removal rates are described at the given methods, but the removal is normally not well documented. In Denmark a series of test remediations have been carried out at gasworks, where a limited effect from bioremediation has been found. In comparison, there is markedly higher purification grades for PAHs when applying thermal methods, such as thermal desorption.

Documentation of remediation

Similar to degradation tests, the heterogeneous distribution of PAH-contamination's in the soil leads to large variations in determining PAH-concentrations in soil at remediations. In connection with bioremediation, the soil is often homogenised by mixing, filtering, etc. Hereby the distribution of the PAHs in the soil is changed, so that the variations decreased. This may be misinterpreted to mean that a removal of the contamination has been obtained by biological degradation. The mentioned conditions illustrate that there is a need for documentation in form of an adequate number of analyses, and execution of parallel tests for control of abiotic degradation, effect of homogenising, etc, in order to statistically document to what extent the PAHs are biodegraded during remediations.

Analysis of individual components

Monitoring

For characterising PAH-contamination there are a number of field methods, as well as traditional laboratory methods. When describing PAH-contamination, it is recommended, as a start, to investigate those PAHs for which the Danish Environmental Protection Agency (DEPA) has listed quality criteria. To follow a larger part of the contamination mass by e.g. description of possible degradation, it is proposed to supply with investigations of the 16 US/EPA PAHs.

<i>Biotests</i>	The analysis programme mentioned above may be supplied with biotests, bioavailability test and analysis for redox parameters. Biotest can describe the toxicity of the complex mix of substances that will typically be found on tar and PAH-contaminated sites. Specifically, the biotests are considered suitable for description of toxicity of percolate, leaking from waste deposits. On the basis of the existing data, there cannot, however, be given more concrete recommendations for the use of biotests, but as a rule there will a need for a test battery of several methods to secure useful results.
<i>Determination of bioavailability</i>	There are a series of methods available for determination of PAHs' bioavailability. These methods may be applied for assessment of the effect of natural degradation and bioremediation at PAH-contaminated sites. Yet, the methods have typically been tested on marine sedimentation, and their use at investigations of PAH-contaminated sites is therefore not well described. This is assessed so that further development and documentation of the methods is necessary.
<i>Redox parameters</i>	The degradation rate for PAHs depends primarily of the redox conditions, wherefore it can be desirable to carry out analyses for redox parameters such as oxygen, nitrate, sulphate, iron, a.o. in the groundwater, and of the oxygen level in the soil's unsaturated zone. The concentrations of the individual redox parameters in the groundwater, as well as monitoring of the oxygen content in the soil, may also indirectly indicate whether a degradation process is/has been going on in soil and groundwater.
<i>Degradation in groundwater</i>	To document a natural degradation of PAHs in groundwater, a large number of samples are needed over a long period of time, as well as a consistent execution of the analyses, with low detection rates.

1 Indledning

1.1 Baggrund

Forureningskilder

Forureninger med PAH'er findes udbredt i miljøet. På gamle industrigrunde har der især været væsentlige kilder til forureninger med PAH'er på gasværkerne og på disses følgeindustrier med anvendelse af tjære. Følgeindustriene omfatter asfaltfabrikker, træimprægneringsvirksomheder og tjærepladser (for fiskegarn).

Endvidere er der en række kilder til forurening med PAH'er af mere diffus karakter. Her kan nævnes trafik, olie- og kulfyrede forbrændingsanlæg (kraftværker, brændeovne, olie- og kulfyr i huse m.v.), den tidligere, vidt udbredte brug af tjæreprodukter til imprægneringsformål samt deponeringer af affald.

Samlet er dette årsagen til, at PAH-forureninger findes dels som hot-spot forureninger karakteriseret ved kraftige og koncentrerede forureninger på en række forurenede industrigrunde, og dels som forureninger af diffus karakter i f.eks. fyldjorde i byområder.

For en mere uddybende beskrivelse af generelle kilder til PAH-forurening af miljøet henvises til Suzdorf et al. (1994).

PAH'er i jord og grundvand

PAH'er udgør således en væsentlig gruppe af forurenende stoffer, som begrundet i deres toksicitet og herunder cancerogene effekter² giver begrænsninger i arealanvendelsen på PAH-forurenede grunde. Desuden kan PAH'er fra tjæreforureninger også i et vist omfang nedrive til grundvandet. Dette skyldes bl.a., at tjære er en ikke vandblandbar væske tungere end vand, hvorfor tjære kan trænge ned i grundvandsmagasiner med efterfølgende opløsning og spredning af PAH'er i grundvandet til følge.

Der har igennem en årrække såvel internationalt som i Danmark været fokus på PAH'er, hvorfor der foreligger omfattende datamateriale for PAH'ers toksicitet, bionedbrydelighed, mobilitet i jordmiljøet m.v.

1.2 Formål

I denne rapport er foretaget en systematiseret opsamling af den eksisterende viden om PAH'ers opførsel og nedbrydelighed i jord og grundvand.

Formål

Formålet med nærværende projekt har som udgangspunkt været, at indsamle informationer om PAH'er med henblik på at tilvejebringe et grundlag for, at vurdere potentialet for nedbrydning af PAH'er i jord og grundvand. Herunder har det været målet at beskrive betydningen af PAH'ernes fysiske og kemiske egenskaber i relation til deres opførsel og nedbrydelighed i jord og grundvand. Det er målet, at de indsamlede informationer og tilknyttede vurderinger efterfølgende kan anvendes til støtte for målrettet planlægning af feltundersøgelser og oprydningstiltag på PAH-forurenede grunde.

²Effekten skyldes eksponering såvel via hudkontakt som ved indtagelse

Projektet er et litteraturstudium, som er baseret på gennemgang af et omfattende materiale med videnskabelige artikler og afhandlinger om nedbrydning af PAH'er i jord og grundvand.

I projektet er fokuseret på nedbrydningen af PAH'er primært ved naturlig nedbrydning i jord- og grundvand, og sekundært ved stimuleret nedbrydning, hvor nedbrydningen er søgt forøget ved forskellige tiltag, så som tilsætning af adapterede mikroorganismer eller andre tiltag som en del af forskellige oprensningsteknikker (engineered systems).

1.3 Undersøgte PAH'er

I forbindelse med nærværende projekt er der fremskaffet over 300 artikler/rapporter, som beskriver PAH'ers nedbrydning og forhold af betydning herfor. I dette omfattende materiale omtales stort set udelukkende de PAH'er, som er anført i tabel 1.1. Naphthalener og biphenyl er i nærværende projekt inkluderet under begrebet PAH'er.

Viden om nedbrydning af PAH'er og forhold af betydning herfor knytter sig derfor især til disse stoffer, hvorfor beskrivelserne i nærværende projekt også i nogen grad er begrænset hertil. Det må dog fremhæves, at PAH'erne i tabel 1.1 udgør en betydelig masseandel af de komponenter, som findes i tjære. Det er i tabellerne i dette projekt valgt at rangliste PAH'erne efter molekylvægt, hvilket ligeledes er gjort i tabel 1.1.

Tabel 1.1
Velundersøgte PAH'er

¹ 16 udvalgte PAH'er, som er omfattet af US-EPA standard analyse (Amterne på Sjælland, 1997).

² Miljøstyrelsens vejledning nr. 6 1998.

³ Anbefales undersøgt i projekt fra Amternes Videncenter for jordforurening (1999) om handlende jordforurening fra tjæring af fiskegarn.

Stofnavn	Antal ringe	US-EPA udvalgte ¹	Kvalitetskriterier ²	
			Jord	Grundvand
Naphthalen	2	X		X
1-methylnaphthalen	2			
2-methylnaphthalen	2			
Biphenyl	2			
Acenaphthylene	3	X		
Acenaphthen	3	X		
Fluoren	3	X		
Phenanthren	3	X		
Anthracen	3	X		
Fluoranthren	4	X	X ³	X
Pyren	4	X		
Benzo(a)anthracen	4	X		
Chrysen	4	X		
Benzo(j)fluoranthren	5		X ³	
Benzo(b)fluoranthren	5	X	X ³	X
Benzo(k)fluoranthren	5	X	X ³	X
Benzo(e)pyren	5			
Benzo(a)pyren	5	X	X ³	X
Indeno(1,2,3,cd)pyren	6	X	X ³	X
Benzo(g,h,i)pyren	6	X		X
Dibenzo(a,h)anthracen	5	X	X ³	
Coronen	7			

2 Litteratursøgning

PAH'ernes nedbrydning beskrives med udgangspunkt i viden fra internationale og nationale artikler, rapporter, databaser m.v., herunder indsamlet betydelig viden fra danske forskningsinstitutioner i form af Ph.D. projekter etc. Der er tillige rettet forespørgsel til udvalgte internationale forskningsinstitutioner vedrørende evt. ikke publicerede / nye artikler og rapporter.

Kilder til litteratur

Projektet bygger således på et litteraturstudium, hvor der er søgt efter relevant litteratur ved:

- Søgning i internationale databaser, herunder primært søgning i Chemical Abstract (se søgedata i appendiks A).
- Kontakt til internationale forskningsinstitutioner, for at fremskaffe bl.a. ikke publiceret litteratur.
- Søgning i danske databaser (LIX 2.0, se appendiks B).
- Søgning i danske forskningsinstitutioners litteratur lister (IMT/DTU, DMU, VKI, GEUS).
- Søgning med søgemaskiner på internettet, herunder bl.a. på US-EPA's hjemmesider (se appendiks C).

Antal referencer

Med baggrund i den udførte litteratursøgning, er der fremskaffet følgende litteratur:

- 211 artikler fra søgningen i Chemical Abstract.
- Artikler fra The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium (San Diego-1999).
- Ca. 100 referencer som er artikler, rapporter og Ph.D. projekter, hvoraf størsteparten er dansk litteratur.
- Søgningen på internettet herunder US-EPA's hjemmeside gav ikke væsentlige informationer, som ikke allerede var fremkommet som resultat af søgningen i Chemical Abstract.

Generelt bemærkes det, at blandt de fremskaffede referencer er der et begrænset antal, som beskriver naturlig nedbrydning af PAH'er i jord og grundvand under upåvirkede forhold.

Derimod er der ca. 50 referencer, som beskriver nedbrydning af PAH'er under manipulerede forhold, hvor nedbrydningen stimuleres eller biotilgængeligheden øges.

Desuden foreligger der ca. 25 referencer, som beskriver forhold, der har betydning for PAH'ernes tilgængelighed for nedbrydning.

3 Forekomst og egenskaber

I dette kapitel gennemgås PAH'er med henblik på at klarlægge:

- PAH'ers forekomst og egenskaber
- Forekomst i jord og grundvand

3.1 PAH'ers forekomst og egenskaber

Tjære

PAH'er i jord og grundvand stammer ofte fra tjæreforureninger. Tjære indeholder mange hundrede forskellige organiske stoffer, hvoraf kun et mindre antal er blevet identificeret. Stofferne kan opdeles i forskellige grupper af organiske stoffer: monoaromatiske kulbrinter (herunder BTEX'er), polyaromatiske kulbrinter (PAH'er), phenoler og heterocykliske aromatiske stoffer med enten nitrogen (N), svovl (S) eller ilt (O) indbygget i deres aromatiske ringstruktur (Dyreborg et al., 1999). I det følgende beskrives primært PAH'erne.

Stoffernes kendetegn

Polyaromatiske kulbrinter, forkortet PAH'er, refererer typisk til stoffer med 2-7 aromatiske ringe³. Der forekommer dog også PAH'er med op til 10-12 aromatiske ringe, samt et utal af alkylsubstituerede PAH'er. Karakteristiske egenskaber ved PAH'er er bl.a. den aromatiske karakter, og at stofferne er hydrofobe og dermed meget lidt vandopløselige. Disse egenskaber er i vid udstrækning bestemmende for PAH'ernes skæbne i miljøet. I figur 3.1 er givet strukturformler for PAH'er jf. listen i tabel 1.1 (Kemisk Ordbog, 1996 & ChemFinder.Com, 1999).

PAH'er i benzin, olie, bitumen og tjære

I tabel 3.1 er anført typiske koncentrationer af PAH'er i benzin, olie, bitumen og tjære. Da indholdet af de enkelte stoffer i tjære- og olieprodukterne i høj grad er afhængig af udgangsmaterialet og produktionsmetoden, skal de anførte koncentrationer i tabel 3.1 kun opfattes som typiske størrelsesordener. Afhængig af forureningens alder vil sammensætningen også ændres som følge af udvaskning, fordampning og mikrobiologisk omsætning. For bitumen og stenkulstjære bemærkes det, at indholdene anført for aromat andel også omfatter stoffer, som ofte henføres til indhold af beg i bitumen og tjære.

Tabel 3.1

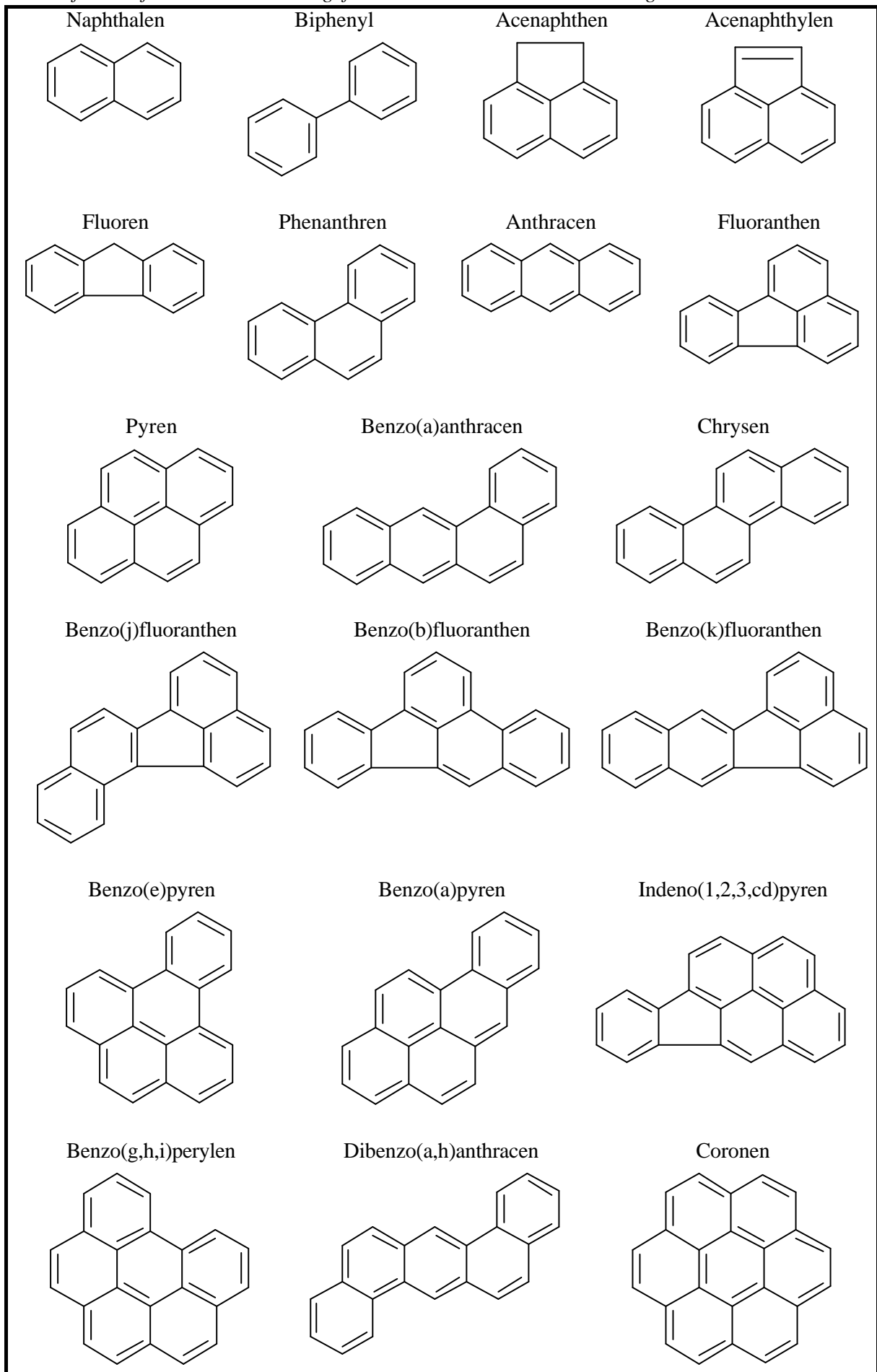
*Typiske indhold af PAH'er i frisk benzin, dieselolie, bitumen og stenkulstjære. i.o.: ikke oplyst. *incl. monoaromater. (Jensen, 1996, Arvin & Nielsen, 1996)*

Stofstype	Benzin	Dieselolie	Bitumen	Stenkulstjære
Aromat andel*, vol %	20-50	19-25	> 90	30-80
Monoaromater, vol %	16-38	i.o.	i.o.	1,6-3,4
≥ 3-ringede PAH'er, vol%	≤ 0,01	< 5	i.o.	30-65
Naphthalen (ppm)	900-4.000	200-4.000	i.o.	7.000-99.000
Methylnaphthalener (ppm)	i.o.	5.700-9.100	i.o.	4.200-19.600
Phenanthren (ppm)	15-21	0-429	0,3-7,0	10.000-63.000
Fluoranthren (ppm)	1,7-7,5	37	0,1-28	33.000
Pyren (ppm)	1,6-12,8	0-41	0,08-35	21.000
Benzo(a)anthracen (ppm)	0,04-2,7	1,2	0,2-35	6.500
Benzo(a)pyren (ppm)	0,09-8,3	0,6	0,1-27	5.500

³ Her er stoffer, som består af 2 aromatiske ringe (naphthalener og biphenyl) tillige medtaget i betegnelsen PAH'er.

Figur 3.1

Strukturformler for de mest almindeligt forekommende PAH'er med 2-7 ringe.



PAH'er i friske oliefraktioner

I benzin udgør aromatandelen mellem 20-50 vol%, hvoraf kun et par procent udgøres af PAH'er. Naphthalen og methylnaphthalenerne er de væsentligste PAH'er i benzin og aromater med 3 ringe forekommer kun på sporstof-niveau. Dieselolier har et indhold af naphthalen og methylnaphthalen der svarer til benzins, mens indholdet af PAH'er med 3 ringe er væsentligt større, dog typisk under 5%. Den totale aromatandel udgør omkring 20 vol%, hvoraf hovedparten er PAH'er.

I frisk stenkulstjære derimod udgør PAH'erne mellem 30-80% af det totale volumen. Indholdet af PAH'er i stenkulstjære afhænger i høj grad af procestemperaturen, således at jo højere procestemperatur des højere indhold af PAH'er, samt en mindre forurening af disse (Jensen, 1992). Stenkulstjære referer til tjære fra gas- og koksværkers forgasning af stenkul. Tjære kan også fremstilles som træbjære, samt ved destillering og krakning af råolie. Creosot defineres jf. Jensen (1996), som en destillationsfraktion af stenkulstjære (ca. 200-450°C). Det bemærkes, at brugen af begreberne tjære og creosot i litteraturen ikke er entydig. I denne rapport referer tjære typisk til stenkulstjære.

Ældet tjære

Da tjæreforureninger i mange tilfælde har ligget i jorden i mange år, vil tjærens sammensætningen være forandret (forvitret) pga. opløsning og fordampning af de lettest opløselige/flygtige stoffer, samt eventuel mikrobiel omsætning. Det resulterer i, at PAH-indholdet i ældet tjæreforurenet jord, ofte fortrinsvis vil bestå af tunge PAH'er (> 3-ringede), som har lav opløselighed og damptryk, mens andelen af de 2- og 3-ringede PAH'er, NSO-forbindelser, BTEX'er og phenoler er relativt små (Dyreborg & Arvin, 1996).

Da PAH'er er svært omsættelige, og nogle er erkendt og alle er mistænkt for at være cancerogene/mutagene stoffer, er det særdeles vigtigt at forstå de processer, der styrer omsætning og transport af stofferne, således at spredningen kan vurderes og evt. kontrolleres/begrænses.

3.1.1 Fysiske og kemiske egenskaber

PAH'ers fordeling i jordmatrixen

Stoffernes fysiske og kemiske egenskaber er bestemmende for, hvorledes de enkelte PAH'er fordeler sig mellem de fysiske faser; jord, vand og luft, og dermed hvilke transportveje, der potentielt er de dominerende for spredning af PAH-forureninger, samt hvilke eksponeringsstørrelser, der er at forvente. Da et stofs skæbne ligeledes afhænger af karakteristika ved det fysiske medie, f.eks. jordens struktur, samt stoffets tilstandsform og omgivelsesfaktorer, er det alene de potentielt vigtigste transportveje, der kan vurderes udfra et stofs fysiske-kemiske egenskaber.

I tabel 3.2 er anført de vigtigste fysiske-kemiske konstanter for de typisk undersøgte usubstituerede og enkelte metylsubstituerede PAH'er. Generelle træk for PAH'ernes fysiske-kemiske egenskaber omtales nærmere i det følgende.

Tabel 3.2
Fysiske-kemiske data for PAH'er (2-7 ringe).

Stofnavn	Antal ringe	Formel	Molvægt	Smeltepunkt	Kogepunkt	Damptryk ¹	Vandopløselighed ¹	Fordelingskoef. Vand/Luft	Fordelingskoef. Oktanol/Vand ¹	Fordelingskoef. Vand/Jord		
Signatur			Mw	T _m	T _b	p	C _w	K _H	logK _{ow}	logK _{oc}		
Enhed			g/mol	°C	°C	Pa	mg/l	(-)	(-)	(-)(lab.)	(-)(Felt)	(-)(Est.)
Naphthalen	2	C ₁₀ H ₈	128,2	81	218	10,4	31,0	0,017	3,36	3,11	5,00	2,65
1-methylnaphthalen	2	C ₁₁ H ₁₀	142,2	-22	245	8,8	28,5	0,016	3,87	3,40	-	3,18
2-methylnaphthalen	2	C ₁₁ H ₁₀	142,2	35	241	9,0	25,4	0,018	3,86	3,93	-	3,17
Biphenyl	2	C ₁₂ H ₁₀	154,2	71	246	1,3	7,5	0,011	4,1	3,57	-	3,42
Acenaphtylen	3	C ₁₂ H ₈	152,2	92	275	0,90	3,93	4,8 · 10 ⁻³	4,1	3,56	-	3,42
Acenaphthen	3	C ₁₂ H ₁₀	154,2	96	279	0,30	3,42	6,0 · 10 ⁻³	3,92	3,66	5,38	3,24
Fluoren	3	C ₁₃ H ₁₀	166,2	117	295	0,090	1,98	4,1 · 10 ⁻³	4,18	-	5,47	3,51
Phenanthren	3	C ₁₄ H ₁₀	178,2	98	339	0,016	1,2	1,6 · 10 ⁻³	4,57	4,36	6,12	3,91
Anthracen	3	C ₁₄ H ₁₀	178,2	216	340	1,4 · 10 ⁻³	0,041	2,4 · 10 ⁻³	4,54	4,42	5,76	3,88
Fluoranthren	4	C ₁₆ H ₁₀	202,3	111	375	1,3 · 10 ⁻³	0,21	5,0 · 10 ⁻⁴ *	5,22	-	6,38	4,59
Pyren	4	C ₁₆ H ₁₀	202,3	156	393	6,1 · 10 ⁻⁴	0,14	4,4 · 10 ⁻⁴	5,18	4,92	-	4,55
Benzo(a)anthracen	4	C ₁₈ H ₁₂	228,3	160	435	2,7 · 10 ⁻⁵	0,014	3,3 · 10 ⁻⁴	5,61	-	6,30	4,99
Chrysen	4	C ₁₈ H ₁₂	228,3	255	448	8,4 · 10 ⁻⁷	2,0 · 10 ⁻³	3,9 · 10 ⁻⁴ *	5,91	-	6,27	5,31
Benzo(j)fluoranthren	5	C ₂₀ H ₁₂	252,3	166	480	-	3,0 · 10 ⁻³	-	6,40	-	-	5,82
Benzo(b)fluoranthren	5	C ₂₀ H ₁₂	252,3	168	481	5,0 · 10 ⁻⁷	1,5 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻⁵ *	6,57	-	-	5,99
Benzo(k)fluoranthren	5	C ₂₀ H ₁₂	252,3	217	481	1,3 · 10 ⁻⁸	8,0 · 10 ⁻⁴	1,6 · 10 ⁻⁶ *	6,84	-	5,99	6,27
Benzo(e)pyren	5	C ₂₀ H ₁₂	252,3	178	493	7,4 · 10 ⁻⁷	4,0 · 10 ⁻³	1,9 · 10 ⁻⁵ *	6,44	-	6,20	5,86
Benzo(a)pyren	5	C ₂₀ H ₁₂	252,3	175	496	7,3 · 10 ⁻⁷	3,8 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻⁵ *	6,50	-	6,26	5,92
Indeno(1,2,3-cd)pyren	6	C ₂₂ H ₁₂	276,3	163	-	-	6,2 · 10 ⁻²	-	7,66	-	-	7,13
Benzo(g,h,i)perylene	6	C ₂₂ H ₁₂	276,3	277	525	1,3 · 10 ⁻⁸	2,6 · 10 ⁻⁴	5,6 · 10 ⁻⁶ *	6,90	-	-	6,34
Dibenzo(a,h)anthracen	5	C ₂₂ H ₁₄	278,4	270	524	3,7 · 10 ⁻¹⁰	5,0 · 10 ⁻⁴	8,3 · 10 ⁻⁸ *	6,50	6,31	-	5,92
Coronen	7	C ₂₄ H ₁₂	300,4	440	525	2,0 · 10 ⁻¹⁰	1,4 · 10 ⁻⁴	1,7 · 10 ⁻⁷ *	7,64	7,80	-	7,11

Kilde: Alle fysiske-kemiske data er udvalgt i Jensen (1996) fra Mackay et al. (1992). * Estimerede værdier i Jensen (1996).

¹ For de 2 og 3 ringede PAH'er foreligger der rimelige sikre bestemmelser af vandopløseligheden (C_w). For stoffer med en vandopløselighed (< 1 mg/l), kan der være en betydelig usikkerhed på målingerne, grundet præcisionen ved de analytiske målemetoder. For stoffer med meget lavt damptryk (p), dvs. under 1,0 Pa, kan der ligeledes være betydelig usikkerhed knyttet til målingerne. Det er således kun værdier for damptrykket af de 2-ringede PAH'er der umiddelbart kan antages at være præcise. Det er muligt at opnå nøjagtige værdier af fordelingskoefficienten (K_{ow}), hvor denne er mindre end ca. 10⁶, hvorfor K_{ow}-værdier for PAH'er med op til 4 ringe må antages at være rimeligt præcist bestemt. Generelt set er der udført flest uafhængige målinger af de forskellige fysiske-kemiske konstanter for de simpleste af PAH'erne, dvs. de 2 og 3 ringede PAH'er.

<i>Karakteristika</i>	PAH'er er karakteriseret ved at være stoffer med lavt damptryk (p), lav vandopløselighed (C_w), lav afdampning fra forurenat vand (udtrykt ved K_H) samt høj affinitet for opløsning i organiske faser = hydrofobe (udtrykt ved K_{ow} og K_{oc}).
<i>Opløselighed og damptryk</i>	Som det ses af tabel 3.2 er vandopløseligheden af naphthalen (2 ringe) 31 mg/l. Vandopløseligheden falder med en faktor 10^4 til 0,0038 mg/l for benzo(a)pyren (5 ringe). Hvis PAH'erne optræder i en væskefase, som tjære eller olie, er den effektive opløselighed af PAH'erne væsentligt større. Denne effekt er beskrevet i afsnit 3.3. PAH'ernes damptryk falder med en faktor 10^7 fra naphthalen til benzo(a)pyren. Damptrykket er således primært bestemmende for PAH'ernes faldende tendens til afdampning fra forurenat vand til luft med stigende molekylvægt.
<i>Opløsning i organisk stof</i>	En anden vigtig parameter, der er bestemmende for fordelingen af PAH'er i jord er oktanol-vand fordelingskoefficienten (K_{ow}). I tabel 3.2 ses, at der eksisterer eksperimentelt bestemte K_{ow} -værdier for PAH'erne, omend K_{ow} -værdierne for de højmolekylære PAH'er må antages at være behæftet med en del usikkerhed. Fordelingen af PAH'er mellem en fri olie/tjærefase og vand, henholdsvis jordens organiske materiale og vand har vist sig, at kunne beskrives ved samme type relation som for oktanol-vand fordelingen. I tabel 3.2 er der anført både eksperimentelt og estimerede værdier for fordelingskoefficienten mellem vand og jordens organiske materiale (K_{oc}).

3.1.2 Fasefordeling af PAH'er i jord

<i>Faser i jorden</i>	Fordelingen af PAH'er i de forskellige fysiske faser ved en jordforurening kan beregnes ved anvendelse af en massebalance for hvert stof. I tilfælde, hvor der eksisterer en fri forureningsfase (f.eks. olie eller tjære), vil der være 4 forskellige faser, som stofferne vil fordele sig imellem: <ol style="list-style-type: none"> 1. Jordens organiske materiale (f_s), 2. Jordens poreluft (f_a), 3. Porevandet (f_w), 4. Fri fase (f.eks. olie eller tjære) (f_i). <p>Til illustration af fasefordelingen af en PAH-forurening er der i tabel 3.3 anført resultater af beregninger udført ved anvendelse af stofsificke konstanter jf. tabel 3.2. For nærmere beskrivelse af beregninger henvises til Jensen (1996).</p>
<i>Ved fri fase</i>	Ved tilstedeværelse af fri fase forurening viser beregningerne, at PAH'erne overvejende (>90 %) vil findes opløst i den frie fase, mens en mindre del (<10 %) vil findes bundet til jordens organiske materiale. Dette skal ses i lyset af, at mængden af fri fase forurening i beregningerne er sat til 4 % af total volumenet, mens jordens indhold af organisk materiale (humus m.v.) udgør 0,8 % af total volumenet. Kun en meget lille del af PAH'erne vil være opløst i jordens porevand eller fordampet til poreluften.
<i>Uden fri fase</i>	I de tilfælde, hvor der ikke eksisterer en fri fase forurening, vil hovedparten (> 99 %) af PAH'erne jf. beregningerne være bundet til jordens organiske materiale. Naphthalen vil i dette tilfælde dog opløses i vandfasen i små mængder svarende til at, ca. 1,4 % af naphthalen indholdet findes i jordens porevand.

Tabel 3.3

Beregning af fasefordeling af PAH-forurening i umættet jord med (+) henholdsvis uden (-) tilstedeværelse af fri fase forurening.

Stoftype	Fri fase	f_s	f_w	f_a	f_i
Naphthalen	+	0,091	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,908
	-	0,985	0,014	$6,3 \cdot 10^{-4}$	-
Phenanthren	+	0,098	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,901
	-	0,999	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	-
Benzo(a)pyren	+	0,092	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$	0,907
	-	0,999	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	-
f_s : Jordens organiske materiale		f_w : Porevandet			
f_a : Jordens poreluft		f_i : Fri fase forurening			
Den jord, der er anvendt i beregningerne, er en sandblandet lerjord med: $\rho_b = 1,8 \text{ kg/l}$, $n_{\text{jord}} = 0,49$, $n_{\text{vand}} = 0,10$, $n_{\text{fri fase}} = 0,04$ og $n_{\text{luft}} = 0,37$ samt med et indhold af organisk materiale, $f_{\text{om}} = 1,6 \%$ ($f_{\text{om}} \approx 2 \times f_{\text{oc}}$). Da fraktionen af jord, $\epsilon_s = 0,49$, svarer dette til at det organiske materiale kun udgør 0,8 % af total volumenet.					

3.2 Forureninger i jord

Til beskrivelse af forureningskoncentrationer og -fordelinger af PAH'er i overfladejord fra diffuse forureningskilder (fyldt fra gamle lossepladser m.m.) er der bearbejdet data fra to forureningsundersøgelser foretaget af Miljøkontrollen i Københavns Kommune i 1996, hvor der blev udtaget jordprøver fra daginstitutioner og haveforeninger i kommunen. Jordprøverne blev bl.a. analyseret for indhold af PAH'er (Miljøkontrollen, 1998). Data fra PAH-analyserne er anført i tabel 3.4.

Tabel 3.4

Gennemsnitlige indhold i mg/kgTS af udvalgte PAH'er i overfladejord fra børneinstitutioner og haveforeninger (Miljøkontrollen, 1998).

¹ Analyse af 16 udvalgte PAH'er.

² Analyse af 8 udvalgte PAH'er.

Lokaliteter	Børneinstitutioner ¹	Haveforeninger ²
Antal jordprøver	288	380
Naphthalen	0,15	-
Acenaphthylen	0,27	-
Acenaphthen	0,09	-
Fluoren	0,19	-
Phenanthren	1,45	2,79
Anthracen	0,40	-
Fluoranthren	2,59	5,44
Pyren	2,17	4,61
Benzo(a)anthracen	1,02	2,38
Chrysen	1,13	2,55
Benzo(b)fluoranthren	1,08	2,53
Benzo(k)fluoranthren	0,86	2,08
Benzo(a)pyren	1,11	2,80
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,76	-
Dibenzo(a,h)anthracen	0,14	-
Benzo(g,h,i)perylene	0,63	-
Sum PAH'er	14,05	25,19

Fordeling mellem enkeltstoffer

En statistisk behandling af disse analyseresultater har givet grundlag for en vurdering af en typisk sammensætning af det totale PAH-indhold i PAH-forurenet jord med Københavns Kommune som et eksempel (Miljøkontrollen, 1998). De beregnede indhold i procent af det totale kvantificerede PAH-indhold er angivet i tabel 3.5. Der observeres god overensstemmelse mellem

de 2 undersøgelser m.h.t. PAH-sammensætningen i jorden. Det bemærkes at de ældede forureninger, som er beskrevet ved tabel 3.4 og 3.5, har et relativt lavt indhold af 2-3 ringede PAH'er (de 4-ringede udgør ca. 80%). En stor andel af de 2-3 ringede PAH'er formodes at være nedbrudt, udvasket og/eller afdampet fra jorden.

Tabel 3.5

Gennemsnitlig fordeling af enkelt-PAH'er i % af total PAH-indholdet (Miljøkontrollen, 1998).

¹ Analyse af 16 udvalgte PAH'er.

² Analyse af 8 udvalgte PAH'er.

³ For at normere værdierne i forhold til børneinstitution undersøgelsen er værdierne for procentfordeling af de 8 PAH'er ganget med 0,812, som er summen af de 8 PAH'ers andel ved børneinstitution undersøgelsen.

Lokaliteter	Børneinstitutioner ¹	Haveforeninger ²
Antal jordprøver	288	380
Naphthalen	1,1	-
Acenaphthylen	1,9	-
Acenaphthen	0,6	-
Fluoren	1,3	-
Phenanthren	10,3	11,1 (9,0) ³
Anthracen	2,9	-
Fluoranthren	18,5	21,6 (17,5) ³
Pyren	15,4	18,3 (14,9) ³
Benzo(a)anthracen	7,3	9,5 (7,7) ³
Chrysen	8,0	10,1 (8,2) ³
Benzo(b)fluoranthren	7,7	10,1 (8,2) ³
Benzo(k)fluoranthren	6,1	8,2 (6,7) ³
Benzo(a)pyren	7,9	11,1 (9,0) ³
Indeno(1,2,3-cd)pyren	5,4	-
Dibenzo(a,h)anthracen	1,0	-
Benzo(g,h,i)perylene	4,5	-
Sum PAH'er	100,0	100,0 (81,2)

Tabel 3.6

Indhold i mg/kgTS af udvalgte PAH'er i overfladejord fra tjærepladser i Skagen (AVJ, 1999).

¹ Middelværdi af påviste koncentrationer over detektionsgrænsen.

² Procentandel af de 282 jordprøver, som er over detektionsgrænsen

Stofnavn	Middel-koncentration ¹	Maksimal-koncentration	Prøver over detektionsgrænsen i pct. ²
Naphthalen	0,68	17	23%
Acenaphthylen	1,0	20	38%
Acenaphthen	0,29	2,9	23%
Fluoren	0,68	9,7	35%
Phenanthren	5,5	86	59%
Anthracen	1,5	21	37%
Fluoranthren	12	183	69%
Pyren	11	200	70%
Benzo(a)anthracen	6,4	97	64%
Chrysen	6,2	93	67%
Benzo(b+k)fluoranthren	11	200	70%
Benzo(a)pyren	6,1	110	68%
Indeno(1,2,3-cd)pyren	6,2	85	57%
Dibenzo(a,h)anthracen	1,2	10	44%
Benzo(g,h,i)perylene	5,3	47	55%
Sum PAH'er	62	1.070	77%

Hot-spot forureninger

Det bemærkes, at forureningskoncentrationerne anført i tabel 3.4 afspejler indhold i jord, som må karakteriseres som diffust belastet. Ved undersøgelser af hot-spot forureninger på f.eks. gasværksgrunde findes der langt højere indhold af PAH'er. Det er således ikke usædvanligt at finde indhold af PAH'er i størrelsesordenen 1.000 - 10.000 mg/kgTS (Miljøstyrelsen, 1999a). I tabel 3.6 er vist målte forureningskoncentrationer i jordprøver udtaget ved

tjærepladser i Skagen, som er undersøgt af Nordjyllands Amt (AVJ, 1999). Ved undersøgelsen er der således påvist PAH'er i 77 procent af 282 jordprøver, med en middelkoncentration i jordprøverne (de 77 procent) på 62 mg/kgTS.

Indhold af PAH'er i hot-spot forurening er eksemplificeret ved data fra et demonstrationsforsøg gennemført på Mørkhøj Beholderstation. Tjæreforurening var her trængt ned i en opsprækket moræneler under en tidligere gasbeholder (HNG, Gladsaxe Kommune & Miljøstyrelsen, 1994). Prøver udtaget af sprække- henholdsvis matrixmateriale blev analyseret for indhold af tjære og PAH'er. Matrixprøverne blev udtaget i zoner ganske tæt på men udenfor sprækker.

Som det fremgår af tabel 3.7 er der stor forskel på indholdene af tjære i henholdsvis sprække- og matrixprøverne. Eksemplet illustrerer, at der kan være meget betydelig variation på tjærekomponenter- og PAH-indhold i jord selv indenfor relativt små afstande. Dette er en naturlig konsekvens af at tjære, som separat fase trænger ned i sprækkerne, men ikke kan trænge ind i matrix. Grundet opløsning af tjærekomponenter fra tjæren i sprækkerne sker der en diffusion af opløste tjærekomponenter (herunder PAH'er) med porevandet ind i matrix. Sammensætningen af tjærekomponenter i matrix vil afvige fra sammensætningen af tjærekomponenter i tjæren i sprækkerne og variere med afstand fra sprækkerne med tjære (Broholm, 1998).

Tabel 3.7

Data for 200 kg jordblok fra Mørkhøj Beholderstation (HNG, Gladsaxe Kommune & Miljøstyrelsen, 1994).

	Sprækker	Matrix
Relativt volumen	ca. 5 %	ca. 95 %
Indhold af tjærekomponenter	12.900 mg/kg	27 mg/kg
Tjæremængde	130 g	5 g
Totalindhold af tjære	135 g	

3.3 Forureninger i grundvand

PAH-koncentrationer i grundvand

Idet PAH'er er hydrofobe og adsorberes relativt kraftigt til jord forventes PAH'er kun i ringe grad at kunne transporteres ned gennem jorden i den umættede zone som vandopløste stoffer. En undtagelse kan udgøres af sprækkede aflejringer, som moræneler, hvor de opløste stoffer kan transporteres hurtigt via sprækkerne. Da tjære er en DNAPL⁴, vil tjære indeholdende PAH'er imidlertid kunne komme i direkte kontakt med grundvandet i den mættede zone. De resulterende koncentrationer af PAH'er i grundvandsfasen afhænger af tjærens sammensætning.

Opløsning af PAH'er fra tjæreforurening

PAH-koncentrationerne i en vandfase i kontakt med frisk/uforvitret tjære kan estimeres indenfor en faktor 2 á 3 ud fra tjærens sammensætning og opløseligheden af de individuelle PAH'er (som underafkølet væske⁵, se tabel 3.8) ved hjælp af Raoults lov (Dyreborg og Arvin 1994, King et al. 1994, Mukherji et al. 1997, Weber et al. 1998, Woolgar og Jones 1999). Mukherji et al. 1997 fandt tillige at transfer-raten fra NAPL⁶ til vandfase var af samme stør-

⁴ DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid): Fri fase væske, ikke blandbar med vand, med større densitet end vand.

⁵ Når PAH'er optræder enkeltvis/alene ved 10°C til 25°C er de faste stoffer. I tjære optræder de imidlertid på væskeform ved disse temperaturer. Opløseligheden af stofferne på væskeform er betydeligt højere end af den faste form. Det er således vigtigt at anvende opløseligheden af væskeformen af PAH'erne - også betegnet underafkølet væske opløselighed - ved estimation af koncentrationer i en vandfase i kontakt med tjære.

⁶ NAPL (Non Aqueous Phase Liquid): Fri fase væske, ikke blandbar med vand.

relsesorden for alle PAH'erne i en simplificeret tjære, og at transfer-raten for naphthalen var uafhængig af molbrøken af naphthalen i tjæren.

I tabel 3.8 er angivet størrelsesordenen af de maksimale koncentrationer af PAH-forbindelser i grundvand ved opløsning fra tjære, som anslået på baggrund af målte og beregnede ligevægtskoncentrationer (Feenstra og Cherry 1990, Lee et al. 1992, Peters og Luthy 1993, Peters et al. 1996, Pyka 1999, Dyreborg og Arvin, 1994, King et al. 1994, Priddle og McQuarrie 1994, Mukherji et al. 1997, Woolgar og Jones, 1999).

Tabel 3.8

Anslåede maksimale PAH-koncentrationer i grundvand i ligevægt med tjære.

^A Opløselighed af underafkølet væske (25°C) = $S \times \text{Exp}(6,8 \times ((273 + Smp)/298) - 1)$, hvor S er opløselighed af fast stof ved 25°C og Smp er stoffets smeltepunkt.

Stofnavn	Opløselighed som fast stof (mg/l)	Opløselighed som underafkølet væske (mg/l) ^A	Maksimale PAH-konc. i grundvand i ligevægt med tjære (mg/l)
Naphthalen	31,0	111	10-30
1-methylnaphthalen	28,5	9,8	1-10
2-methylnaphthalen	25,4	32	1-10
Biphenyl	7,5	21	1-10
Acenaphthylene	3,93	18	0,1-3
Acenaphthen	3,42	17	0,1-3
Fluoren	1,98	16	0,1-2
Phenanthren	1,2	6,3	0,1-1
Anthracen	0,041	3,2	0,01-0,5
Fluoranthren	0,21	1,5	0,01-0,2
Pyren	0,14	2,8	0,01-0,2
Benzo(a)anthracen	0,014	0,30	0,001-0,01
Chrysen	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,38	0,0001-0,01
Benzo(j)fluoranthren	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,075	0,0001-0,001
Benzo(b)fluoranthren	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,039	0,0001-0,001
Benzo(k)fluoranthren	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,064	0,0001-0,001
Benzo(e)pyren	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,13	0,0001-0,001
Benzo(a)pyren	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,0001-0,001
Indeno(1,2,3,cd)pyren	$6,2 \cdot 10^{-2}$	1,4	0,0001-0,001
Benzo(g,h,i)perylene	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,082	<0,0001
Dibenzo(a,h)anthracen	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,13	<0,0001
Coronen	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,8	<0,0001

Opløselighed i forhold til kvalitetskriterier

For 2- og 3-ringede PAH'er er de forventede maksimal koncentrationer meget høje sammenholdt med kvalitetskriteriet⁷ for naphthalen på 1,0 µg/l, mens de for ≥4-ringede PAH'er er af samme størrelsesorden som kvalitetskriteriet på 0,2 µg/l.

Co-solvent effekt af opløste tjærekomponenter

I ligevægtsforsøg med tjære (som NAPL), grundvand og jord fandt Zemanek et al. (1997) imidlertid betydeligt højere koncentrationer af de tungere PAH'er (≥4-ringede), hvilket de tilskrev co-solvent⁸ effekt af opløste humus-stoffer og/eller andre tjærestoffer eller evt. emulsion af tjære i vandfasen. Tilsvarende fandt Furlong et al. (1997) koncentrationer af naphthalen, fluo-

⁷ Miljøstyrelsen (1998a). Oprydning på forurenede lokaliteter.

⁸ Co-solvent effekt: Opløste organiske stoffer i vandfasen – eksempelvis phenoler og BTEX'er fra tjære eller humusstoffer – kan øge opløseligheden af PAH'er i vandfasen (virke som opløsningsmidler).

ren og phenanthren i vandfasen umiddelbart under en oliefase som oversteg de forventede ligevægtskoncentrationer.

For syntetiske blandinger af 2- til 4-ringede PAH'er og toluen i ligevægt med vand fandt Weber et al. (1998) derimod lavere koncentrationer end de maksimale ligevægtskoncentrationer for de 3 og 4-ringede, hvorimod de 2-ringede PAH'er var i højere koncentrationer end de maksimale ligevægtskoncentrationer⁹. På grundlag af Weber et al. (1998) resultater ville forventes lavere koncentrationer af de tungere PAH'er i vandfasen end estimeret ved Raoult's lov. Det bør dog bemærkes at blandingerne ikke indeholdt nogle af de for tjære typiske polære forbindelser, som meget vel kan være af væsentlig betydning med hensyn til co-solvent effekt.

Ældning/forvitring

Ved ældning/forvitring af tjæren vil andelen af tungere PAH'er i tjærefasen stige, hvorfor koncentrationerne af disse i vandfasen umiddelbart forventes at stige (op til ca. faktor 2 á 3). Selve tjærefasen ændres (størkner/solidificerer) imidlertid også ved ældningen (Weber et al. 1998), hvilket kan betyde et betydeligt fald i opløselighed af de tungere PAH'er (fast stof opløseligheden er væsentlig lavere end væske opløseligheden af stofferne) og dermed i koncentrationerne i vandfasen.

Hot spot forurening

Ved undersøgelser af hot-spot forureninger på tjæreforurenedede grunde er koncentrationerne i grundvandet i hovedparten af prøverne fundet at være af ovennævnte størrelsesorden (tabel 3.8) eller lavere (Stuermer et al. 1982, Pereira og Rostad 1986, Turner og Göerlich 1990, Lotimer et al. 1992, Kiilerich og Arvin 1996, Johannesen et al. 1998). I enkelte tilfælde er konstateret højere koncentrationer af de tungere PAH'er - for de tungeste PAH'er i størrelsesorden svarende til underafkølet væske opløseligheden af stofferne (Mueller et al. 1991, Lotimer et al. 1992, Kiilerich og Arvin 1996). Det er muligt, at der i disse tilfælde har optrådt tjærefase eller jordpartikler med sorberede tjæreforbindelser i prøverne. Co-solvent effekt, kolloid sorberede stoffer eller biodetergent dannelse (produceret af mikroorganismer ved nedbrydning af kulbrinter) resulterende i øget opløselighed er også mulige forklaringer.

PAH koncentrationer i grundvand

Ved tjæreforurenedede grunde ses ofte høje koncentrationer af PAH'er i grundvandet. I et sammenlignende studie af 44 tjæreforurenedede lokaliteter i Danmark refererer Kiilerich og Arvin (1996) eksempelvis koncentrationsniveauer for naphthalen på 11.000 - 19.000 µg/l og for benz(a)pyren på 140 - 280 µg/l i grundvandet i kildeområderne. I 10 til 50 m afstand fra kildeområderne var koncentrationerne i grundvandet betydeligt lavere, eksempelvis var naphthalen og benz(a)pyren koncentrationerne i 90% af prøverne lavere end 630 µg/l hhv. 5 µg/l. I afstand større end 50 m fra kilderne var koncentrationerne i ca. halvdelen af prøverne under detektionsgrænserne.

Kolloid transport

De stærkt hydrofobe PAH'er sorberes stærkt til organisk materiale i geologiske aflejringer. Selv i aquifermaterialer med meget lave indhold af organisk materiale kan forventes en betydelig tilbageholdelse af de tungere PAH'er. Disse stoffer træffes imidlertid overraskende ofte (> 1 µg/l for enkeltkomponenter (pyren, chrysen, benzo(a)pyren) > 50 m nedstrøms i 90% fraktil (ca. 5% af prøverne)) i grundvandet nedstrøms forurenedede lokaliteter (Kiilerich og Arvin 1996). Villholth (1999) fandt, at en betydelig del af de tungeste PAH'er i grundvandet nedstrøms en tjæreforurenet grund var associeret med kolloider. Kolloid transport synes således at være af betydning.

⁹ Aktivitetskoefficienter er lavere end 1 for 4-ringede og lidt lavere end 1 for 3-ringede PAH'er, hvorimod 2-ringede PAH'er havde aktivitetskoefficienter omkring 1.

3.4 Opsummering

Hot-spot forureninger og diffuse forureninger

På baggrund af erfaringer fra et stort antal gennemførte undersøgelser kan det konstateres, at kilder til kraftige (hot-spot) PAH-forureninger typisk er tjæreforureninger. Dette gælder f.eks. på de tidligere gasværksgrunde, forurenede grunde ved tjære/asfaltfabrikker og tjærepladser. Derudover findes der en række kilder, som har forårsaget PAH-forurening af mere diffus karakter, såsom trafik, forbrændingsanlæg m.v.

Koncentrationer af PAH'er ved diffuse forureninger ligger typisk af størrelsesorden 10 - 20 mg/kgTS, hvorimod det ved hot-spot PAH-forureninger ikke er usædvanligt at finde PAH-indhold af størrelsesorden 1.000 - 10.000 mg/kgTS.

Karakteristiske fysisk-kemiske egenskaber

PAH'er er karakteriseret ved at være stoffer med lavt damptryk, lav vandopløselighed samt udprægede hydrofobe egenskaber. Disse karakteristika har afgørende betydning for fordelingen af PAH'er i de forskellige faser i jordmiljøet og dermed også for nedbrydningen af PAH'erne i jord og grundvand.

Fasefordeling

Traditionelle fasefordelingsberegninger på almindelige jordtyper viser, at PAH'erne langt overvejende (> 99 %) vil findes bundet til fraktioner af organisk materiale i jorden. Typisk vil mere kraftige PAH-forureninger findes ved samtidig tilstedeværelse af fri fase forureninger som tjære (herunder store/små tjæreklumper), men også forureninger af mere diffus karakter kan være knyttet til "fri fase" forureninger som sodpartikler. Ved tilstedeværelse af sådanne fri fase forureninger, som udgør en delfraktion af det organiske materiale i jorden, vil hovedparten PAH'erne findes bundet til disse. I tilfælde, hvor der ikke findes fri fase forurening, findes hovedparten af PAH'erne bundet til jordens naturlige indhold organiske materiale.

Grundvand

Tjære indeholdende PAH'er kan på grund af sine fysisk/kemiske egenskaber komme i direkte kontakt med grundvandet, hvorved der kan opløses PAH'er i grundvandet. Maksimal koncentrationer i ligevægt med tjære kan estimeres ved hjælp af Raoult's lov. Højere koncentrationer kan som følge af co-solvent effekt, biodetergent dannelse og/eller kolloidsorberede PAH'er muligvis forekomme. Selve tjærefasen ændres (størkner/solidificerer) imidlertid også ved ældningen, hvilket kan bevirke et betydeligt fald i opløselighed af de tungere PAH'er og dermed i koncentrationerne i vandfasen. Ændringer i tjærens sammensætning og karakter med tiden, kan således resultere i såvel faldende som stigende PAH-koncentrationer i vandfasen.

Ved en sammenligning af undersøgelser fra 44 tjæreforurenede lokaliteter ses i grundvandet koncentrationer af naphthalen på 11.000 - 19.000 µg/l og benz(a)pyren på 140 - 280 µg/l i grundvandet i kildeområderne. I 10 til 50 m afstand fra kildeområderne var koncentrationerne i grundvandet betydeligt lavere, eksempelvis er naphthalen og benz(a)pyren koncentrationerne i 90% af prøverne lavere end 630 µg/l hhv. 5 µg/l. Ved en afstand større end 50 m fra kilderne var koncentrationerne i ca. halvdelen af prøverne under detektionsgrænserne.

4 Biologisk nedbrydelighed

I dette indledende kapitel om nedbrydningen af PAH'er søges det ved gennemgang af en række laboratoriebaserede undersøgelser klarlagt:

- Hvorvidt PAH'er nedbrydes?
- Hvad påvirker nedbrydningen?
- Hvilke nedbrydningsprodukter dannes?

Dette kan mere detaljeret listes som:

- Nedbrydningshastighed,
- Nedbrydningssekvenser,
- Betydning af PAH-koncentrationer,
- Betydning af iltkoncentrationer,
- Betydning af næringsstoffer etc.,
- Hvilke mikroorganismer kan nedbryde PAH'er,
- Inhibering af nedbrydning,
- Dannelse af nedbrydningsprodukter,
- Nedbrydningsveje.

Ved at klarlægge de ovenstående forhold ud fra observationer fra laboratorieforsøg kan der tilvejebringes informationer om forhold, der er væsentlige for nedbrydning af PAH'er i jord og grundvand.

4.1 Introduktion

I dette kapitel beskrives erfaringer med nedbrydning af PAH'er ud fra nedbrydningsforsøg i laboratorier, hvor forsøgsbetingelserne afviger i større eller mindre grad fra in situ forhold. Fordelen ved at undersøge nedbrydning af PAH'er ved laboratorieforsøg fremfor at udføre f.eks. feltundersøgelser på forurenede lokaliteter er, at betydningen af forskellige mekanismer (se førnævnte) kan klarlægges. Ved observationer af nedbrydning i jord og grundvand i felten vanskeliggøres beskrivelsen af bl.a. den heterogene fordeling af forureningskomponenter i jord og grundvand.

Laboratorieforsøg

Kendetegnende for betingelserne for laboratorieforsøgene er et eller flere af nedenstående forhold:

- Der er anvendt vand eller vand-/jordblandinger, som er fremstillet i laboratoriet eller udtaget fra felten.
- Jord og vand er ikke udtaget uforstyrret fra felten.
- Der anvendes frisk PAH tilsætning.
- Forsøgstemperatur (typisk 20 - 25°C) afviger betydeligt fra de naturlige betingelser i dansk jord og grundvand (typisk 10°C).
- Der er tilsat adapterede (kunstigt opformerede) mikroorganismer (dog typisk isoleret bakterie fra en PAH-forurenede grund).
- Redoxforhold påvirkes ved f.eks. tilsætning af elektronacceptorer (nitrat etc.).
- Næringsforhold påvirkes (forskellige koncentrationer af næringsalte afprøves).
- Omrøring i forsøgsbeholder (øger evt. biotilgængelighed af PAH'er).

”Effektive nedbrydere”

Formålet med udførelse af de mange forsøg med bl.a. isolerede mikroorganismer er oftest at få tilvejebragt viden, som kan bruges ved optimering af oprensningsmetoder, som f.eks. milekompostering med tilsætning af ”effektive nedbrydere”.

Mikroorganismer

Siden 1940'erne har det været kendt at mikroorganismer kan nedbryde PAH'er (Cerniglia, 1984 refereret i Jensen, 1996). Ved en lang række undersøgelser af mikroorganismer fra PAH-forurenet jord og grundvand er det klarlagt, at der findes et omfattende antal bakterier, svampe og cyanobakterier/alger, der kan nedbryde PAH'er (Jørgensen & Jacobsen, 1997, Glaser et al., 1999, Mueller et al., 1996, Bouchez et al., 1996, Ashok & Sereena, 1995, Shuttleworth & Cerniglia, 1995, Karlson & Willumsen, 1997, Aitken et al., 1998, Frederiksen, 1998, Ghiorse et al., 1995).

Metabolisme vs. co-metabolisme

PAH'er bliver mikrobielt nedbrudt ved to forskellige mekanismer, enten hvor det enkelte stof kan udnyttes som eneste kulstof- og energikilde, eller ved co-metabolisme, hvor stoffet ikke indgår som energi eller kulstofkilde, men hvor nedbrydningen er katalyseret af enzymer dannet ved omsætning af et primært substrat. Generelt nedbrydes de lettere PAH'er (2- og 3-ringede) fuldstændigt i mange forskellige miljøer og af mange forskellige mikroorganismer, hvorimod de tungere PAH'er typisk nedbrydes ved co-metabolisme (Jensen, 1996). Som et eksempel på dette forhold er der ved forsøg udført af Beckles et al. (1998) undersøgt for effekten af nedbrydning af fluoranthen alene og i blanding med naphthalen og acenaphthen. Der blev ikke observeret nedbrydning af fluoranthen alene, men ved tilsætning af naphthalen påbegyndtes nedbrydningen. Tilsætning af acenaphthen havde ikke en effekt på fluoranthen nedbrydning. Fluoranthen nedbrydningen ophørte, da alt naphthalen var nedbrudt. Denne mekanisme viser, at fluoranthen i dette tilfælde nedbrydes ved co-metabolisme sammen med naphthalen.

Bilag A

I bilag A er der givet en generel beskrivelse af væsentlige mekanismer ved biologisk nedbrydning af miljøfremmede stoffer. Bilaget er i væsentlig grad et udtræk fra Miljøprojekt nr. 408 ”Naturlig nedbrydning af miljøfremmede stoffer i jord og grundvand” (Kjærsgaard et al., 1998).

4.2 Nedbrydningshastighed

I dette afsnit beskrives hastigheden, hvormed PAH'er kan nedbrydes ud fra data indhentet ved laboratorieskala forsøg. Forsøgsbetingelser varierer, hvilket delvist kan forklare observationen af forskellige nedbrydningshastigheder, se tabel 4.1. Det ses af tabellen, at der er demonstreret nedbrydning af stort set alle de undersøgte PAH'er under både aerobe og anaerobe forhold. Det største antal referencer beskriver aerobe forsøg (19 stk.), mens der er 5 referencer, som beskriver anaerobe forsøg. Det bemærkes, at der tillige er en lang række artikler, hvor forsøgsresultaterne ikke kan tilpasses den i tabellen anvendte enhed for nedbrydningshastighed. Anderson & Lovley (1999) er den eneste reference, hvor der beskrives nedbrydning af PAH'er (kun naphthalen) under jernreducerede forhold, hvilket beskrives nærmere i afsnit 5.2.

Nedbrydningen af PAH'er afhænger af såvel struktur af de enkelte PAH'er, som af en række eksterne faktorer. Dette belyses nærmere i det følgende.

Tabel 4.1

Nedbrydningsrater af PAH'er ved laboratorieforsøg.

I tabellen er anført nummer på reference. Henvisning til referencer ses af tabel 4.2.

Stofnavn ^G	Aerob omsætning		Anaerob omsætning			
	Halveringstid*	Referencer	Nitratreducerende	Sulfatreducerende	Methanogen	NSM ^H
Naphthalen	+	1,3,6,10 ^D ,27	++ 5 ^B	++ 9 ^C		+++ 15 ^E
	++	5,21,26		+++ 5 ^B , 9 ^C		
1-methylnaphthalen	+	1,3,10 ^D ,27				
	++	26				
2-methylnaphthalen	+	3,10 ^D				++ 15 ^E
	++	26				
Biphenyl	+	10 ^D	++ 5 ^B	+++ 5 ^B		
	++	3,5				
Acenaphthylen	+	10 ^D				
Acenaphthen	+	6,10 ^D	+++ 14 ^I			++ 15 ^E
Fluoren	+	3,10 ^D	+++ 14 ^I		++ 18 ^C	++ 15 ^E
	++	1,8,17				
Phenanthren	+	3,4 ^A ,7,20	++ 5 ^B	++ 9 ^C	++ 18 ^C	++ 15 ^E
	++	1,2,5,7,8,10 ^D ,11,17,21,23,24,26,27	++ 14 ^I	+++ 5 ^B , 9 ^C		
Anthracen	+	3,10 ^D	+++ 14 ^I		++ 18 ^C	+++ 15 ^E
	++	21,24,26				
	+++	1,11,27				
Fluoranthen	+	4 ^A	+++ 14 ^I		++ 18 ^C	+++ 15 ^E
	++	2,3,6,8				
	+++	13,17,19,21,24				
	++++	27				
Pyren	+	10 ^D ,13,22 ^F	+++ 14 ^I		++ 18 ^C	+++ 15 ^E
	++	2,3,4 ^A ,8,17,25				
	+++	19,21,24,26,27				
	++++	25				
Benzo(a)anthracen	+	22 ^F	++++ 14 ^I			+++ 15 ^E
	++	4 ^A ,8,10 ^D				
	+++	13,17,19,27				
Chrysen	++	4 ^A ,10 ^D ,22 ^F	++++ 14 ^I			+++ 15 ^E
	+++	16,19				
	++++	27				
Benzo(b)fluoranthen	++	10 ^D				++++ 15 ^E
	+++	16,22 ^F ,26,27				
Benzo(k)fluoranthen	+++	16,26				+++ 15 ^E
Benzo(a)pyren	++	10 ^D ,13,22 ^F	ND 14 ^I			++++ 15 ^E
	+++	8,16,17,19,26,27				
	++++	4 ^A				
Indeno(1,2,3,cd)pyren	+++	27				++++ 15 ^E
Benzo(g,h,i)perylene						+++ 15 ^E
Dibenzo(a,h)anthracen	+++	8,17,22 ^F				
	++++	27				
Coronen	+++	8				

*Halveringstider: + <3 dag ++ 3-30 dage +++ 30-300 dage ++++ >300 dage ND (No Degradation)

- A Relativ fordeling i nedbrydningshastighed (der er anvendt anden enhed i ref.)
 B Halveringstid estimeret ud fra nedbrydningsrater fra en fiktiv forurening på 100 ppm PAH.
 C Vurderet ud fra tid for 100% nedbrydning. Ingen nedbrydning observeret i kontrolforsøg (autoklaveret+NaN₃).
 D Vurderet ud fra en anført procentvis nedbrydning over 120 timer.
 E >70 % PAH nedbrudt på 50 dage sat lig halveringstid <30 dage, og ved <20 % PAH nedbrudt sat lig > 300 dage.
 F Vurderet ud fra nedbrydning efter 48 timer.
 G Der er ikke refereret nedbrydning af Benzo(j)fluoranthen og Benzo(e)pyren.
 H NSM = Nitrat-, Sulfatreducerende og Methanogene forhold.
 I Nedbrydning bestemt mod autoklaveret kontrol efter 16 uger.

Tabel 4.2

Referenceliste for tabel 4.1.

Reference nummer	Henvisning	Reference nummer	Henvisning
1	Ghoshal et al. (1999)	15	Johnson & Ghosh (1998)
2	Churchill et al. (1999)	16	Pritchard (1995)
3	Geiselbrecht et al. (1998)	17	Juhasz et al. (1997b)
4	Chen & Aitken (1999)	18	Rockne et al. (1998)
5	Rockne & Strand (1998)	19	Wischmann & Steinhart (1997)
6	Beckles et al. (1998)	20	Jørgensen et al. (1996)
7	Budzinski et al. (1998)	21	Kaestner & Mahro (1996)
8	Juhasz et al. (1997a)	22	Ye et al. (1995)
9	Zhang & Young (1997)	23	Bidaud & Tran-Minh (1998)
10	Lantz et al. (1997)	24	Richnow et al. (1995)
11	Richnow et al. (1996)	25	Klinge et al. (1999)
12	Trzesicka-Mlynarz & Ward (1996)	26	Madsen et al. (1997)
13	Schneider et al. (1996)	27	Park et al. (1990)
14	MacRae & Hall (1998)		

4.2.1 Betydning af PAH'ers egenskaber

Sekvens i nedbrydnings-hastighed

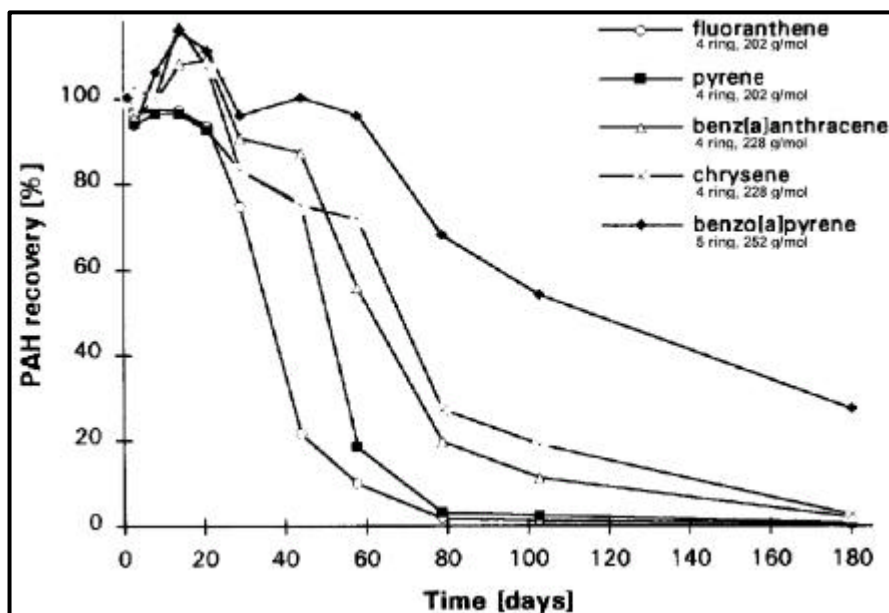
Af tabel 4.1. ses, at der er en rækkefølge i nedbrydningshastigheden, hvor de refererede forsøg generelt beskriver en aftagende nedbrydningshastighed ved stigende molekylvægt af PAH'erne (stofferne er tabelleret efter stigende molekylvægt). Denne tendens fremgår tydeligere, når forsøgene iagttages enkeltvis.

Som eksempel på en rækkefølge i nedbrydningshastigheden for den tungere ende af PAH'erne under aerobe forhold ser Wischmann & Steinhart (1997) en tilsvarende aftagende hastighed ved stigende molekylvægt. Dette er illustreret ved figur 4.1. (i figuren er anført antal ringe og molekylvægt).

Figur 4.1

Nedbrydning af PAH'er over tid (Wischmann & Steinhart, 1997).

Bemærk, at der på figuren er anført antal ringe og molekylvægt for PAH'erne.




Betydning af substituentter

Der er generelt en langsommere nedbrydningshastighed for alkyksubstituerede PAH'er i forhold til de usubstituerede. Dette er undersøgt ved en række forsøg med alkyksubstituerede naphthalener og phenanthrener under aerobe og anaerobe forhold (Budzinski et al., 1998, Madsen & Kristensen, 1997, Rockne & Strand, 1998, Chaudhry, 1994).

Hastigheden er som nævnt afhængig af molekylvægten/antallet af ringe og substitueringen af PAH'erne. Af tabel 4.3 ses, at der er observeret en aftagende nedbrydningshastighed med stigende antal ringe/molekylvægt, samt stigende grad af substituering. Dette er opsummeret af Chaudhry (1994) udfra erfaringer med nedbrydningsforsøg med PAH'er i sedimenter fra kystnære områder.

Tabel 4.3
Nedbrydningshastighed af PAH'er (Chaudhry, 1994).

Stofnavn	Antal Ringe	M _w (g/mol)	Nedbrydningshastighed
Naphthalen	2	128	
1-methylnaphthalen	2	142	
2-methylnaphthalen	2	142	
C ₂ -naphthalener	2	156	
Phenanthren	3	178	
C ₃ -naphthalener, 1-methylphenanthren	2,3	170-192	
Fluoren	3	166	
C ₂ -Phenanthrener	3	206	
Anthracen	3	178	
Benzo(a)anthracen, Fluoranthen, Chrysen	4	202-228	
Pyren	4	202	
Benzopyrener, Benzofluoranthener, Perylen	5	252-276	
Benzo(g,h,i)perylene	6	276	

Effekt af molekylestruktur

Betydningen af forskellige egenskaber ved PAH'er for nedbrydning i jord er undersøgt af Kordybach (1998). Ved undersøgelserne er anvendt 10 forskellige jordtyper med forskelligt organisk indhold og pH-værdi. Jorden blev tilsat fluoren, anthracen, pyren og chrysen, hvorefter nedbrydningen af stofferne blev fulgt over 180 dage. Resultaterne fra forsøgene blev statistisk behandlet, hvorved sammenhænge mellem nedbrydningsrater og PAH'ernes egenskaber menes at kunne beskrives. Det blev fundet, at betydningen af egenskaber for PAH'ers persistens aftager i følgende rækkefølge:

$$MSA \text{ (Molekyle overfladeareal)} > \log K_{OW} \gg K_H \text{ (Henry's konstant)}$$

Ovenstående kan alternativt udtrykkes som:

$$\text{Molekyle overfladeareal} > \text{Hydrofobicitet} \gg \text{Flygtighed/Opløselighed}$$

Erfaringerne fra Kordybach (1998) underbygger det tidligere omtalte, at nedbrydningen af PAH'er er stærkt afhængig af molekyle størrelsen, samt bindingen til kulstof i jorden.

4.2.2 Betydning af eksterne faktorer

Nedbrydning i vandfasen

Ved nedbrydningsforsøg med benzo(a)pyren og dibenzo(a,h)anthracen konkluderer Juhasz et al. (1997b), at der er 10-17 gange større nedbrydning i vandfasen end i jordfasen. Forsøget viser, at PAH'ernes tilgængelighed til vandfasen kan være årsagen til deres meget begrænsede nedbrydning under naturlige forhold. Ved forsøget anvendtes en bakteriekultur, som er isoleret fra gasværksjord. Bakteriekulturen er herefter opvokset på pyren. Nedbrydningsforsøgene er udført i forsøgskolber ved 30°C, hvor der er tilført bakteriekultur sammen med sterilt jord og tilsatte PAH'ere.

Vandindhold

Jordens vandindhold har betydning for nedbrydningen af PAH'er. Ved forsøg med jord, som havde et totalvandindhold på under 5% blev der set en meget lille nedbrydning af PAH'er over en forsøgsperiode på flere år, hvorimod nedbrydningspotentialet øgedes betydeligt efter at totalvand-

indholdet i den samme jord blev hævet til 18 % (Haeseler et al., 1999). Til sammenligning skal det anføres, at markkapaciteten er 15-35 % afhængig af jordtypen (Miljøstyrelsen, 1998a).

Betydning af PAH-koncentrationer

Der kræves en vis mængde (eller koncentration) PAH tilgængelig for mikroorganismene, førend nedbrydningen bliver væsentlig. Ved forsøg har Johnson & Ghosh (1998) observeret en relativ lille nedbrydning af naphthalen ved en lav koncentration på ca. 0,5 mg/kg. Den laveste koncentration, hvor der observeres nedbrydning, benævnes ofte tærskelværdien.

Generelt ses der ved nedbrydningsforsøg en stigende nedbrydningsrate ved stigende koncentrationer af PAH'er (Chaudhry, 1994).

Der findes dog en maksimal koncentration af PAH'er, hvor nedbrydningen af PAH'er inhiberes grundet stoffernes toksicitet overfor mikroorganismene (Lantz et al., 1997). Lantz et al. (1997) så ved nedbrydningsforsøg, at tilsætning af rene PAH'er medførte en meget større inhibering end ved tilsætning af ældet tjære.

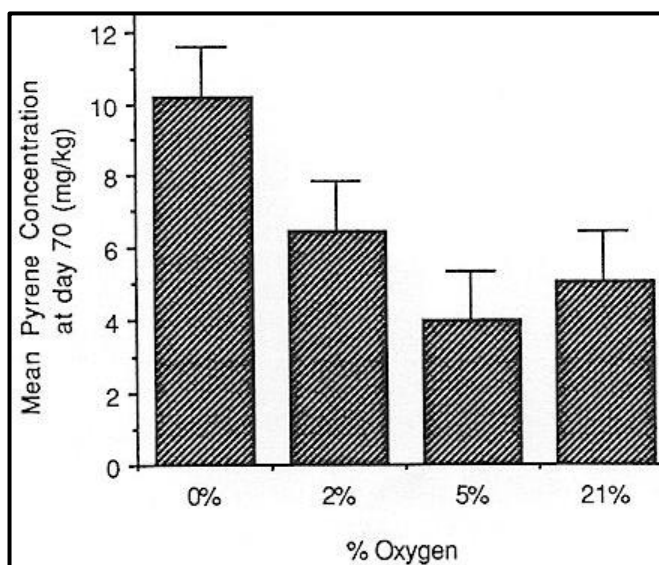
Redoxforhold

Det fremgår af de foreliggende referencer, at den aerobe nedbrydning generelt forløber hurtigere end den anaerobe nedbrydning jf. tabel 4.1. Dette er i øvrigt i overensstemmelse med, hvad der typisk observeres for miljøfremmede stoffer (Kjærgaard et al., 1998). Af tabellen fremgår det videre, at der er fundet referencer, som beskriver nedbrydningen under alle redoxbetingelser på nær under jern-/manganreducerende forhold. Der er i enkelte tilfælde observeret nedbrydning under jernreducerende forhold, hvilket er beskrevet i afsnittet om nedbrydning i grundvand (5.2).

Iltkoncentrationer

Der ses jf. figur 4.2 en sammenhæng mellem iltkoncentrationen og nedbrydningen af pyren i jord. Hurst et al. (1996) har udført en række laboratorieforsøg med PAH-forurenet jord fra et jordrensningsfirma. Jorden er dels forurenet med PAH'er samt yderligere tilsat 11,5 mg ¹⁴C-pyren pr. kg jord. Ved målinger af omsætningen af ¹⁴C-pyren ses der ved en iltkoncentration på 0% en nedbrydning på 13 % over 70 dage. Ved iltkoncentrationer fra 2% og op efter blev der nedbrudt ca. 50% på 70 dage. Tilsvarende sammenhæng ses ved nedbrydningen af den pyren, som jorden i forvejen var forurenet med.

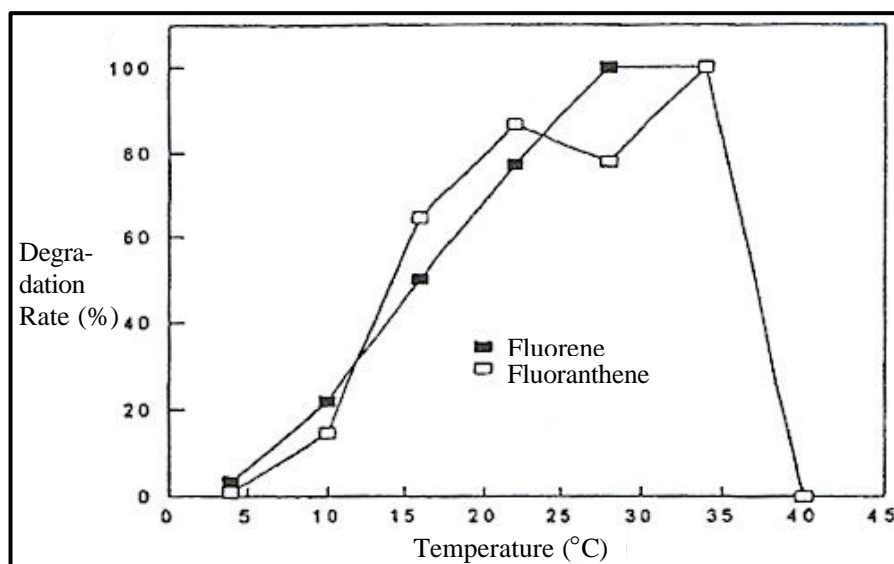
Figur 4.2
Restforurening af pyren afhængig af iltkoncentrationen (Hurst et al., 1996).



Temperatur

Nedbrydningshastigheden for PAH'er stiger med stigende temperatur op til en vis grænse (Kohring et al., 1995, Chaudhry, 1994). Dette forhold er illustreret ved figur 4.3., hvor der ses et tydeligt optimum for nedbrydning omkring 30-35°C. Resultaterne stammer fra forsøg med en *Pseudomonas* stamme, som er isoleret fra PAH-forurenet jord, hvor nedbrydningen af fluoren og fluoranthen er undersøgt ved forskellige temperature (Kohring et al., 1995). Tilsvarende er der fundet betydeligt øgede nedbrydningsrater (op til 4 gange) af naphthalen, phenanthren og anthracen ved stigning i temperatur fra 10 til 30°C (Chaudhry, 1994).

Figur 4.3
Nedbrydning af PAH'er i afhængig af temperatur (Kohring et al., 1995).



Laboratorieforsøg er oftest udført ved stuetemperatur (20-25°C), hvilket jf. figur 4.3 giver betydelig større nedbrydningsrater end ved temperaturer, som forventes i ikke overfladenær jord og grundvand (ca. 10°C).

Sammenhængen mellem temperaturen og nedbrydningshastigheden kan forklares ved, at der ved stigende temperatur er en øget mikrobiel aktivitet.

Mineraler og cyanid

Ved forsøg af Clesceri et al. (1996) er effekten af mineraler og cyanid på nedbrydningen af PAH'er undersøgt ved to forsøg, hvor følgende effekter blev observeret:

1. Særligt for naphthalen sås en større omsætning ved tilstedeværelse af supplerende mineraler. Dette blev undersøgt ved nedbrydningsforsøg med jord fra et gasværk, hvor der blev tilsat regnvand med og uden tilførelse af ekstra mineraler.
2. Pga. cyanids toksicitet overfor mikroorganismene, ses en hæmning af nedbrydningen af phenanthren ved cyanidkoncentrationer over 5 mg/l. Dette blev undersøgt ved forsøg med tilsat phenanthren og tilsat cyanid i forskellige koncentrationer.

Næringsstoffer

Der er lidt forskellige erfaringer med tilførelse af næringsstoffer til nedbrydningsforsøg:

1. Der ses jf. Chaudhry (1994) ikke en entydig effekt ved tilsætning af nitrogen- og phosphorsalte til nedbrydningsforsøg med mikroorganismer fra forskellige sedimenter. Effekten af næringsalte ser ud til at have varierende betydning fra den ene lokalitet til den anden.
2. Der er set en tydelig effekt ved tilsætning af N- og P-salte ved nedbrydningsforsøg udført af Tabak et al. (1998a).
 - Tabak et al. (1998a) udførte mikrokosmosforsøg med jord fra et nedlagt gasværk, hvor der blev testet for effekten ved tilsætning af

en næringsstofblanding med bl.a. nitrogen- og phosphorsalte. For naphthalen og særligt 2-methylnaphthalen sås en tydelig effekt af tilsætningen af næringsssalte. For 2-methylnaphthalen øges nedbrydningshastigheden med 40-50% ved tilsætning af næringsssalte. For de tungere PAH'er sås ikke en tilsvarende effekt ved tilsætning af næringsssalte.

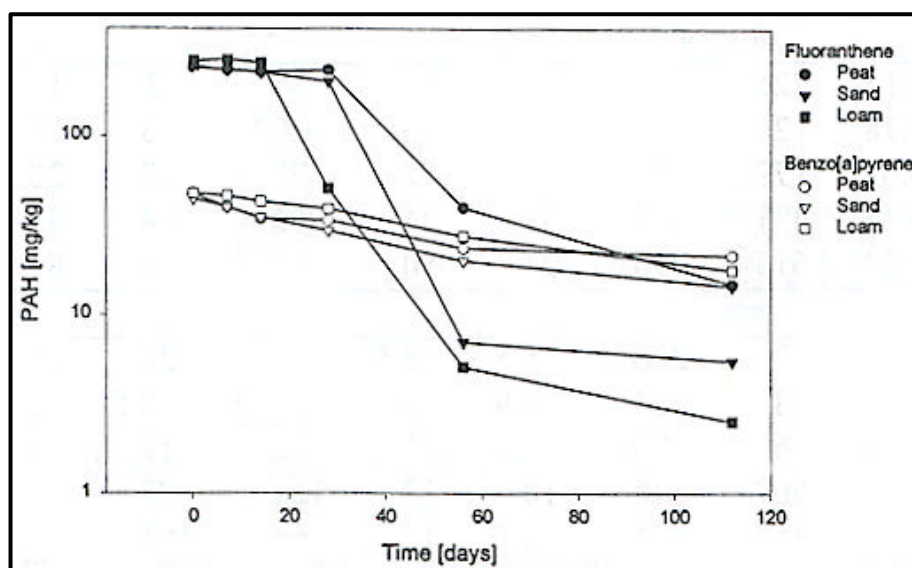
Organisk indhold

Nedbrydningen af PAH'er er afhængig af jordens indhold af organisk materiale, idet stigende mængde organisk materiale giver stigende sorption af PAH'erne til jorden og dermed en mindre biotilgængelig mængde PAH. Denne sammenhæng er belyst ved forsøg med tre typer jord, hvor der blev tilsat fluoranthen og benzo(a)pyren. Jf. figur 4.4 er den aerobe nedbrydning af fluoranthen over 112 dage fundet omvendt afhængig af jordens indhold af organiske materiale, idet omsætningen er mindst i tørvejorden, hvor det organiske indhold er størst. En tilsvarende sammenhæng ses ikke i forsøgsperioden for benzo(a)pyren, som i øvrigt omsættes minimalt (Zweerts et al., 1999).

Figur 4.4

Nedbrydning af PAH'er i to jordtyper med forskelligt organisk indhold (Zweerts et al., 1999).

Peat=tørvej og Loam=Lermuld.



Inhibering fra N-heterocykliske aromater

Lantz et al. (1997) har undersøgt betydningen af toksicitet/inhiberingen af forskellige tjære fraktioner overfor nedbrydningen af PAH'er. Tjære fraktionerne er groft separerede ved ekstraktioner ved forskellig pH. Fraktioner er ekstraheret ved følgende pH-forhold (nogle NSO-forbindelser er neutrale og ekstraheres ved neutrale pH forhold):

- Surt (overvejende phenoler),
- Basisk (overvejende N-heterocykliske aromater),
- Neutralt (overvejende PAH'er).

De enkelte tjærefraktioner blev tilsat i et nedbrydningsforsøg, hvor påvirkning af nedbrydningen af radioaktivt mærket fluoranthen blev undersøgt. Den observerede rækkefølge af toksicitet/inhibering af fraktionerne var:

Basisk > Sur > Neutral.

Ved forsøget blev observeret en reduktion i nedbrydeligheden (<10% mineralisering) ved koncentrationer større end:

- 10-14 mg/l heterocykliske aromater,
- 70-150 mg/l phenoler,
- 264 mg/l PAH'er (Dvs. højere end maksimale målte koncentrationer i grundvand)

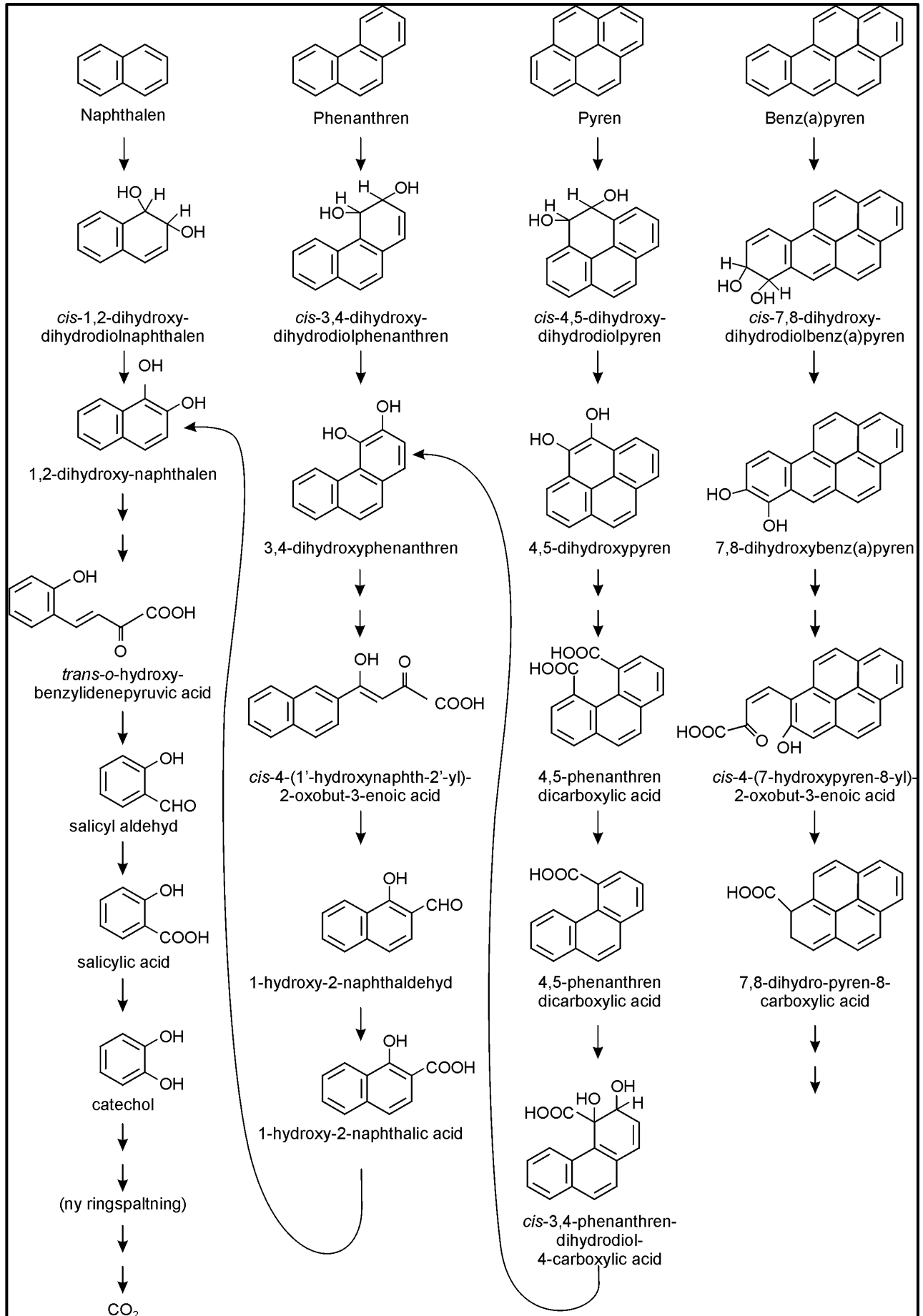
<i>Dannelse af miceller</i>	Opløsning og dermed mobilisering af PAH'er kan øges ved tilstedeværelse af overfladeaktive stoffer (detergenter). Detergenternes kemiske struktur forårsager en opkoncentrering af detergenterne på overgange mellem f.eks. vandfase og fri fase forurening. Denne resulterer efterfølgende i dannelse af miceller bestående af hydrofobt stof (f.eks. PAH) omgivet af detergent molekyl. Micelledannelsen sikrer herefter, at PAH holdes opløst i vandfasen. Disse egenskaber muliggør anvendelse af detergenter ved oprensning af PAH-forurenede jord (Carlsen et al., 1997).
<i>Dannelse af PAH-nedbrydende enzymer</i>	Hvide forrådnelse svampe (White Rot fungi) er kendt for deres dannelse af ekstracellulære enzymer, som under de rette betingelser hurtigt kan nedbryde bl.a. PAH'er. Svampene undersøges primært for deres anvendelighed i forbindelse med oprensningsmetoder som milekompostering etc. (Kotterman et al., 1999, Bogan & Lamar, 1999, Rodríguez et al., 1999). Ved forsøg hos en jordrenser kunne man dog ikke eftervise en effekt af tilsætning af hvide forrådnelse svampe ved milekompostering (Frederiksen, 1998).
<i>Regnorme øger nedbrydning</i>	Der er påvist en mindre effekt af tilstedeværelsen af regnorme på nedbrydning af fluoranthen og phenanthren i jord. Ved undersøgelserne blev det ikke klarlagt om det var beluftningen af jorden eller regnormenes optag af PAH, som gav en fjernelse af PAH'er fra jorden (Ma et al., 1995).

4.3 Nedbrydningsveje

<i>Aerob bakteriel nedbrydning</i>	Under aerobe forhold nedbrydes PAH'er typisk bakterielt (mikrobiologisk) ved oxidation af en af aromat-ringene via den korresponderende dihydrodiol til catecholen, hvorefter ringen spaltes i ortho- eller meta-stillingen til de korresponderende carboxylsyrer eller aldehyder. Efter evt. fraspaltning af alifatisk carboxylsyre oxideres den næste aromat-ring etc. (Mueller et al. 1996, Rehmann et al. 1998, Schneider et al. 1996, Suzdorf et al. 1994).
<i>Nedbrydningsveje</i>	Nedbrydningen af PAH'er er eksemplificeret ved nedbrydningsveje for naphthalen, phenanthren, pyren og benz(a)pyren i figur 4.5. Mere detaljerede nedbrydningsveje for phenanthren og fluoren er anført i bilag B, hvor der er vist udtræk fra Minnesota Universitets database for nedbrydningsveje (Minnesota University, 1999). Det fremgår af bilag B, at der findes en række forskellige nedbrydningsveje afhængigt af om PAH'erne nedbrydes af bakterier eller svampe.

Figur 4.5

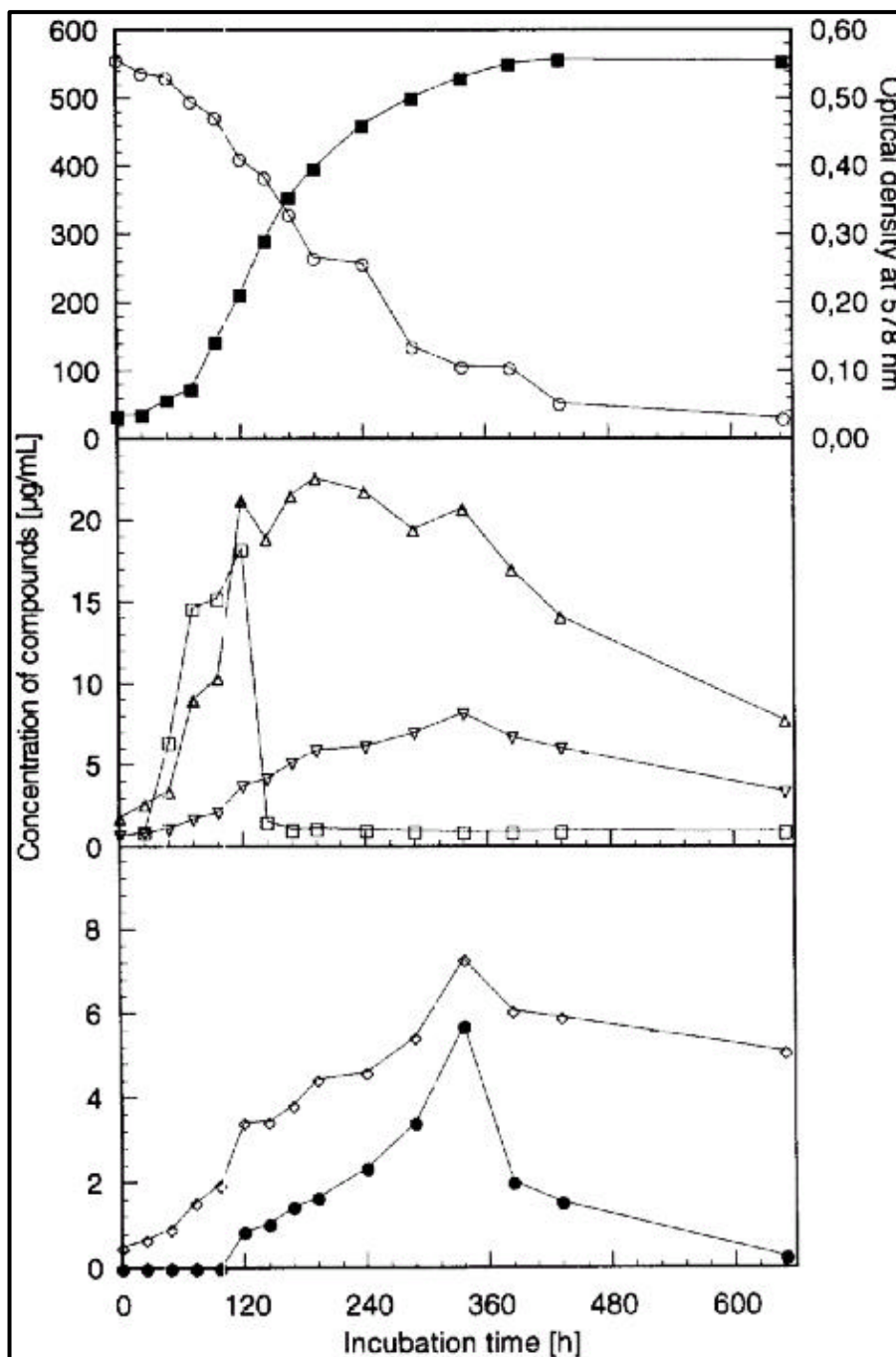
Bakterielle nedbrydningsveje for naphthalen (Minnesota University, 1999), phenanthren (Suzdorf et al. 1994), pyren (Rehmann et al. 1998) og benzo(a)pyren (Schneider et al. 1996) under aerobe forhold.



Rehmann et al. (1998) fandt at de fleste pyren-metabolitter nåede deres maksimumkoncentration når bakteriekulturen gik ind i den stationære væksthase og derefter løbende aftog i koncentration. Dette blev af forfatterne tolket som tegn på at der ikke dannedes nogen svært nedbrydelige ("dead-end") nedbrydningsprodukter. Dette er eksemplificeret ved nedbrydning af pyren og dannelse samt nedbrydning af metabolitter heraf i figur 4.6 (Rehmann et al., 1998).

Figur 4.6
Pyren nedbrydning samt metabolitdannelse og nedbrydning (Rehmann et al., 1998).

- ! optisk densitet (mål for biomasse),
- ? pyrene,
- ? cis-4,5-pyrene dihydrodiol,
- D 4,5-phenanthrene dicarboxylacid,
- Ñ uidentificeret metabolit,
- ? phthalic acid,
- ? protocatechuic acid.



Svampe

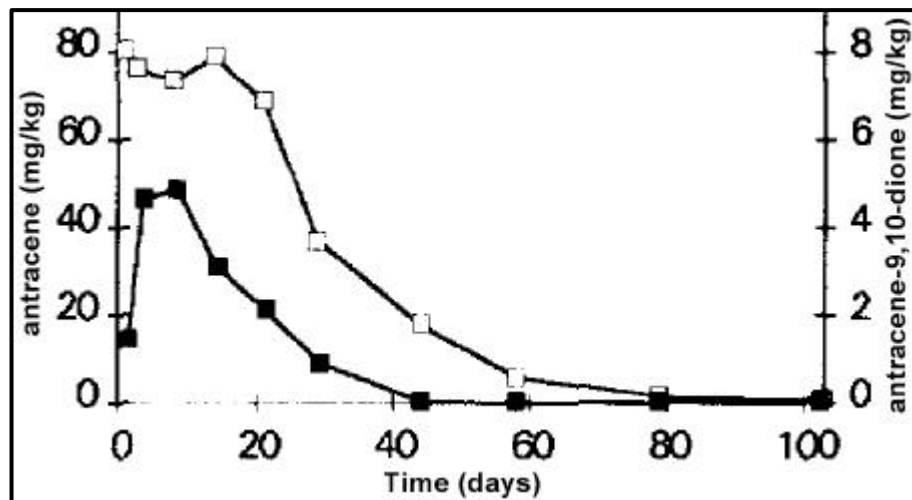
I jord kan svampe også medvirke til mikrobiologisk nedbrydning af PAH'er under aerobe forhold. Svampe nedbryder typisk PAH'erne via aren-oxider til phenoler eller trans-dihydrodioler ved oxidation af en aromatrings (Mueller et al., 1996).

I modsætning til bakterier, kan kun få svampe spalte aromatringer og mineralisere PAH'er. White Rot fungi (svampe som medvirker til forrådnelse af træ) oxiderer typisk en eller flere aromatringer i PAH'er til quinoner, som i nogle tilfælde efterfølges af ring-spaltning (Mueller et al., 1996).

Wischmann & Steinhart (1997) observerede dannelse af quinoner under nedbrydning af PAH'er i jord blandet med kompost. Quinonerne blev hurtigt nedbrudt. Der kan meget vel have været tale om successiv nedbrydning forårsaget af svampe og bakterier. Nedbrydningen af antracen og dannelse af metabolitten anthracen-9,10-dion er illustreret i figur 4.7.

Figur 4.7
Nedbrydning af antracen og dannelse af metabolitten anthracen-9,10-dion (Wischmann & Steinhart 1997).

? antracen,
/ anthracen-9,10-dion.



4.4 Opsummering

Nedbrydning ved laboratorieforsøg

Aerob nedbrydning af PAH'er må karakteriseres som veldokumenteret ved laboratorieforsøg. Tilsvarende er der ved laboratorieforsøg set nedbrydning under anaerobe forhold, men omfanget af dokumentation har ikke samme omfang. Ved laboratorieforsøg anvendes typisk mikroorganismer opformeret ved vækst på PAH-holdigt medie. Der er dog normalt tale om naturligt forekommende mikroorganismer, som er isoleret fra PAH-forurenede jord og grundvand

Nedbrydningsrater i laboratorierne

Ved forsøg er der under aerobe forhold set halveringstider fra <3 dage for naphthalen stigende til 30 - 300 dage for de tungere PAH'er, som f.eks. benzo(a)pyren. Under anaerobe forhold er der typisk set en lidt langsommere nedbrydning.

Betydning af PAH koncentrationen

Generelt ses der ved nedbrydningsforsøg en stigende nedbrydningsrate ved stigende koncentrationer af PAH'er. Den laveste koncentration, hvor der observeres nedbrydning benævnes tærskelværdien. Tilsvarende findes der en maksimal koncentration af PAH'er, hvor nedbrydningen af PAH'er inhiberes på grund af stoffernes toksicitet overfor mikroorganismene. Typisk vil mikroorganismene hæmmes af NSO-forbindelserne førend PAH-komponenterne ved tjæreforureninger.

Biotilgængelighed

Nedbrydningshastigheden af PAH'er afhænger af tilstedeværelse af organisk materiale, idet stigende mængde organisk materiale giver stigende sorption af PAH'erne og dermed kan resultere i, at en mindre mængde PAH er tilgængelig for biologisk nedbrydning.

Metabolit nedbrydning

Under nedbrydning af PAH'er dannes en række metabolitter. Der observeres dog typisk en videre nedbrydning af metabolitterne, hvorfor metabolitterne ikke ophobes.

5 Nedbrydning i jord og grundvand

I dette kapitel gennemgås indledningsvis faktorer, som har betydning for begrænsning og fortolkning af biologisk nedbrydningen af PAH' i jord. Herefter gennemgås væsentlige referencer som beskriver og dokumenterer PAH'ernes nedbrydning i jord. Efterfølgende gennemgås forhold omkring nedbrydning af PAH-forureninger i grundvandszonen.

5.1 Jord

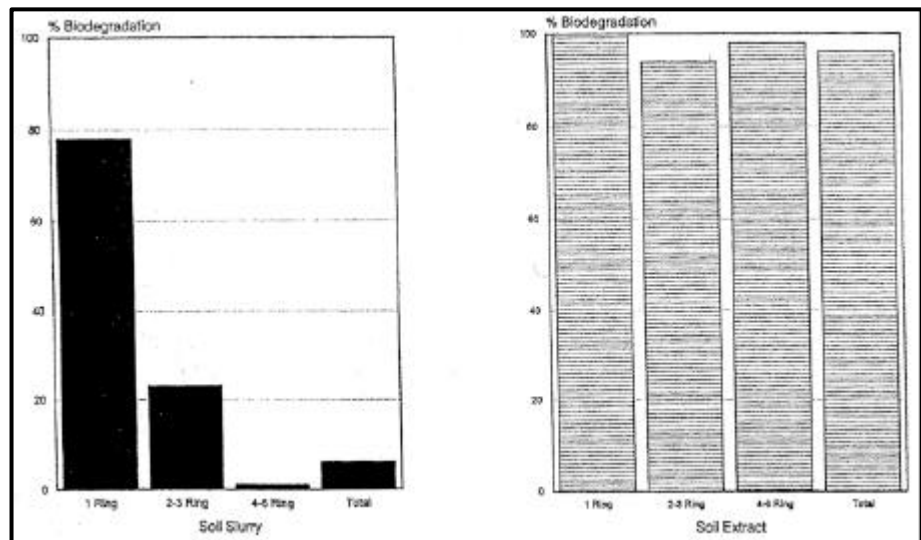
5.1.1 Biotilgængelighed

Biotilgængelighed som forudsætning for nedbrydning

Helt afgørende for en mikrobiel nedbrydning af PAH'er er, at stofferne er tilgængelige for mikroorganismene. Dette betyder, at stofferne enten skal findes på opløst form i vand, eller at der skal være direkte kontakt mellem mikroorganismer og ikke-opløst PAH (Albrechtsen & Arvin, 1996).

Biotilgængelighedens betydning for nedbrydning af PAH'er er illustreret ved et nedbrydningsforsøg udført af Kilbane (1998) med jord fra et gasværk. Det ses af figur 5.1, at nedbrydningen af PAH'erne i en jordsuspension er begrænset. Dette er særligt udtalt for de 4-6 ringede PAH'er, som udgør 1.843 mg/kg af den samlede PAH-koncentration på 2.456 mg/kg. Den begrænsede nedbrydning af særligt de tungere PAH'er kan bl.a. skyldes deres lave opløselighed. Derimod ses der en markant nedbrydning af alle PAH'er i et ethanol ekstrakt af forureningen, hvor forureningen er tilgængelig for nedbrydning. Begge forsøg er udført over 14 dage.

Figur 5.1
Nedbrydning i jordsuspension og ekstrakt af PAH-forurenet jord fra et gasværk (Kilbane, 1998)



Ældning nedsætter biotilgængelighed

Erfaringer med nedbrydningsforsøg med brug af PAH-forurenet jord, har vist, at biotilgængeligheden tilsyneladende falder med den tid, der er gået, siden jorden blev forurenet (Mahro & Schaefer, 1998, Hughes et al. 1997, Mahjoub og Gourdon 1999). Ved undersøgelser, hvor der i laboratoriet er tilsat mærkede PAH'er til jord med gammel PAH-forurening, er det observeret, at nedbrydningen af de 2-6 ringede PAH'erne foregik med 2 hastigheder (Haeseler et al. 1998, Carmichael et al. 1997, Cornellisen et al. 1998). Den tilsatte andel af PAH'erne blev forholdsvis hurtigt nedbrudt, mens andelen af PAH'erne fra den gamle (ældede) forurening kun blev nedbrudt langsomt eller slet ikke nedbrudt. Forsøgene viste dermed at mikroorganismene i

jorden var istand til at nedbryde de undersøgte PAH'er, og at den manglende nedbrydning af den resterende andel af PAH'erne skyldtes utilgængelighed for mikroorganismerne.

Bound residue-humus stof

Ved forsøg med tilsætning af radioaktivt mærkede PAH'er til jord er det fundet, at en stor andel af de oprindelige PAH'er ikke kan ekstraheres ud af jorden. Denne andel kaldes bound residue. Den ikke ekstraherbare PAH-fraktion har vist en meget lille nedbrydningsrate, svarende til humusstoffer (Eschenbach et al. 1998, Richnow et al., 1998).

Humificering

Bionedbrydning af PAH'er synes også at kunne føre til en inkorporering af nedbrydningsprodukterne (metabolitterne) i jordens naturlige indhold af organisk materiale ved en egentlig kemisk binding til f.eks. humusstoffer. Dette beskrives ofte som humificering. PAH'erne vil herved ikke mineraliseres, men en indkorporering i humusstofferne resultere i immobilisering af metabolitterne.

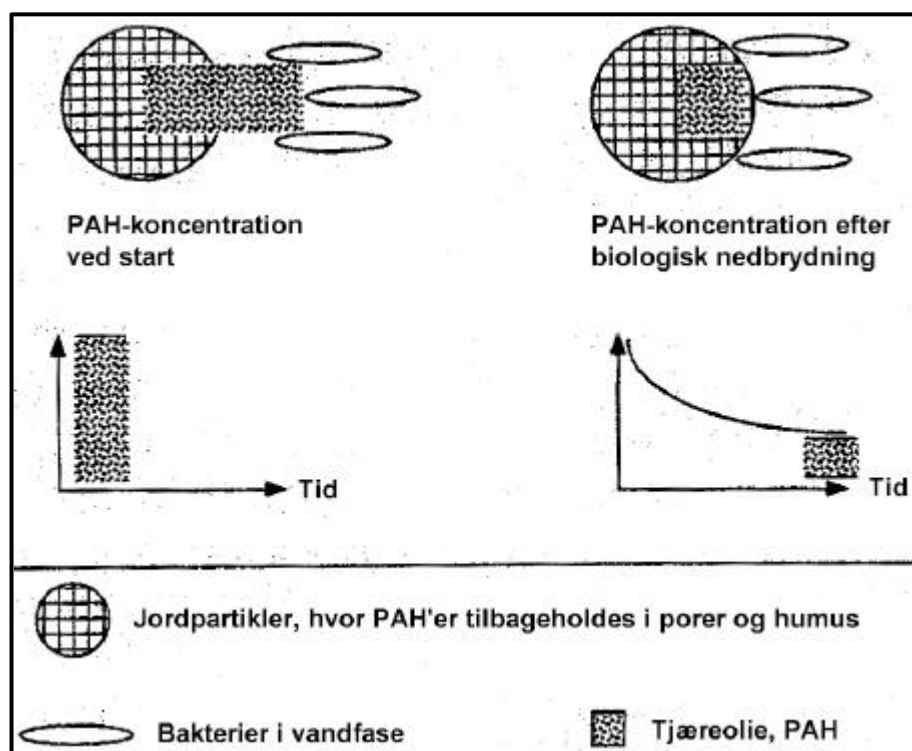
Richnow et al. (1996) anfører således, at en metabolit (2-hydroxy-3-naphthen syre) efter nedbrydning af anthracen blev bundet til organisk materiale i jord ved esterbindinger. Mahro et al. (1996a) viste ved et forsøg, at den tidsmæssige reduktion i ekstraherbare mængder af PAH'er kun delvist skyldtes mineralisering, mens en del PAH'er efter delvis nedbrydning blev bundet til humusstoffer. Kastner et al. (1996) fandt ved forsøg, at humificeret PAH ikke var tilgængelig for videre bionedbrydning.

Nedbrydning af ældet forurening

Det er ofte muligt, at nedbryde en vis del af PAH'er i gamle forureninger, hvorefter der vil restere en ikke biotilgængelig restforurening. Dette forhold er søgt illustreret af Mahro & Schaefer (1998) jf. figur 5.2.

Figur 5.2

Illustration af fordeling af PAH'er mellem de forskellige faser (Efter Mahro & Schaefer, 1998).



Sorption til jordens organiske materiale

Jordens organiske materiale er det dominerende sorptionsmedie, hvilket f.eks. er bekræftet af undersøgelser af forurenede jord fra et affaldsdepot. Andelen af PAH'er sorberet til organisk materiale var her 2 størrelsesordener større end andelen af PAH'er, som var sorberet til overfladen af silicamineraler (Ghosh et al., 1999).

Kompetitiv sorption

I forsøg med phenanthren og pyren, hvor den mikrobielle population ikke kunne nedbryde pyren, fandtes phenanthren i højere koncentrationer i vandfasen, når pyren var tilsat, end i forsøg, hvor der ikke var tilsat pyren (Pignatello et al., 1999). Det blev tolket som et bevis for, at sorptionen til jordmatrixen var kompetitiv.

Desorption bestemmende for nedbrydning

En undersøgelse af nedbrydning af phenanthren og pyren viste, at nedbrydningshastigheden for phenanthren direkte afhang af desorptionshastigheden fra jordmatrixen (Pignatello et al. 1999). Effekten af ældning var størst i jordtyper med et højt indhold af humus, hvor der er størst potentiale for sorption til organisk materiale. Tilsvarende er det på baggrund af undersøgelsesresultater vurderet, at diffusionen af PAH'er ud af forureningsfasen er bestemmende for nedbrydningshastigheden for PAH'erne (Kraatz et al., 1997, Mahro & Schaefer, 1998).

Sorption- og desorptionprocesser er defineret som reversible. Denne definition betyder, at den mængde PAH som sorberes til jordmatrixen reversibelt kan desorberes (Kjeldsen, 1996). Som tidligere beskrevet vurderes sorption- og desorptionprocesser i PAH-forurenede jord ikke at være reversible, idet ældningsprocesser medvirker til aftagende tilgængelighed af PAH'er med tiden. Ældningsprocesserne bevirker at PAH'er bindes irreversibelt til jordmatrixen eller i fri tjærefaser.

Ekstraktion af biotilgængeligt PAH

PAH'ernes utilgængelighed som følge af forurenings ældning kan indirekte ses af de metoder, som er blevet taget i anvendelse under laboratorieundersøgelser, med det formål at frigøre PAH'er fra jord med gamle forureninger. Metoder til undersøgelse af PAH'ers biotilgængelighed beskrives nærmere i kapitel 7.

Mekanismer for tilbageholdelse

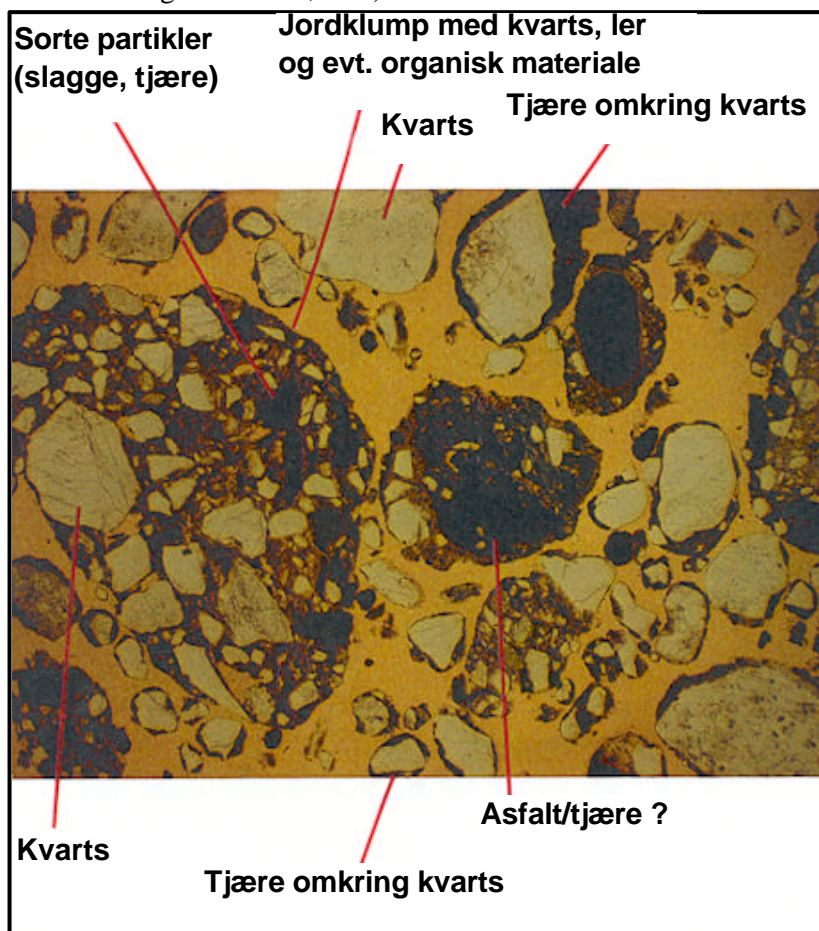
Afhængig af jordtype findes der forskellige mekanismer, som er væsentlige for tilbageholdelse af PAH'er i jordmatrixer. Der er flere teorier for disse mekanismer eksemplificeret ved nedenstående:

- **Sammenpresset og ekspanderet humus**. En teori går på at humusfraktionen i jorden findes på 2 former, henholdsvis en sammenpresset (condensed) og en ekspanderet (expanded). Sorption til den sammenpressede form sker ved absorption eller fastfaseopløsning, som ikke er kompetitiv, mens sorption til den ekspanderede form sker ved adsorption, som er en kompetitiv sorption (Pignatello et al., 1999). Den hårdtbundne andel af PAH'erne, som ikke frigives ved moderat fysisk, kemisk eller mikrobiel påvirkning anses for sorberet til den sammenpressede humusform, mens den mikrobielt nedbrydelige andel, som også kan ekstraheres ud af jordmatrixen ved moderat kemisk påvirkning, er adsorberet til den ekspanderede form (Cuypers et al. 1999).
- **PAH'er bindes til overfladen**. Undersøgelser af forurenede sediment tyder på, at andelen af PAH'er som bindes til det organiske materiales indre struktur er meget lille. Ghosh et al. (1999) viste ved målinger, at andelen af PAH'er nær det organiske materiales overfladestruktur var 2 størrelsesordener større end andelen i det organiske materiales indre struktur.
- **Bindes ikke til særlige fraktioner**. Der kan observeres en sammenhæng mellem sorption af PAH'er og jordens indhold af organiske materiale, men sammensætning af jordens organiske materiale i forskellige størrelsesfraktioner vurderes ikke at have en betydning. Dette er observeret ved undersøgelser af fluoranthen og benzo(a)pyren på tørv, sand og ler-muld (Zweerts et al., 1999).

PAH-forureninger findes typisk som resultat af forureninger med tjære og tjæreprodukter. Disse forureninger indeholder altid tjærerester f.eks. i form af små tjæreklumper, se figur 5.3. For disse forureninger er frigivelsen af PAH'er fra tjæren helt afgørende for biotilgængeligheden og dermed nedbrydningen af PAH'erne. Frigivelsen af PAH'er fra tjære er typisk meget langsom. I figur 5.3 ses et tyndslib af tjæreforurenet jord fra Frederiksberg Gasværk, hvor der kan ses en stor forekomst af tjæreklumper (Miljøstyrelsen & Frederiksberg Kommune, 1996).

Figur 5.3

Tyndslib af forsøgsjord (tykkelse 0,02 mm). Dimensioner 2,7mm×2,9 mm (×25) (Miljøstyrelsen & Frederiksberg Kommune, 1996).



Opsummering

Som beskrevet i dette afsnit findes der en række mekanismer, som medvirker til tilbageholdelse og sorption af PAH'er i jord. Denne sorption er helt afgørende for biotilgængeligheden af PAH'er og dermed nedbrydningen af disse. Det er derfor helt afgørende at kende denne biotilgængelighed og dermed stabiliteten af PAH'ernes binding til organisk materiale i jorden for, at kunne estimere nedbrydningen af PAH'erne og udføre en risikovurdering af PAH-forurenet jord. I monitorings kapitlet (7) er gennemgået metoder, som kan anvendes til bestemmelse af den biotilgængelige fraktion af PAH'er.

5.1.2 Variationer

Lille variation ved laboratorieforsøg

Ved gennemgang af de mange refererede laboratorieforsøg i afsnit 4.2, ses der typisk relativt små variationer i målte PAH-koncentrationer i de enkelte forsøg. Homogenisering af forsøgsmateriale vurderes at bidrage til udligning af variationerne. Normalt sies jorden gennem ~2 mm sigte, og herudover nedknuses jorden i visse tilfælde. Der kan tillige være foretaget manuel frasoortering af sten og større tjæreklumper. Endvidere gennemføres en del forsøg under omrøring i forsøgskolberne. Desuden kan der ved laboratorieforsøg anvendes simple prøvetagningsprocedurer, som er nemme at repetere.

Stor variation ved feltmålinger

Resultater fra feltobservationer af den naturlige nedbrydning af PAH'er viser derimod ofte store variationer i målte forureningskoncentrationer, hvilket kan skyldes faktorer som (Miljøstyrelsen & Frederiksberg Kommune, 1996, og HNG, Gladsaxe Kommune & Miljøstyrelsen, 1994):

- Inhomogen fordeling i jorden, pga:
 - Jordens inhomogenitet.
 - PAH'ernes forekomst (store/små tjæreklynger mv.).
- Variationer i prøvetagningsprocedure,
- Variationer i laboratoriebestemmelser.

Variationer i jordprøver - Frederiksberg Gasværk

Ved milekomposteringsforsøg på Frederiksberg gasværk med tjæreforurenet jord blev store partier forsøgsjord indledningsvis blandet og siet gennem 80 mm sigte. Herefter fulgtes forureningskoncentrationen i jorden gennem 496 dage ved udtagelse og analysering af 960 jordprøver. Ved iagttagelse af målte koncentrationer med tiden sås en stor variation, men i kraft af at der ved forsøget blev anvendt et meget stort prøveantal var det muligt at beskrive udvikling i PAH-koncentrationerne med tiden (Miljøstyrelsen & Frederiksberg Kommune, 1996). Tilsvarende problemer med inhomogen fordeling af PAH'er og dermed variation på bestemmelse af PAH-koncentrationer i milekomposteret jord er observeret af Frederiksen (1998).

Tjære i sprækker

For at illustrere tjæreforureningens inhomogene fordeling i jord, blev der i forbindelse med et demonstrationsforsøg ved Mørkhøj Beholderstation udtaget en 200 kg intakt jordblok med stærkt forurenet moræneler (se også beskrivelsen i afsnit 3 og data i tabel 3.7). Tjærens fordeling mellem sprækker og jordmatrix blev undersøgt, idet sprækkernes volumenandel blev opmålt, og forureningskoncentrationer i sprækker og den resterende jordmatrix blev analyseret. Prøverne af matrixmateriale blev udtaget i zoner ganske tæt på men udenfor sprækker. Ved analyserne blev der fundet stor forskel på indholdene af tjære i henholdsvis sprække- og matrixprøverne. Tilsvarende blev store forskelle fundet for indholdene af PAH'er i sprække- og matrixprøverne. Det blev alt i alt fundet, at langt den væsentligste mængde (>95%) af tjæren og dermed PAH'erne i jorden var koncentreret i de ca. 5% af jordens volumen, som udgøres af sprækker (HNG, Gladsaxe Kommune & Miljøstyrelsen, 1994). Fundene af tjære og PAH'er i sprækkerne er i helt overstemmelse med de forventede transportveje for disse stoffer. Resultaterne illustrerer, at der kan være meget betydelig variation på tjære- og PAH-indhold i jord selv indenfor relativt små afstande.

Opsummering

Sammenfattende resulterer disse forhold i betydende variationer i PAH-koncentrationer i jordprøver udtaget i felten. Dette vanskeliggør tolkning af resultater af fuldskala feltforsøg. Såfremt der arbejdes med fåtallige analyser til dokumentation af biologisk nedbrydning, kan variationerne på koncentrationsbestemmelserne i mange tilfælde overskygge det resulterende fald i PAH-koncentrationerne, hvorved det ikke bliver muligt at konkludere på forsøgene.

5.1.3 Nedbrydning

I det følgende gennemgås resultaterne fra en række nedbrydningsforsøg med bl.a. tjæreforurenet jord fra nedlagte gasværker.

Nedbrydningsforsøg med overfladejord

Ved nedbrydningsforsøg med forurenet overfladejord (5-20 cm.u.t.), er nedbrydningen af US-EPA PAH'erne fulgt over 315 dage. Følgende nedbrydninger blev observeret (Santani et al., 1999):

- 3-ringede PAH'er: < 40 % reduktion (startkoncentration 60 mg/kg).
- 4-ringede PAH'er: 70 % reduktion (startkoncentration 288 mg/kg).

- 5/6-ringede PAH'er: < 20 % reduktion (startkoncentration 84 mg/kg).

Rækkefølgen i nedbrydningshastigheden følger ikke som forventet (jf. afsnit 4.2.1.) antallet af ringe. Santani et al. (1999) vurderede, at den hurtigste nedbrydning observeres for de 4-ringede, fordi der var størst mængde tilrådighed for mikroorganismene.

Forsøget blev udført med homogeniseret jord, som var siet gennem en 5 mm sigte. Vandmætningen blev holdt på 25 %. Jorden blev opblandet 1 gang pr. uge. Som reaktor blev anvendt en 20 liters beluftningstank. Reaktoren blev opbevaret ved 20°C (Santani et al., 1999).

Nedbrydning i jordsuspensioner

Ved forsøg med jordsuspensioner i en 1 liters reaktor med omrøring har Haeseler et al. (1998) undersøgt nedbrydningen af PAH'er i grundigt homogeniseret jord fra 3 gasværksgrunde, samt i jord tilsat henholdsvis frisk kultjære og 11 PAH'er. Af tabel 5.1 ses at mikroorganismene i jorden var i stand til at nedbryde betydelige mængder PAH'er med op til 6 ringe i jord tilsat henholdsvis frisk tjære og stofblandingen af 11 PAH'er. I jorden fra gasværkerne sås næsten fuldstændig nedbrydning af 3-ringede PAH'er, mens 4-ringede PAH'er blev delvist nedbrudt, og PAH'er med flere ringe blev nedbrudt i ringe grad.

Tabel 5.1
Procentvis nedbrydning af PAH'er efter 3 måneder (Haeseler et al., 1998).

Antal ringe	Gasværksjorde ¹	Kultjære ²	11 PAH'er ³
2-ringede	n.d.	100,0	100,0
3-ringede	79,9-88,9	96,6	99,0
4-ringede	56,6-67,1	67,0	91,0
5/6-ringede	8,1-23,1	52,0	55,0

¹ Med udgangskoncentrationer fra 500 til 7.000 mg PAH pr. kg jord.
² Med en udgangskoncentration på 630 mg tjære pr. kg jord. Tjæren indeholder 13 w/w % PAH'er.
³ Med en udgangskoncentration på 116 mg PAH pr. kg jord. Tilsat som en blanding af rene stoffer (11 PAH'er).

Ældet PAH-forurening

Forskellen mellem nedbrydning i gasværksjorden og i jord tilført frisk tjære eller PAH'er som rene stoffer skyldes i.flg. Haeseler et al. (1998) manglende biotilgængelighed i den vandige fase, pga. en meget begrænset flux af de tungere PAH'er fra jord til vandfase. På trods af at Haeseler et al. (1998) ved omrøring m.v. søger at gøre PAH'erne tilgængelig fra jorden fra gasværket, nedbrydes PAH'er ikke på samme vis som i rene stofblandinger, hvor forureningen ikke er ældet og bundet til organisk materiale.

Nedbrydning ved 25 °C

Bidaud & Tran-Minh (1998) har undersøgt den naturlige nedbrydning af de 16 US-EPA PAH'er ved laboratorieforsøg med forurenede jord fra en gasværksgrund. Forsøget er udført ved 25°C, og forsøgskolberne er blevet manuelt beluftet 1 gang pr. uge. Efter en forsøgsperiode på 100 dage resterede ca. 38 % af EPA PAH'erne og efter 300 dage ca. 35 %. De 5- og 6-ringede PAH'er blev stort set ikke nedbrudt. Den manglende videre nedbrydning efter forsøgets første 100 dage er ikke kommenteret i referencen, men kunne indikere manglende tilgængelighed af PAH'er.

Halveringstider

I tabel 5.2 er der anført halveringstider for nedbrydning af PAH'er afrapporteret fra en række forsøg med PAH-forurenede jord. I tabellen er der skelnet mellem halveringstider afrapporteret ud fra resultater af forskellige typer forsøg. Til sammenligning er der anført typisk refererede halveringstider fra laboratorieforsøg jf. tabel 4.1. Det ses af tabellen, at halveringstiderne be-

stemt ud fra laboratorieforsøg er meget lavere end, hvad der observeres i felten. I det følgende gennemgås de i tabel 5.2 refererede forsøg enkeltvis.

Tabel 5.2

Halveringstider for biologisk nedbrydning af PAH'er i jord.

¹ Mikrokosmos laboratorieforsøg (251 dage) med jord fra nedlagt gasværk.

² Henholdsvis laboratorieforsøg (325 dage) og milekompostering (496 dage) med jord fra nedlagt gasværk.

³ PAH'erne tilsat via spildevandsslam, der er spredt ud på afgrænsede jordarealer og herefter kun påvirket af naturlige vind og vejrforhold.

Forsøgsbetingelser		Lab.-forsøg	"Naturlig nedbrydning"		
		Typisk med tilsatte PAH'er	Forsøg ¹ med overfladejord/underjord	Milekompostering/Laboratorieforsøg ²	Spildevandsslam udlagt på jord ³
Referencer		Refererede i tabel 4.1.	Tabak et al. (1998b).	Miljøstyrelsen & Frederiksberg Kommune (1995 & 1996)	Wild et al. (1991 refereret i Jensen (1996))
Stofnavn/Enhed	Antal ringe	Dage	Dage	Dage	År
Naphthalen	2	<3-30	430/450		<2,1
1-methylnaphthalen	2	<3-30			
2-methylnaphthalen	2	<3-30	430/450		
Biphenyl	2	<3-30			
Acenaphthylen	3	<3	170/180		<3,2
Acenaphthen	3	<3	170/180		<3,2
Fluoren	3	<3-30	170/180		<3,2
Phenanthren	3	<3-30	170/180	618-627 / 128	5,7
Anthracen	3	<3-300	170/180	967 / 103	7,9
Fluoranthren	4	<3->300	130/140	674-1.428 / 126	7,8
Pyren	4	<3->300	130/140	636 / 133	8,5
Benzo(a)anthracen	4	<3-300	130/140		8,1
Chrysen	4	3->300	130/140	556	8,1
Benzo(j)fluoranthren	5				
Benzo(b)fluoranthren	5	3-300	660/1.700		9
Benzo(k)fluoranthren	5	30-300			8,7
Benzo(e)pyren	5		660/1.700		
Benzo(a)pyren	5	3->300	660/1.700	529 / 110	6
Indeno(1,2,3,cd)pyren	6	30-300	420/550		
Benzo(g,h,i)perylene	6		420/550		9,1
Dibenzo(a,h)anthracen	5	30->300	660/1.700		
Coronen	7	30-300			16,5

Naturlig nedbrydning af phenanthren og nedbrydningsprodukt

Med jordprøver fra 1,5-2,5 m.u.t. fra et nedlagt gasværk blev den naturlige nedbrydning af phenanthren og dets nedbrydningsprodukt 1-hydroxy-2-naphthalic acid fulgt i mikrokosmosforsøg (nedbrydningsvejen er vist i figur 4.6). Prøvebehandlingen er ikke nærmere beskrevet i referencen. Ved forsøgene var udgangskoncentrationerne på 333,7 og 7,7 mg/kg for hhv. phenanthren og 1-hydroxy-2-naphthalic acid. Udfra forsøg ved en temperatur på 5°C blev der estimeret halveringstider på hhv. 207 og 210 dage (Ginn et al.,1995). Nedbrydningsraterne er jf. tabel 5.2 i samme størrelsesorden, som ses ved tilsvarende nedbrydningsforsøg.

Mikrokosmosforsøg med gasværksjord - naturlig nedbrydning

Tabak et al. (1998b) har søgt at bestemme den naturlige nedbrydning i overfladejord og ikke overfladenær jord ved mikrokosmosforsøg med forurenede jord fra et gasværk, som var i drift fra 1917-1979. Forsøgsperioden var 251 dage. Først forsøgene er jorden manuelt blandet og siet gennem en 12,7 mm sigte. Den eneste påvirkning af jorden var tilførelse af ilt og øget tilgængelighed af PAH'erne, som følge af håndteringen af jorden. Ved forsøgene ses jf. tabel 5.2 halveringstider fra 130 til 1.700 dage. Der ses ved forsøgene en lavere nedbrydningsrate for de 2-ringede end for de 3- og 4-ringede PAH'er. Det fremgår dog af tabel 5.3, at startkoncentrationen af de 2-ringede PAH'er er noget lavere end for de 3- og 4-ringede. De 3- og 4-

ringede kan derfor være en lettere tilgængelig energikilde for mikroorganismerne. Den langsomste nedbrydning ses for de 5/6-ringede.

Tabel 5.3

Fordeling af PAH-startkoncentrationer i forsøgsjord fra Reilly gasværk. Tabak et al. (1998b).

Antal ringe	Sum af PAH'er (mg/kg)	Gennemsnitskoncentration pr. enkelt PAH (mg/kg)
2-ringede	57	28
3-ringede	1.494	249
4-ringede	1.103	276
5-ringede	307	77
6-ringede	90	45
TOTAL SUM	3.051	

Laboratorieforsøg vs. milekompostering

Med jord fra Frederiksberg gasværk er der udført henholdsvis laboratorieforsøg og forsøg med milekompostering. Gasværket var i drift fra 1895-1964. Før laboratorieforsøgene er jorden homogeniseret grundigt og siet gennem en 4 mm sigte. Forsøgstemperaturen var 15°C. Ved laboratorieforsøget over 325 dage ses der for en række PAH'er halveringstider på 103-133 dage, se tabel 5.2 (Miljøstyrelsen & Frederiksberg Kommune, 1995). Ved milekomposteringsforsøg med den samme jord er nedbrydningen fulgt over en forsøgsperiode 496 dage, med udtagelse af 960 jordprøver til analyse. Der ses for de 3-5 ringede PAH'er halveringstider fra 529 til 1.428 dage. Der kan ikke af resultaterne ses en sammenhæng mellem antal ringe og nedbrydningsrater (Miljøstyrelsen & Frederiksberg Kommune, 1996).

Udlagt spildevandsslam

Ved et feltforsøg blev der udspremt PAH-forurenet spildevandsslam på afgrænsede stykker af jord (Wild et al., 1991 refereret i Jensen, 1996). Af tabel 5.2 ses at halveringstiderne går fra <2,1 år til 16,5 år, med aftagende nedbrydningshastighed for stigende molekylvægt.

5.1.4 Opsummering

Nedbrydning af PAH'er er veldokumenteret

Jævnfør beskrivelserne i kapitel 4 og 5 er aerob nedbrydning af PAH'er i jord veldokumenteret. Ved nedbrydningsforsøg eller feltforsøg er der dog en række mekanismer, som begrænser nedbrydningen og muligheden for at fortolke denne.

Biotilgængelighed

Ved nedbrydning af PAH'er i jord er biotilgængeligheden afgørende. Der er en række forhold i jorden, der påvirker biotilgængeligheden af PAH'erne. Ved tilstedeværelse af tjære forefindes PAH'er typisk, som integreret del af produktet. PAH'er, der frigives fra tjære eller på anden vis er tilført jorden, bindes typisk hårdt til jordens naturlige indhold af organiske materiale. Der findes flere teorier for de mekanismer, som er væsentlige for PAH'ernes binding til jordens organiske materiale.

Humificering

Foruden bindingen af PAH'er til organisk materiale ved sorption, synes bi nedbrydning af PAH'er også at kunne føre til en inkorporering af nedbrydningsprodukterne (metabolitterne) i jordens naturlige indhold af organisk materiale ved en egentlig kemisk binding til f.eks. humusstoffer. Dette beskrives ofte som humificering. PAH'erne vil herved ikke mineraliseres, men en inkorporering i humusstofferne resulterer i immobilisering af metabolitterne.

Variationer

Et andet forhold, der er væsentligt ved nedbrydning af PAH'er, er den heterogene fordeling, som typisk konstateres for PAH-forureninger i jord. Den heterogene fordeling forårsager store variationer på bestemmelser af PAH-koncentrationer i jord. Variationerne skyldes bl.a. PAH'ernes typiske til-

knytning til tjæreforureninger, som findes som store/små tjæreklumper i jorden. Variationerne vanskeliggør tolkningen af resultater af nedbrydningsforsøg, hvilket findes særligt udtalt ved fuldskala feltforsøg.

Nedbrydningshastighed langsomst i felten

Ved felt- og laboratorieforsøg med jord fra PAH-forurenede grunde ses en markant langsommere nedbrydningshastighed end ved laboratorieforsøg med tilsatte PAH'er. Denne forskel synes bl.a. at kunne tilskrives, at nedbrydning ved forsøg med jord fra PAH-forurenede grunde er styret af frigivelseshastigheden snarere end af nedbrydningshastigheden for PAH'erne.

Nedbrydningsrater i PAH-forurenet jord

Ved undersøgelser af nedbrydningen af PAH'er i jord fra PAH-forurenede grunde, ses ved feltforsøg halveringstider på 6-16 år imod 200 - 1.700 dage ved nedbrydningsforsøg i laboratorieskala.

De 2-ringede nedbrydes/forsvinder naturligt

Det bemærkes, at enkelte PAH'er fjernes fra jorden i betydeligt omfang. Koncentrationen af de 2-ringede PAH'er (naphthalener og biphenyler) i ældet forurenet jord fra gasværker er generelt meget lav i forhold til f.eks. frisk tjære, hvilket indikerer, at disse stoffer i vidt omfang nedbrydes/fordamper/udvaskes.

5.2 Grundvand

Baggrund

Der er relativt få informationer i litteraturen om nedbrydning af PAH'er i grundvand, herunder i akviferer og lavpermeable aflejringer (akvitarder). Hovedparten af disse fokuserer på nedbrydning af 2-ringede og evt. enkelte 3-ringede PAH'er, hvilket sandsynligvis skyldes den lave opløselighed og dermed lave initialkoncentration af de tungere PAH'er i vand. PAH-forbindelserne stammer typisk fra tjære (gasværker, træimprægning, tjære/asfaltproduktion) og olie/benzin (raffinaderier, tankanlæg). Sammensætningen af PAH'er i vandfasen i kontakt med tjære er nærmere beskrevet i afsnit 3.3.

Nedbrydningspotentialer

Nedbrydningspotentialer for PAH'er i grundvand er sammenfattet på baggrund af en række referencer i tabel 5.4. Det fremgår af tabellen, at de fleste undersøgte PAH'er er fundet nedbrydelige under aerobe forhold, mens resultaterne under anaerobe forhold er meget få og ikke er samstemmende. Undersøgelserne fra disse referencer er nærmere beskrevet i de følgende afsnit.

Parametre

I de fleste forsøg er anvendt optimerede betingelser, hvorfor evt. lag-faser, nedbrydningshastigheder og halveringstider opgivet i referencerne ikke er umiddelbart sammenlignelige eller applikerbare til naturlige forhold. Bortset fra en undersøgelse er disse informationer derfor ikke angivet. Der henvises til kapitel 4 tabel 4.1 for halveringstider fundet under optimerede betingelser.

Tabel 5.4

Oversigt over referencer vedrørende nedbrydelighed af PAH-forbindelser i grundvand.

Stofnavn	Aerobt		Anaerobt*	
	Nedbrudt	Ikke nedbrudt i forsøgsperioden	Nedbrudt	Ikke nedbrudt i forsøgsperioden
Naphthalen	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 8, 19, 20, 21, 22		3dM, 15N, 23SM, 24N?, 25S, 26S, 30 ^d S	3NSM, 8N, 15N, 27N, 28MFe, 29Fe
1-methylnaphthalen	2, 4, 7, 8, 9		3 ^d M, 30 ^d S	3NSM, 8N
2-methylnaphthalen	2		3 ^d M, 24N?	3NSM
Biphenyl	2, 7, 19		3 ^d M,	3NSM
Acenaphthylen	2 ^d , 5 ^d			
Acenaphthen	1, 2 ^d , 5 ^d , 6		24N?, 30 ^d S	3NSM
Fluoren	2 ^d , 5 ^d , 6, 8, 11	10, 11	30 ^d S	3NSM, 8N
Phenanthren	1, 2, 4, 5 ^d , 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 20, 21, 22		30 ^d S	3NSM, 8N
Anthracen	1, 2 ^d , 12	12	30 ^d S	3NSM
Fluoranthren	1 [#] , 2 ^d , 5 ^d		30 ^d S	3NSM
Pyren	1 [#] , 2 ^d , 5 ^d		30 ^d S	3NSM
Benzo(a)anthracen	1 [#] , 2 ^d , 5 ^d		30 ^d S	3NSM
Chrysen	2 ^d , 5 ^d		30 ^d S	3NSM
Benzo(j)fluoranthren				
Benzo(b)fluoranthren	2 ^d		30 ^d S	3NSM
Benzo(k)fluoranthren	2 ^d		30 ^d S	3NSM
Benzo(e)pyren				
Benzo(a)pyren	1 [#] , 2 ^d , 5 ^d		30 ^d S	3NSM
Indeno(1,2,3,cd)pyren	2 ^d		30 ^d S	3NSM
Benzo(g,h,i)perylene			30 ^d S	

^d: Kun delvist nedbrudt, forsøgsperiode er angivet ved referencerne nedenfor.

* Efter referencenumrene er angivet de redoxforhold, hvorunder forsøgene er gennemført:

N: nitratreducerende, Fe: jernreducerende, S: sulfatreducerende, M: methanogent.

1: Mueller et al. 1989 og referencer citeret i denne ([#]: specifikke bakterier), 2: Mueller et al. 1991 (14 dage), 3: Gentner et al. 1997 (196 dage, sediment fra 2 steder i fanen, forudsat samme analyseparametre som Mueller et al. 1991), 4: King et al. 1999 (kontinuert kilde af creosot), 5: Werner 1991 (90 dage), 6: Nelson & Maier 1995, 7: Aamand et al. 1989 og referencer citeret i denne, 8: Broholm et al. 1999a (sprækket moræneler), 9: Broholm et al. 1999b (sprækket moræneler), 10: Bouwer et al. 1998, 11: Renoux et al. 1999, 12: Holman et al. 1999, 13: Mohammad et al. 1998, 14: Ginn et al. 1998, 15: Durant et al. 1995 (28 dage), 16: Patrick & Anthony 1998, 17: White & Alexander 1996, 18: Montgomery et al. 1997, 19: Albrechtsen et al. 1997, 20: Ghiorse et al. 1995, 21: Landmeyer et al. 1998, 22: Zhang & Bouwer 1997, 23: Hunkeler et al. 1997, 24: Smitt et al. 1996 (alene baseret på faneudbredelse), 25: Thierrin et al. 1995, 26: Lagenhoff et al. 1996, 27: Flyvbjerg et al. 1993, 28: Nielsen et al. 1995, 29: Rügge et al. 1999, 30: Johnson & Gosh 1998 (50 dage, flodsediment, slurry-reaktor), 31: Anderson & Lovley 1999.

Tjære kilde, feltforsøget på Borden

5.2.1 Borden

Det mest omfattende og veldokumenterede eksperimentelle feltstudie af opløsning af PAH'er fra tjære og nedbrydning i en grundvandsakvifer er udført på C.F.B. Borden, Ontario, Canada. En kilde bestående af tjære blev placeret i en øvre aerob grundvandsakvifer, og opløsning og nedbrydning af udvalgte komponenter er fulgt gennem 4 år ved monitoring af udvalgte tjærestoffer og redoxparametre. Underbyggende laboratorieforsøg og grundvandsmodellering er tillige udført (Fowler et al. 1994, King et al. 1994, King og Barker 1999, og King et al. 1999, samt referencer citeret i disse).

Resultaterne har vist følgende:

- Ved Borden blev der observeret meget forskellige mønstre i udvikling af fanerne af de individuelle udvalgte stoffer (phenol, m-xylene, naphthalen, 1-methylnaphthalen, phenanthren, dibenzofuran og carbazol), og nedbrydning af stofferne var af stor betydning for faneudviklingen for dem alle (King og Barker, 1999). Phenol blev - ligesom traceren bromid - helt udvasket af kilden og transporteredes som en afgrænset puls, phenol pulsen var omtrent helt nedbrudt efter 2 år. m-xylene transporteredes ud til en maksimal afstand i løbet af ca. 2 år, hvorefter m-xylene fanen skrumpede tilbage mod kilden, da udvaskningen fra kilden blev lavere end omsætningen af stoffet. Naphthalen og 1-methylnaphthalen fanerne fortsatte med at vokse i såvel masse som udbredelse i hele monitoringsperioden, om end med aftagende hastighed. Udbredelsen af naphthalen fanen ved de 5 foretagne snap-shots (prøvetagninger af hele fanen) er illustreret i figur 5.4.
- Ved Borden blev nedbrydning af PAH'erne naphthalen, 1-methylnaphthalen og phenanthren blev verificeret ved massebalance beregninger for perioderne mellem de sidste 3 snap-shots (Fowler et al. 1994, King og Barker, 1999, og King et al. 1999). De derved beregnede halveringstider for PAH'erne er givet i tabel 5.5.

Tabel 5.5
Halveringstider (dage) for aerob nedbrydning af PAH'er i Borden feltforsøget (King et al., 1999).

Stof	Periode	Periode
	626 - 1.008 dage efter start	1.008 - 1.357 dage efter start
Naphthalen	265	1.215
1-Methylnaphthalen	78	173
Phenanthren	ukendt	11

Halveringstiden for phenanthren er meget usikkert bestemt, hvilket skyldes den meget store andel af stoffet, som var sorberet til sedimentet.

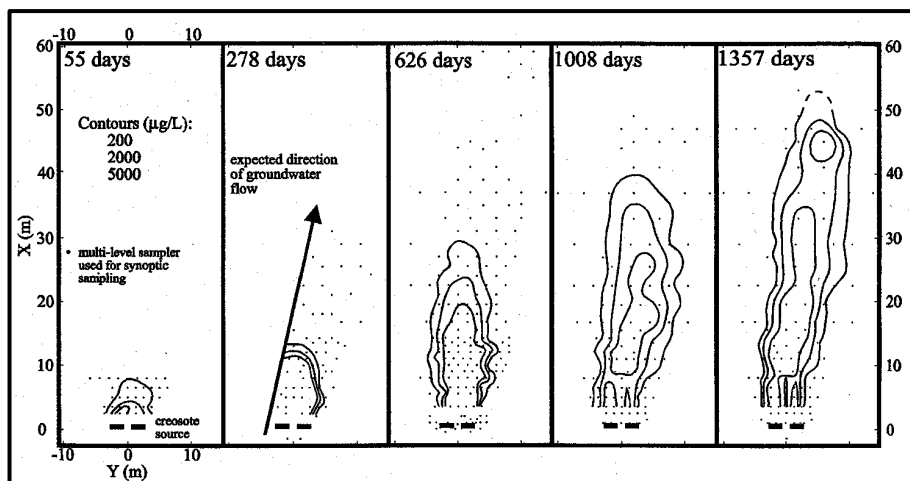
For naphthalenerne anses halveringstiderne bestemt for den sidste periode (1008 - 1357 dage) for mest korekte/repræsentative, idet udvaskningen af naphthalener fra kilden i grundvandet var mest ensartet i denne periode, hvorimod udvaskningen af naphthalener var stigende i den forudgående periode som følge af stigning i molfraktionen af naphthalener i kilden resulterende fra fjernelsen af de lettere opløselige tjærestoffer (phenoler mm.).

Dokumentation for bionedbrydning

Reduktion af ilt og sulfat og forøgelse af opløst jern og mangan i fanen over tid, højere bakterietal indenfor end udenfor fanen, samt akkumulering af organiske syrer i grundvandet bestyrker, at omsætningen af tjærestofferne skyldtes bionedbrydning (King et al. 1999). Nedbrydningen af naphthalen skete før/hurtigere end nedbrydningen af quinolin (N-heterocyklisk analog

til naphthalen) (Fowler et al. 1994). Kilden indeholdt naturligvis adskillige andre PAH-forbindelser, men der er ikke monitoreret for disse i fanen.

Figur 5.4
Faneudbredelse for naphthalen ved feltforsøg med tjærekilde på Borden (King & Barker, 1999).



5.2.2 Pensacola

Undersøgelser

Den mest undersøgte lokalitet mht. PAH nedbrydning er en US-EPA "superfund site" i Pensacola, hvor der optræder en omfattende forurening med tjære i grundvandsakviferen forårsaget af træimpregneringsvirksomhed (Mueller et al. 1989 og 1991, Drahos et al. 1992, Godsy et al. 1994, Gentner et al. 1997, og referencer nævnt i disse).

Stationær fane

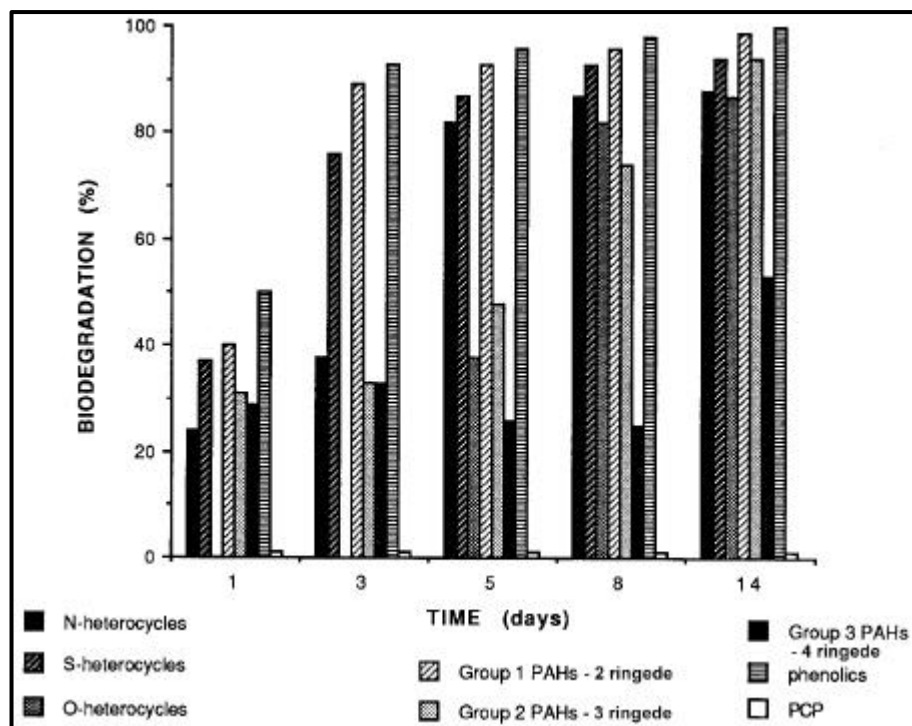
I selve fanen er forholdene anaerobe, men nedbrydningsstudierne omfatter både anaerobe og aerobe forhold. Fanens udbredelse og sammensætning har været stationær gennem mindst 10 år (Godsy et al., 1994). Undersøgelserne omfatter et spekter af undersøgelser fra undersøgelser af selve fanen (in situ) til studier i mikrobielt, næringsstof og elektronacceptor (O_2 m.v.) berigede laboratorieforsøg for såvel enkeltkomponenter som komplekse stofblandinger (herunder den eksisterende forurening).

Aerob PAH nedbrydning

Under aerobe forhold ved Pensacola lokaliteten blev naphthalen nedbrudt hurtigt, mens de 3-ringede PAH'er acenaphthen, anthracen og phenanthren blev nedbrudt langsommere. De tungere PAH'er som benzo(a)anthracen, benzo(a)pyren, fluoranthen og pyren er endvidere observeret nedbrudt af specifikke bakterier (isoleret fra forurenede jord/sediment) under aerobe forhold (Mueller et al., 1989 og referencer heri). Mueller et al. (1991) observerede nedbrydning af 99% af PAH'er med lav til middel molekylvægt (2- og 3-ringede PAH'er) og 53% af PAH'er med højere molekylvægt (4- og 5-ringede PAH'er) i tjæreforurenede grundvand på 14 dage under aerobe forhold ved 30 °C (initialkoncentrationer: 100 - 28.000 µg/l af de individuelle PAH'er). Heterocykliske PAH-forbindelser blev tillige observeret nedbrudt. Resultaterne er illustreret i figur 5.5. Drahos et al. (1992) fandt at > 99% af lav til middel molekylvægt (2- og 3-ringede) og >98% af høj molekylvægt (4- og 5-ringede) PAH'er i kraftigt tjæreforurenede grundvand blev nedbrudt i aerobe bioreaktorer med udvalgte PAH-nedbrydende bakteriekulturer isoleret fra PAH-forurenede jord/sediment og næringsmedie med detergent.

Figur 5.5

Nedbrydning (i %) af 2-ringede, 3-ringede og 4- + 5-ringede PAH'er samt N-, S- og O-heterocykliske forbindelser og phenoler fra tjære samt pentachlorphenol (PCP) i grundvand under aerobe forhold (Mueller et al., 1991).



Anaerob PAH nedbrydning

Under anaerobe forhold ved Pensacola lokaliteten blev der ikke observeret nedbrydning af PAH'er i akviferen ved feltundersøgelser. I laboratorieforsøg blev PAH-forbindelser ikke nedbrudt i mikrokosmos med akvifermateriale fra den mest forurenede del af akviferen i beriget medie (næringsmedie med udvalgte elektronacceptorer og detergent). I tilsvarende mikrokosmos med sediment fra flod som repræsenterer den mindst forurenede del af forureningsfanen blev de 2-ringede PAH'er naphthalen, 1- og 2-methylnaphthalen, 2,6-dimethylnaphthalen og biphenyl delvist nedbrudt under methanogene forhold, og der blev observeret indicier på nedbrydning af 2-methylantraцен under nitratreducerende forhold og af anthraquinon under sulfatreducerende og methanogene forhold. Der var ingen tegn på nedbrydning af andre 3-ringede eller > 3-ringede PAH'er under anaerobe forhold i de 28 uger lange forsøg (Gentner et al., 1997 og referencer citeret i denne).

5.2.3 Andre studier, aerobe forhold

Stabil PAH-fane ved gasværksgrund

På Stockton gasværksgrund i Californien, U.S.A., er der foretaget monitoring af grundvandsforurening med tjærekomponenter (BTEX'er og PAH'er) i 27 boringer gennem 6 år (Bolio og Sullivan, 1999). Baseret på resultaterne fra 4 boringer i den øvre aerobe grundvandsaquifer under lokaliteten (10,7 - 18,3 m u.t.) rapporterer Bolio og Sullivan (1999) om mellem 60 og 95% reduktion i total-PAH koncentrationen (primære PAH'er var acenaphthen og acenaphthylen) i grundvandet over de 6 år. PAH-koncentrationen falder over de 6 år fra et koncentrationsinterval på 33,5-165,9 µg/l til 1,35-65,24 µg/l. Iso-koncentrationskurver over tid viste en stabil eller skrumpende fane. Målte redoxparametre - lav ilt, høje indhold af jern og mangan, lav sulfat samt detektion af methan nær ved kildeområdet - bestyrkede at der var tale om bionedbrydning af tjæreforbindelserne.

Nedbrydning af naphthalen og phenanthren

Nedbrydning af naphthalen og phenanthren under aerobe forhold er undersøgt i forbindelse med adskillige forurenede lokaliteter (Aamand et al. 1989, Albrechtsen et al. 1997, Arvin 1988, Bouwer et al. 1997 og 1998, Durant et al. 1995, Jensen et al. 1985 og 1987, Ghiorse et al. 1995, Ginn et al. 1995, Holman et al. 1999, Landmeyer et al. 1998, Mohammed et al. 1998, Montgomery et al. 1997, Nelson & Maier 1995, Patrick & Anthony 1998, Renoux

et al. 1999, Werner 1991, White & Alexander 1996 samt Zhang & Bouwer 1996). Studierne har omfattet mange forskellige forsøgstyper og koncentrationniveauer, typiske vandige koncentrationer har været 100 - 1000 µg/l af enkelt-PAH'er i vandig opløsning eller 1 - 524 mg/kg enkeltstof eller total-PAH'er i sedimenter. Begge forbindelser er generelt nedbrudt helt eller delvist på relativt kort tid (få uger til få måneder) såvel i feltundersøgelser som i laboratorieforsøg. Mineralisering er ofte påvist.

Desorptionsbegrænsning

I enkelte forsøg er desorption af stofferne fra akvifermaterialer til vandfasen konstateret eller antaget begrænsende for nedbrydningshastigheden (White & Alexander 1996, Bouwer et al. 1997 og 1998, Zhang & Bouwer 1996 samt Durant et al. 1995). Ved forsøg med tilsatte stoffer blev en større del af stofferne mineraliseret indenfor forsøgsperioden (12 - 24 dage) end i forsøg med ældre forurenede prøver, hvilket blev tilskrevet begrænset eller langsom desorption (White & Alexander, 1996).

2-ringede PAH'er

Nedbrydningen af en række 2-ringede PAH'er (naphthalen, 1-methylnaphthalen, biphenyl, 2-ethylnaphthalen og 1,4-dimethylnaphthalen) og phenanthren i grundvand fra danske magasiner forurenet med benzin og olie under aerobe forhold er undersøgt (Amand et al. 1989, Arvin et al. 1988, Jensen et al. 1985 og 1987). Alle stofferne blev observeret nedbrudt. Phenanthren blev dog kun delvist nedbrudt indenfor forsøgsperioden på henholdsvis 45 og 148 dage i 2 af tilfældene.

Nedbrydningstid for alkyl-substituent

Den korteste nedbrydningstid sås typisk for biphenyl og den længste for phenanthren. Alkyl-substituent på naphthalen forlængede typisk nedbrydningstiden (Jensen et al. 1985 og 1987, Arvin 1988).

Adaptationstid

Adaptationstiden afhænger af forureningsgrad af magasinet, med de korteste lag-faser for bakterier fra grundvand med kraftig forureningsgrad (Amand et al. 1989). Tilsætning af sediment fra samme lokalitet og dybde som grundvandet resulterede for kraftigt forurenet grundvand i kortere adaptationstid.

Fluoren og anthracen

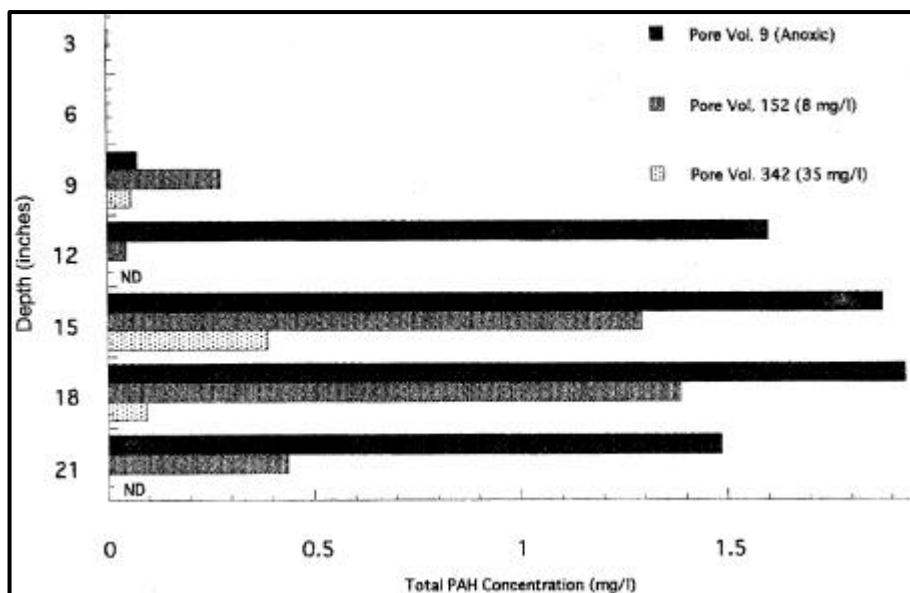
Enkelte forsøg har foruden naphthalen og phenanthren omfattet fluoren (Renoux et al. 1999 og Bouwer et al. 1998) og anthracen (Holman et al. 1999). Begge er set delvist nedbrudt i nogle - men ikke alle - forsøg.

Andre PAH'ers nedbrydning

Kun få undersøgelser omfatter tjære eller andre komplekse blandinger af PAH'er eller tungere PAH'er. Nedbrydningen af naphthalen, acenaphthen, fluoren og phenanthren (de fire stoffer udgjorde > 90% af de opløste PAH'er) blev undersøgt i kolonneforsøg med intakte kerner af forurenet geologisk materiale (varierende fra siltet sand til ler) fra forskellig dybde i den umættede zone over en grundvandsaquifer på en tidligere tjærevirksomhed i U.S.A. af Nelson & Maier (1995). De udvaskede PAH'er blev observeret nedbrudt under aerobe forhold. Resultaterne er illustreret i figur 5.6. Ved forsøgene blev der indledende perkoleret (porevolumen 1 til 150) med anoxisk vand (gennemboblet med N₂), derefter (porevolumen 151-204) med vand med et iltindhold på ca. 8 mg/l og endelig (porevolumen 205-423) med vand vekslende i iltkoncentration mellem ca. 8 mg/l og 35 mg/l (sidstnævnte opnået ved gennembobling med ren ilt). Af figur 5.6 ses ikke umiddelbart forskel i nedbrydningshastighed vs. dybde.

Figur 5.6

Sum af 4 PAH'er i udløb fra kolonne med tjæreforurenet materiale (siltet sand/ler) udtaget fra forskellig dybde (Nelson & Maier 1995). Signaturforklaringen angiver perkoleret porevolumen og iltkoncentration i indløb på prøvetagningstidspunktet.



Nedbrydning af PAH-forbindelserne naphthalen, acenaphthylen, acenaphthen, fluoren, phenanthren, fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen og benzo(a)pyren i sand tilsat PAH-blandingen og perkolering med aerobt vand er undersøgt af Werner (1991). Der blev observeret 85% nedbrydning af total-PAH'er på 90 dage - komplet nedbrydning af naphthalen og partiel nedbrydning af de øvrige PAH'er. Andelen af resterende PAH var størst for de tungeste PAH'er.

Iltbegrænsning

Nelson & Maier (1995) fandt, at mængden af tilgængelig ilt - og langsom opløsning af PAH'erne - var begrænsende for nedbrydningen.

Nedbrydning i sprækket moræneler

Endelig er nedbrydning af naphthalen, 1-methylnaphthalen, fluoren og phenanthren (i blanding med andre opløste tjærekomponenter) undersøgt i sprækket moræneler ved laboratorieforsøg i store intakte lersøjler og ved feltforsøg (Broholm et al., 1999a og 1999b). Stofferne blev alle nedbrudt under aerobe forhold på trods af en meget høj strømningshastighed og dermed ringe eksponeringstid. Nedbrydningen var begrænset af tilgængelig ilt.

5.2.4 Andre studier, anaerobe forhold

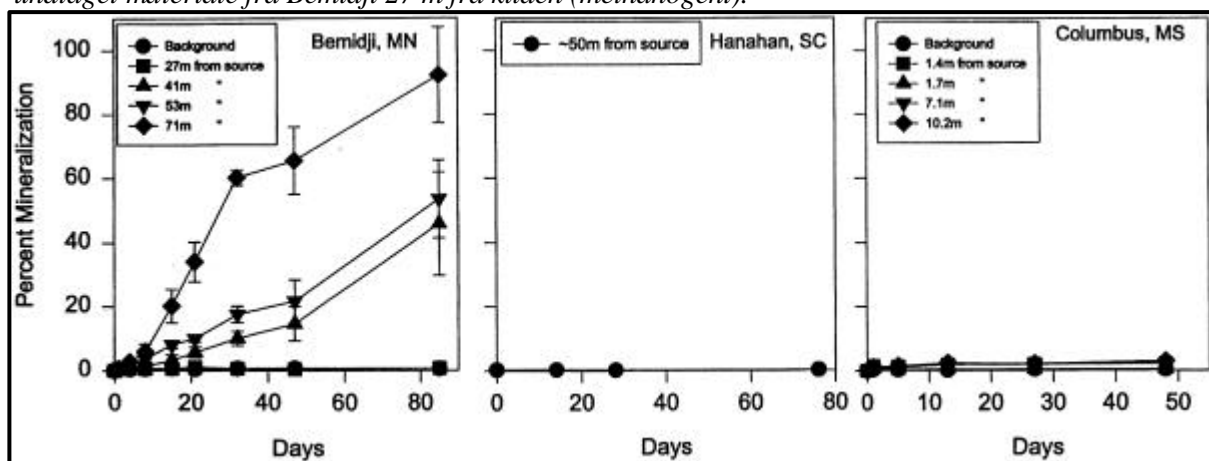
Nedbrydning af naphthalen i anaerobe akviferer

Under anaerobe forhold er der foretaget meget få undersøgelser af PAH nedbrydning i grundvand. Naphthalen er observeret mineraliseret under anaerobe forhold (primært sulfat reducerende og methanogene forhold) i kolonneforsøg med olieforurenet akvifermateriale (Hunkeler et al. 1997). Ligeledes er naphthalen observeret nedbrudt/omsat i en sulfat reducerende akvifer (Thierri et al., 1995) og i kolonneforsøg med sulfat reducerende akvifermateriale (Langenhoff et al. 1999) samt i mikrokosmosforsøg med materiale fra en olieforurenet akvifer ved Bemidji, U.S.A., under jernreducerende forhold (Anderson og Lovley 1999).

Derimod blev naphthalen fundet svært nedbrydelige i forsøgsperioderne af Flyvbjerg et al. (1993) i grundvand fra en gasværksgrund, af Anderson & Lovley (1999) i akviferen ved Bemidji under methanogene forhold og i 2 andre grundvandsakviferer under jernreducerende forhold, af Nielsen et al. (1995) i laboratorie mikrokosmos og in situ mikrokosmos i perkolatfanen fra Vejen losseplads under både methanogene og jernreducerende forhold, og af Rügge et al. (1999) i perkolatfanen fra Grindsted Losseplads under overvejende jernreducerende forhold. Mineralisering af naphthalen i 3 akviferer under jernreducerende og methanogene forhold er illustreret i figur 5.6.

Figur 5.6

Mineralisering af ^{14}C -naphthalen i akvifer materiale fra Bemidji, Hanahan og Columbus akvifererne (Anderson & Lovley, 1999). Fe(III) var den dominerende elektronacceptor i alle akvifermaterialerne, undtaget materiale fra Bemidji 27 m fra kilden (methanogent).



Stationær fane

I en anoxisk forureningsfane i en grundvandsakvifer er naphthalen, 2-methylnaphthalen, inden og acenaphthen (primær PAH-komponent) sammen med mono-aromatiske kulbrinter observeret ikke at være udbredt mere end 100 m nedstrøms og der er observeret fede syrer, der stammer fra nedbrydning af organiske stoffer (mono- såvel som polyaromatiske kulbrinter), i grundvandet (maximum ca. 50 m nedstrøms) (Schmitt et al., 1996).

Anaerob nedbrydning af PAH'er i sprækket moræner

De under aerobe forhold nævnte undersøgelser af nedbrydningen af naphthalen, 1-methylnaphthalen, fluoren og phenanthren i sprækket moræner omfattede også nitratreducerende forhold (Broholm et al. 1999a og 1999b). Under disse observeredes ingen målelig nedbrydning af de 4 stoffer indenfor den begrænsede opholdstid i lersøjlen.

PAH nedbrydning i flod-sediment

I PAH-forurenet flodsediment (ferskvand) i anaerobe bioreaktorer (naturlige bakterier, næringsstof og elektronacceptorer) er der derimod observeret delvis nedbrydning af 15 PAH'er i forsøgsperioden på 50 dage, tilsyneladende under sulfat reducerende forhold. Den største procentuelle fjernelse blev observeret for 2- og 3-ringede PAH'er (eksklusiv naphthalen med lav initial-koncentration) samt pyren (59-79%), mens fjernelsen af de øvrige 4-ringede samt af 5-6 ringede PAH'er var lavere (8-48%). Phenanthren, fluoranthen og pyren udgjorde hovedkomponenterne og dermed den største samlede fjernelse af PAH'er (Johnson & Gosh, 1998). Dette er i overensstemmelse med flere kilder, som rapporterer om anaerob (ofte sulfat reducerende) nedbrydning af PAH'er i marine sedimenter forurenet med PAH'er (typisk fra (rå)-olie) (MacRae & Hall, 1998, Rockne & Strand, 1998, Coates et al., 1997, Zhang & Young, 1997).

5.2.5 Opsummering

Videngrundlag

Under aerobe forhold er typisk observeret nedbrydning af de undersøgte 2- og 3-ringede PAH'er. Viden om PAH'ers, bortset fra de simpleste 2- og 3-ringede, aerobe nedbrydning i grundvand under naturlige forhold er imidlertid lille. Konklusioner draget på grundlag af de få eksperimentelle undersøgelser er meget svage, og det er usikkert, hvorvidt resultaterne kan overføres til andre lokaliteter. Der synes dog at være et potentiale for adaptation af naturlige bakterier til nedbrydning af PAH'er efter længere tids eksponering under aerobe forhold. Under anaerobe forhold er observeret modstridende

resultater med hensyn til naphthalens nedbrydelighed, og viden om øvrige PAH'ers nedbrydelighed er forsvindende.

Typisk scenario

På tjæreforurene lokaliteter vil der i kilde-området oftest optræde separat fase af tjære, hvilket resultere i høje koncentrationer af en kompleks blanding af stoffer i grundvandet i de øvre akviferer. Aerob nedbrydning af de lettere opløselige og lettere nedbrydelige tjæreforbindelser (phenoler og monoaromatiske kulbrinter) vil typisk føre til at ilten opbruges, således at der opstår anaerobe forhold. Anaerob nedbrydning af disse lettere nedbrydelige tjærekompener kan sågar (som eksempelvis ved Pensacola lokaliteten) føre til at andre elektron acceptorer (NO_3^- , Fe(III) etc.) også opbruges, og der med tiden opstår methanogene forhold.

Grundet de tungere PAH'ers lave vandopløselighed og stærke hydrofobicitet optræder de kun i begrænsede koncentrationer og udbredes kun langsomt udenfor kilde-området. I en aerob akvifer er det således ikke umuligt, at naturlig nedbrydning kan holde udbredelsen af en forureningsfane i en stationær tilstand og for nogle stoffer resultere i tilbagetrækning af forureningsfanen, hvorimod tilbagetrækning af fanen for andre stoffer og specielt selvrensning af selve kildeområdet sandsynligvis vil tage uendeligt lang tid. Fjernelse af kilden, herunder residual tjære, vil muligvis på længere sigt kunne resultere i nedbrydning af den resterende forurening i kildeområdet. Der hersker dog stor usikkerhed med hensyn til de tungere PAH'er.

6 Oprensningmetoder

I dette afsnit gennemgås en række oprensningmetoder for PAH-forureninger, som er baseret på biologisk nedbrydning. Fuldskala erfaringer begrænser sig dog især til landfarming, milekompostering og bioventilering. Generelt beskrives store fjernelsesgrader ved de anførte metoder, men fjernelseren er generelt ikke veldokumenteret. I Danmark er der udført en række forsøgsoprensninger på gasværker, hvor der er fundet begrænset effekt af biologiske metoder. Til sammenligning ses der markant højere rensningsgrader for PAH'er ved anvendelse af termiske metoder f.eks. termisk desorption.

Danske jordrensere

Som et tillæg til ovenstående er det søgt at indsamle oplysninger om rensning af PAH-forurenet jord fra danske jordrensningsfirmaer. Der har dog været sparsomme tilbagemeldninger, hvilket kan understrege vanskelighederne ved tolkning af fuldskala biologisk behandling af PAH-forurenet jord.

6.1 Metoder

Oprensningmetoder

I tabel 6.1 er listet en række oprensningmetoder, som er refereret anvendt til oprensning af PAH-forurenet jord og grundvand. Det ses af tabellen, at der for on-site/ex site metoderne generelt er refereret fra oprensninger i laboratorie-/pilotskala, dog er især milekompostering anvendt ved en del fuldskala projekter.

For in situ metoderne er der overvejende udført fuldskala projekter. Metoderne har primært haft til sigte at nedbryde de lettest flygtige forbindelser i jord og grundvand på især nedlagte gasværker, hvor der udover PAH'er ligeledes er mere flygtige og lettere nedbrydelige forureningskomponenter såsom phenoler og BTEX'er.

Tabel 6.1

Oversigt med refererede oprensningemetoder.

Metoder	Skala for oprensning		Generel omtale i oversigtsartikler m.m.
	Laboratorie- og pilotskala	Fuldskala	
On-site/Ex site			
Landfarming	5, 6	7, 8, 9	10, 11, 12
Milekompostering	3, 6, 13	16, 17, 18, 19, 20	1, 2, 10, 12, 21
Tilsætning af detergenter	1, 3, 14, 15		25
Tilsætning af hvide forrådnelse svampe (White Rot fungi)	4, 22, 23, 53, 54, 55		
Tilsætning af andre svampe	56, 57		21, 24
Bioreaktorer:			
• Soil slurry/Bio slurry	25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 58	9	10, 11, 12
• Andre ikke specificeret	32, 13, 33, 34, 35, 36		14, 37, 38
In situ			
Biosparging		39, 59	12
Bioventing		40, 41, 42, 43, 44, 59	12
Infiltration af vand: Iltet vand/næringsstoffer etc.	44	45, 60	12, 46
Phytoremediering	47, 48		10
Forbehandling			
Opvarmning	49		
Biologisk vandrensning Anvendt i forbindelse med pump & treat og forceret udvaskning		50, 51, 52	12
1. Miljøstyrelsen (1999a), 2. Miljøstyrelsen (1999b), 3. Miljøstyrelsen & Frederiksberg Kommune(1996), 4. Frederiksen, O.V. (1998), 5. Drake et al.(1997), 6. Brooks et al.(1998), 7. Herner et al.(1998), 8. Filauro et al.(1998), 9. Harmsen et al. (1997), 10. Henner et al.(1997), 11. Hughes et al. (1997), 12. Mueller et al.(1996), 13. Stolzenburg & Duner (1998), 14. Ghosh & Yeom (1997), 15. Madsen & Kristensen (1997), 16. Guerin (1999), 17. Potter et al.(1999), 18. Valo (1999), 19. Porta et al. (1997), 20. Eiermann & Bolliger (1995), 21. Bonten et al. (1998), 22. Harayama (1997), 23. Yeom (1995), 24. Cutright (1995), 25. Brooks et al.(1998), 26. Tabak et al.(1998b), 27. Rutherford et al. (1998), 28. Banerjee et al.(1997), 29. Pinelli et al.(1997), 30. Woo et al. (1997), 31. O'reilly et al.(1997), 32. Nieman et al.(1999), 33. Cho & Jong (1997), 34. Nelson & Maier (1995), 35. Hurst et al.(1996), 36 Uraizee et al.(1997), 37. Thiele & Bruemmer (1998), 38. Carmichael & Frederick (1997), 39. Leahy et al.(1997), 40. Filauro et al.(1998), 41. Nickerson & Baker (1996), 42. Würdemann et al. (1995), 43 Alleman et al. (1995), 44. Prince et al. (1997), 45. Montgomery et al. (1997), 46. Goyer et al.(1995), 47. Pradhan et al. (1998), 48. Reilley et al. (1998), 49. Bonten et al. (1999), 50. Pluim et al. (1998), 51. Machate & Kettrup (1998), 52. Kiesele-Lang (1996), 53. Kotterman et al. (1999), 54. Bogan & Lamar (1999), 55. Rodríguez-Vazquez et al (1999), 56. Harmsen et al. (1999), 57. Clemente et al (1999), 58. Lundstedt et al. (1999), 59. O'Melia et al. (1999), 60. Stieber et al. (1999).			

6.2 Rensningseffekter

Med henblik på at eksemplificere erfaringer med effekten af udvalgte biologiske oprensningemetoder er der i tabel 6.2 listet en række rapporterede fjernelsesgrader ved forskellige metoder. Der er generelt beskrevet relativt store reduktioner i PAH-koncentrationerne ved de anvendte metoder.

Table 6.2

Rensningseffekter beskrevet for udvalgte biologiske jordrensningsmetoder.

Metode	Fjernelse af PAH'er i %	Reference
Bioreaktorer (Soil slurry/ Bio slurry)	62	2
	74-97*	3
Kompostering	71-91	1 ^A
	97-99,6	1 ^B
	48-74	2
	50-90	3
Landfarming	67-80	1 ^C
	62	2
	14-99,8*	3
	46-90	4

1. Miljøstyrelsen (1999b), 2. Brooks et al. (1998), 3. Hughes et al. (1997), 4. Miljøstyrelsen (1999a).
 *Målt for enkeltkomponenter.
^A Refereret fra Bioteknisk Jordrens, ^B Refereret fra BioSoil, ^C Refereret fra Herner et al.

Kontrolforsøg

Generelt er de bestemte fjernelsesgrader ikke veldokumenterede, og der foreligger ikke oplysninger om prøvetagningsprocedure, prøvetagnings- og analyseomfang etc.

Videre bemærkes det, at der ved de i tabel 6.2 viste forsøg typisk ikke er udført kontrolforsøg, som dokumenterer effekten af selve den mekanisk behandling af jorden, hvor den blandes, sigtes, knuses etc. Det er derfor usikkert i hvilket omfang de beskrevne fjernelser (rensningseffekter) i tabel 6.2 reelt skyldes egentlig rensning ved nedbrydning eller blot er et resultat af påvirkninger af jorden ved jordhåndteringen. Dette betyder alt i alt, at effekten fra den biologiske nedbrydning givetvis er overestimeret ved forsøg som de anførte i tabel 6.2.

Tilsætning af humus (f.eks. flis)

Desuden kan tilsætning af en række hjælpestoffer ved de biologiske rensningsmetoder medvirke til en nedbringelse af den målbare mængde af PAH'er i jorden. F.eks. kan tilsætning af humus medvirke til en omfordeling af PAH'erne i jorden, således at PAH'erne bindes til humus og ikke ses ved almindelig ekstraktion (Frederiksen, 1998).

Manglende statistisk bearbejdning

Forholdet med den ofte lave dokumentationsgrad ved anvendelse af biologiske rensningsmetoder er belyst i en oversigtsartikel af Shuttleworth & Cerniglia (1995). Det konkluderes her, at monitoreringen ved mange sager med biologisk rensning udføres således, at der reelt ikke tilvejebringes et statistisk bevis for behandlingseffekten. Dvs. der udføres ikke tilstrækkeligt mange målinger, og der udføres ikke parallelle forsøg til kontrol af abiotisk nedbrydning etc. På trods af disse problemer er det i flere tilfælde beskrevet, at de biologiske metoder kan være egnede. De mest succesfulde biologiske metoder synes at være systemer som bioreaktorer, hvor jorden behandles under kontrollerede forhold.

Danske jordrensningsfirmaer

Med henblik på at fremskaffe informationer om biologisk behandling af PAH-forurenet jord i Danmark, er der under nærværende projekt rettet henvendelse til danske jordrensningsfirmaer. Der er kun kommet tilbagemelding fra Hovedstadens Jordrens. Hovedstadens Jordrens oplyser, at de ikke behandler PAH (tjære) forurenet jord biologisk. Når de behandler en jord forurenet med olie og mindre koncentrationer af PAH'er er deres erfaring, at der ikke er sker nogen (nævneværdig) nedbrydning af PAH-forbindelserne (Hovedstadens Jordrens, 1999).

6.3 Gasværkspakken

Miljøstyrelsen har gennem perioden 1990 - 1996 gennemført en række forsøgsprojekter med oprensning af forurening på gasværksgrunde. Der er udført forsøgsprojekter med henblik på afprøvning af in situ og on-site afværgeteknikker på følgende gasværksgrunde (Miljøstyrelsen, 1999a):

- Valby Gasværk.
- Hjørring Gasværk.
- Frederiksberg Gasværk.
- Esbjerg Gasværk.
- Mørkhøj Beholderstation.

Begrænset effekt af biologiske metoder

Resultaterne for de udførte oprensninger er resumeret i tabel 6.3. Det ses af tabellen at de biologiske oprensningsteknikker (on-site milekompostering) kun har haft en lille effekt, som var signifikant på Frederiksberg, men ikke statistisk bevist i Esbjerg. Den termiske on-site behandling gav derimod en markant oprensning af forurening fra et tjæreniveau før behandlingen på 1.500-8.300 mg/kg til et niveau efter behandlingen på 10-50 mg/kg (99,8 % reduktion).

Tilsvarende resultater er fundet ved et svensk teknologidemonstrations projekt (Naturvårdsverket, 1999) med gennemførelse af pilot/fuldskala forsøgsoprensninger af jord forurenet med bl.a. PAH'er. Der blev også her fundet høje rensningsgrader (>99%) ved termisk on-site behandling af PAH-forurenet jord og markant lavere rensningsgrader ved biologisk oprensning (bl.a. bio slurry metode).

Tabel 6.3

Resultater fra forsøgsoprensninger under gasværkspakken (Miljøstyrelsen, 1999a).

Lokalitet	Oprensningsteknik	Oprensningseffekt	Forsøgsperiode
Valby	On-site termisk behandling af jord.	99,8 % for tjæreindhold	
Hjørring	In-situ recirkulering af grundvand for stimulering af bionedbrydning, herunder tilsætning af næringsstoffer.	PAH-indhold i vandet for lavt (1-24 µg/l) til, at der kunne dokumenteres en oprensning (gjaldt i øvrigt også for NSO-forbindelser).	880 dage
Frederiksberg	On-site milekompostering. Tilsætning af detergenter, flis, næringsstoffer. Jorden vendt og ventileret.	For de 3-5 ringede PAH'er er der estimeret halveringstider fra 529 til 1428 dage ud fra 960 jordprøver.	496 dage
Esbjerg	On-site milekompostering, med recirkulation af vand. Tilsætning af næringsstoffer og detergenter. Jorden vendt.	Stor variation i resultater. Nedbrydning er ikke statistisk bevist. Der ses dog en reduktion i de målte PAH-koncentrationer fra start til de efterfølgende målinger.	180 dage
Mørkhøj	In situ forceret udvaskning med detergenter.	Kun udført laboratorieforsøg, idet udvaskningseffekten i moræneleren var for lille.	-

Tilgængeligheden skal øges

Forsøgsprojekterne illustrerer således, at der er begrænsninger ved de biologiske metoder. Mulighederne og begrænsninger for de biologiske metoder er diskuteret af Mahro et al. (1996b), hvor det bl.a. er beskrevet, at problemerne med den begrænsede biologiske oprensning af ældede PAH-forureninger er, at massetransporten fra sorberet PAH og PAH bundet i tjærefaser til mere biotilgængelige faser ikke kan følge med nedbrydnings-raten. På baggrund af dette foreslår Mahro et al. (1996b), at der i forbindelse med forskning/udvikling af biologiske oprensningsteknikker fokuseres mere på proces-tekniske metoder og forbehandlingsmetoder som:

- separation af ikke forurenede jordpartikler,
- reduktion af jord- og tjære partikelstørrelser,
- anvendelse af metoder til at separere og opløse tjære partikler.

6.4 Dokumentation for oprensning

Opsummering

Der er i dette kapitel gennemgået en række metoder, som er anvendt til rensning af PAH'er i jord og grundvand. For visse projekter med biologiske rensemetoder er der rapporteret om betydelige oprensningseffekter (tabel 6.2), hvorimod der ved en række demonstrationsprojekter på danske gasværker kun er set en lille effekt ved de anvendte teknikker (tabel 6.3). Fra de danske jordrensere er der ikke tilvejebragt information, som belyser en rutinemæssig anvendelse af de biologiske rensemetoder til fuldskala oprensninger.

Der er således en kontrast mellem de listede oprensningseffekter i tabel 6.2, og hvad der er erfaret med f.eks. oprensninger på danske gasværker. De nedbrydningsrater, der i øvrigt iagttages ved naturlige forhold i jord og grundvand, jf. kapitel 5, understøtter erfaringerne fra forsøgsoprensningerne på danske gasværker.

Dokumentation af rensningseffekter

Det er helt afgørende for biologiske fuldskala oprensningsmetoder, at dokumentationen er tilstrækkelig. Betydning af dette forhold kan illustreres ved analyseresultater af 25 jordprøver udtaget fra den tidligere gasværksgrund på H.C. Ørstedvej på Frederiksberg (Frederiksberg Kommune, 1997). I tabel 6.4 er listede de behandlede analysedata, hvor det ses, at den gennemsnitlige PAH-koncentration er 2.498 mg/kg, mens median værdien er 544 mg/kg.

Tabel 6.4

Resultater af analyser af jordprøver fra gasværksgrund (Frederiksberg Kommune, 1997).

Totalindhold af PAH'er i mg/kg	
Minimum	11
Maksimum	48.000
Middelværdi	2.498
Median	544

Ved H.C. Ørstedvej er der jf. tabel 6.4. således enkelte jordprøver med meget højt PAH-indhold (tjæreklumper), som trækker gennemsnittet op. Det understreges, at dette afspejler forhold, som helt typisk observeres i forbindelse med forureningsundersøgelser på tjæreforurenede grunde.

Markant reduktion for at dokumentere biologisk nedbrydning

Efter homogenisering (blanding, sigtning etc.) af forurenede jord, jf. tabel 6.4., må det forventes at der kan måles en middelværdi for koncentrationen af PAH'er, som vil være tilnærmet median værdien. Dette betyder, at blot homogeniseringen af jorden i dette tilfælde kan medføre en reduktion i gennemsnitskoncentration af de målte PAH'er på ca. 80% (jf. data til tabel 6.4, og regnes som: $(2498-548)/2498$). Dette forhold illustrerer, at der skal observeres en markant reduktion af PAH-koncentrationen, før det med sikkerhed kan fastslås, at der har fundet en nedbrydning af PAH'er sted.

Dokumentation af biologisk nedbrydning

Som tidligere nævnt i kapitlet (Shuttleworth & Cerniglia, 1995) er behovet for dokumentation i form af et tilstrækkeligt antal analyser samt udførelse af parallelle forsøg til kontrol af abiotisk nedbrydning etc. essentielt, for at det med statistisk bevis kan dokumenteres, at der sker en biologisk nedbrydning af PAH'er.

6.5 Opsummering

Oprensningsmetoder baseret på biologisk nedbrydning

I litteraturen er der beskrevet en række oprensningsmetoder for PAH-forureninger, som er baseret på biologisk nedbrydning. Fuldskalaerfaringer begrænser sig dog især til landfarming, milekompostering og bioventilering. Generelt beskrives store fjernelsesgrader ved de anførte metoder, men fjernelsen er generelt ikke veldokumenteret. I Danmark er der udført en række forsøgsoprensninger på gasværker, hvor der er fundet begrænset effekt af biologiske metoder. Til sammenligning ses der markant højere rensningsgrader for PAH'er ved anvendelse af termiske metoder f.eks. termisk desorption.

Dokumentation ved biologisk oprensning

Som for nedbrydningsforsøg medfører PAH-forureningers heterogene fordeling i jorden, at der er store variationer på bestemmelser af PAH-koncentrationer i jord ved oprensninger. I forbindelse med biologiske oprensninger homogeniseres jorden ofte ved blanding, sigtning m.v. Herved ændres PAH'ernes fordeling i jorden, således at variationerne vil blive mindsket. Dette kan misfortolkes, som at der er opnået en fjernelse af forureningen ved biologisk nedbrydning. De nævnte forhold illustrerer, at der er behov for dokumentation i form af et tilstrækkeligt antal analyser, samt udførelse af parallelle forsøg til kontrol af abiotisk nedbrydning, effekt af homogenisering etc., for at det statistisk kan dokumenteres, i hvilket omfang PAH'erne bionedbrydes under oprensninger.

7 Analyse- og monitoringsmetoder

I dette kapitel gennemgås forslag til analyse- og monitoringsmetoder, som kan anvendes ved karakterisering af PAH-forureninger og ved vurdering af PAH nedbrydning på PAH-forurenede lokaliteter.

7.1 Karakterisering og analyse af PAH-forureninger

Forureningsundersøgelse

I det følgende gennemgås og gives forslag til metoder der kan anvendes ved karakterisering af PAH'er ved forureningsundersøgelser på f.eks. gasværksgrunde og andre tjæreforurenede grunde. Efterfølgende beskrives tillige alternative metoder, såsom bio- og biotilgængelighedstest, som kan supplere de traditionelle undersøgelsesmetoder med oplysninger om toksicitet og nedbrydelighed af PAH'er.

7.1.1 Forureningskarakterisering

Forslag til karakterisering af PAH-forureninger tager udgangspunkt i "Branchevejledningen for forurenede tjære/asfaltgrunde" (Miljøstyrelsen, 1998b) og "Vejledning om prøvetagning og analyse af jord" (Miljøstyrelsen, 1998c).

Indledende karakterisering

Der foretages en indledende karakterisering af samtlige jordprøver, der udtages i forbindelse med feltarbejde, hvilket bør omfatte:

- registrering af laggrænser i jordprofilet,
- geologisk karakterisering,
- registrering af misfarvninger,
- registrering af forureningspartikler/-klumper (forekomst af tjæreklumper).
- registrering af forureningsfaser (udbredelse af f.eks. fri tjære).

Visuel bedømmelse af tjæreklumper

Ovenstående feltobservationer kan være særdeles betydende for fortolkningen af forureningsstyrken, idet selv små tjæreklumper kan give meget store bidrag til en jordprøves indhold af PAH'er. Betydningen af forureningsbidraget fra tjæreklumper i jorden, er set ved en række undersøgelser på gasværker (f.eks. HNG, Gladsaxe Kommune & Miljøstyrelsen, 1994, Miljøstyrelsen & Frederiksberg Kommune, 1996, Frederiksberg Kommune, 1997, Frederiksberg Kommune, 1999).

Feltmetoder

Til hjælp for udvælgelse af jordprøver til analyse på tjære/asfaltgrunde, samt til afgrænsning af forureningen anbefales det i branchevejledningen (Miljøstyrelsen, 1998b), at der foretages måling af tjæreindhold ved ekstraktmetoden eller immunoassay. En anden feltmetode til bestemmelse af PAH'er/tjære er fluorimeter-metoden.

Farveekstraktion

Ved ekstraktmetoden ekstraheres en jordprøve med et opløsningsmiddel, hvorpå ekstraktets farve vurderes ud fra en farveskala af en række standarder eller standardfotos. Ved metoden opnås en semikvantitativ bestemmelse af tjæreindholdet, som kan afsløre tjæreforureninger, der hverken lugter eller er synlige (Miljøstyrelsen, 1998b).

Immunoassay

Immunoassay metoden er baseret på immunoassay teknologi og er specifik for PAH. PAH ekstraheres fra jorden, og ekstraktet tilsættes reagenser bl.a. antistoffer/enzymer, som reagerer med farve, hvis prøven indeholder PAH

indenfor forud definerede koncentrationsintervaller. Normalt anskaffes 2 eller 3 testniveauer, f.eks. 1, 5 og 50 mg/kg, men testniveauer kan anskaffes efter behov (Miljøstyrelsen, 1998c).

Fluorimeter

Fluorimeter-metoden er baseret på fluorescens princippet. Når organiske stoffer, især aromatiske forbindelser (f.eks. benzen og PAH) og i mindre grad dobbeltbindinger og carbonylgrupper (f.eks. ketoner), bestråles kortvarigt med UV-lys, afgives energi i form af fluorescens. Andre organiske stoffer herunder andre oliestoffer som alkaner (parafiner) og uforurennet jord har en meget lav naturlig fluorescens.

Vurdering af feltmetoderne

Fordelene ved immunoassay og farveekstraktion metoderne ligger i et hurtigt analyseresultat (ca. 10 min.) samt beskedne omkostninger sammenlignet med traditionelle kemiske analyser. Ulempen ligger i håndtering af forskellige opløsningsmidler i felten, hvor det kan være svært at opnå de rigtige arbejdsbetingelser og dermed sikkerhedsforanstaltninger ved udførelsen. Fluorimetermetoden er ikke specifik overfor PAH'er som immunoassay og farveekstraktion metoderne, hvilket gør den mindre egnet til at bestemme forureningsstyrker. Fluorimetermetoden kan især anvendes til at screene jordoverflader for at klarlægge områder med maksimum koncentrationer (Miljøstyrelsen, 1998b og Miljøstyrelsen, 1998c).

GC-bestemmelser

PAH'er kan bestemmes som ekstraherbare, organiske stoffer ved GC/FID eller ved specifik bestemmelse af de enkelte PAH-komponenter ved GC/MS. I "Vejledning om prøvetagning og analyse af jord" (Miljøstyrelsen, 1998c) anbefales anvendt GC/MS-SIM med 16 timers toluen ekstraktion af jordprøven. Ved GC/MS-SIM metoden sikres en specifik bestemmelse af enkeltkomponenterne og lave detektionsgrænser på ca. 0,005-0,1 mg/kg for enkeltkomponenter (Miljøstyrelsen, 1998c). Ved bestemmelse af PAH'er i vand anvendes ligeledes toluen som ekstraktionsmiddel. Der opnås detektionsgrænser på ca. 0,01-1 µg/l for enkeltkomponenter (Miljøstyrelsen, 1998b).

Prøvetagning og analyse af jord

Analysemetoden GC/MS-SIM og feltmetoderne immunoassay og fluorimeter er beskrevet nærmere i "Vejledning om prøvetagning og analyse af jord" (Miljøstyrelsen, 1998c). I vejledningen er ligeledes beskrevet procedure ved prøvetagning af jord.

7.1.2 PAH'er til analyse

PAH'er

I tabel 7.1 er listet PAH'er, som må karakteriseres som velundersøgte mht. nedbrydning i jord. Disse er baseret på omtalte PAH'er i litteraturen, som har ligget til grund for dette projekt. For grundvand er det stort set kun naphthalener og phenanthren, som kan karakteriseres som velundersøgte.

Undersøgte enkeltkomponenter

På baggrund af forekomsten og toksiciteten af de enkelte PAH'er har Miljøstyrelsen valgt, at opstille kvalitetskriterier for udvalgte PAH'er, se tabellen Miljøstyrelsen (1998a). Ved beskrivelse af PAH-forureninger anbefales som udgangspunkt undersøgt de PAH'er, hvortil Miljøstyrelsen har opstillet kvalitetskriterier. For at følge en større andel af forureningsmassen ved f.eks. beskrivelse af mulig nedbrydning, foreslås det at der suppleres med undersøgelse af de 16 US/EPA PAH'er, se tabel 7.1.

Tabel 7.1

Udvalgte PAH'er til undersøgelser.

¹ Miljøstyrelsen (1998a).
Oprydning på forurenede lokaliteter.

* Anført kriterie for summen af de mærkede PAH'er (PAH-total).

Stofnavn	"De 16 US-EPA PAH'er"	Kvalitetskriterier ¹	
		Jord (mg/kg TS)	Grundvand (µg/l)
Naphthalen 1-methylnaphthalen 2-methylnaphthalen Biphenyl	X		1,0
Acenaphthylen Acenaphthen Fluoren Phenanthren Anthracen	X X X X X		
Fluoranthren Pyren Benzo(a)anthracen Chrysen	X X X X	1,5*	0,2*
Benzo(j)fluoranthren Benzo(b)fluoranthren Benzo(k)fluoranthren Benzo(e)pyren Benzo(a)pyren	X X X X X	1,5* 1,5* 1,5* 0,1 (1,5*)	0,2* 0,2* 0,2*
Indeno(1,2,3,cd)pyren Benzo(g,h,i)perylene Dibenzo(a,h)anthracen Coronen	X X X X	1,5* 1,5* 0,1 (1,5*)	0,2* 0,2*

Øvrige tjærekomponenter

Tjære indeholder udover PAH'er også phenoler, NSO-forbindelser og monoaromater. Den ekstraherbare organiske fraktion af tjære indeholder ca. 10 pct. phenoler, ca. 85 pct. PAH, ca. 3-5 pct. NSO-forbindelser og 2-3 pct. monoaromater. I jorden vil PAH'er være den væsentlige forureningskomponent, men ser man derimod på koncentrationen af tjærestoffer i vandfasen i ligevægt med tjære er fordelingen mellem stofgrupperne anderledes. Her udgør PAH omkring 15 pct., hvorimod NSO-forbindelserne udgør 35-40 pct. og phenolerne omkring 45 pct., hvilket skyldes, at opløseligheden for PAH'er i vand er meget lille (Miljø styrelsen, 1998b). Dette projekt omhandler PAH'er, men det fremgår af ovenstående, at det ved undersøgelser af tjæreforurenede grunde ligeledes er relevant at undersøge for phenoler, monoaromater og NSO-forbindelser i grundvand.

Hvorfor udføre biotests?

7.1.3 Biotests

Anvendelse af biotests på komplekse jordprøver kan, sammen med resultater fra traditionelle undersøgelser, bidrage med direkte information om tilgængelighed, nedbrydning og toksicitet af de forurenende stoffer på tjære- og PAH-forurenede lokaliteter. Tjæreforurening er et godt eksempel på en forurening med en kompleks blanding af mange enkeltkomponenter. Ved biotest vil den samlede toksiske virkning af alle stoffer i den komplekse blanding kunne kvantificeres, uanset at der ofte er tale om ukendte stoffer med ukendte virkninger (Baun, 1998).

Biotestorganismer

Der findes i litteraturen eksempler på en række biotest metoder, som er blevet anvendt i forbindelse med undersøgelse af tjære- og PAH-forurenet jord og jordekstrakter. Således kan nævnes biotest med følgende organismer:

- Bakterier: (*Escheria coli*, *Pseudomonas putida*, *Photobacterium phosphoreum*, *Salmonella typ.TA98*, *Salmonella typ.TA100*, *Salmonella typ.TA1535*, nitrificerende og methanogene bakterier (Reid et al., 1999b, Würdemann et al., 1995, Ginn et al., 1995, Madsen et al., 1997, Madsen og Kristensen, 1999, Dahi & Jensen, 1997).
- Alger: *Selenastrum capicornutum* (Baun, 1998), *Scenedesmus subsciscatus* (Hund & Traunspurger, 1994).
- Annelider: *Eisenia foetida*, *Eisenia fetida* (Santini et al., 1999, Hund & Traunspurger, 1994).
- Krebsdyr: *Daphnia magna* (Hund & Traunspurger, 1994).
- Diverse organismer: regnorme, nematoder (Hund & Traunspurger, 1994).
- Planter: Brøndkarse (*Lepidium sativum*), *Avena sativa*, *Brassica rapa* (Hund & Traunspurger, 1994).
- Fisk: *Brachydanio rerio* (Hund & Traunspurger, 1994).

De forskellige typer af test har omfattet følgende effekter: Respiration (mikroorganismer), nitrifikation (mikroorganismer), biomassebestemmelse (regnorm, planter), antal individer og effekt/overlevelse (regnorme, nematoder, bakterier, krebsdyr, fisk).

Hund & Traunspurger (1994) vurderer, at biotest med anvendelse af jordekstrakter medfører en bedre kvantificering af toksiciteten end direkte anvendelse af jordsuspensioner.

Høje detektionsgrænser

Problemet ved biotests kan være høje detektionsgrænser, når komplekse forureninger testes, men ved at kombinere biotests og opkoncentreringsteknikker er det muligt også at teste toksiciteten på mindre forurenede prøver (Baun, 1998).

Følsomheden/omfang af reaktion over for forureninger i jord afhænger dels af testorganismen og dels af forureningens art og koncentration. I forbindelse med PAH-forurenede jord er der, ved udførelsen af en 30 min. IC₅₀ test med forskellige organismer, registreret følgende følsomhed/omfang af reaktion, med mest sensitive organisme nævnt først (Keddy et al., 1995):

Selenastrum capicornutum (alge) > *Eisenia foetida* (regnorm) > *Photobacterium phosphoreum* - *Microtox* (bakterie) > *Daphnia magna* (krebssdyr) > *Lettuce* (salat).

Microtox tests

Hund & Traunspurger (1994) ser derimod, at Microtox test (*Photobacterium phosphoreum*) er den biotest, der synes at være mest følsom over for forureninger, herunder PAH-forurening af jord. Den høje følsomhed ved Microtox testen er vurderet delvis at kunne skyldes, at mikroorganismen reagerer på naturligt forekommende stoffer i jorden. Således kan det ikke udelukkes at microtox test vil medføre "falske positive resultater" (Hund & Traunspurger, 1994).

Test batteri

Generelt er det vurderet, at der ikke findes nogen enkelt test, som alene er egnet til vurdering af toksicitet af tjære- og PAH-forurenede jord. Dette vurderes delvis at kunne forklares ud fra testorganismernes forskellige følsomhed over for en given forurening, ligesom de forskellige testorganismer har for-

skellige følsomhed overfor forskellige typer stofsammensætninger af forureninger. Således er det vurderet nødvendigt, at udføre flere forskellige typer af biotests (opstille et test batteri) med forskellige testorganismer. (Hund & Traunspurger og 1994, Keddy et al., 1995).

Toksicitet ved nedbrydning

Toksicitet af nedbrydningsprodukter i forbindelse med nedbrydningen af 2-4 ringede PAH-forbindelser er registreret i enkelte biotest. Således var der en øgning i toksiciteten (jordekstrakt fra PAH-forurenede jord) på *Daphnia magna* indenfor den periode, hvor nedbrydningen af 2-4 ringede PAH-forbindelser foregik (Hund & Traunspurger, 1994).

Generelt ses dog en aftagende toksicitet i forbindelse med nedbrydningsforsøg, hvilket kan skyldes, at nedbrydningsprodukterne er mindre toksiske. I tabel 7.2 er listet testmetoder og tilhørende referencer, hvor der ved nedbrydningsforsøg er observeret aftagende toksicitet som følge af nedbrydning. Udførelse af biotest vil således kunne anvendes til at vurdere effekten og effektiviteten af en eventuel oprensning af den forurenede jord.

Tabel 7.2

Forsøg med bio tests, hvor der er observeret aftagende toksicitet ved nedbrydning af PAH-forurenede jord.

Test/organismer	Reference.
Bakterier: Microtox	1, 3, 5
Nitrificerende & Methanogene	4, 5
Regnorme <i>Eisenia foetida</i>	2
Springhale <i>Folsomia candida</i>	4, 5
Mutagentest* <i>Sal. typ.TA100 og TA1535</i>	6
1. Würdemann et al., 1995, 2. Santini et al, 1999, 3. Ginn et al., 1995, 4. Madsen et al., 1997, 5. Madsen og Kristensen, 1997, 6. Dahi & Jensen, 1997. *Observeret ingen reduktion i toksicitet med <i>Sal. typ TA89</i>	

Opsummering

På baggrund af de foreliggende data kan der ikke umiddelbart gives konkrete anbefalinger til anvendelse af biotests, men der vil formodentligt oftest være behov for et testbatteri af flere metoder for sikre brugbare resultater. Anvendeligheden af biotest kan være relevant at undersøge, fordi forureninger med tjærestoffer er meget komplekse og beskrives derfor vanskeligt ved kemiske analyser.

7.1.4 Biotilgængelighed

I dette afsnit gives en vurdering af metoder anvendt til bestemmelse af PAH'ernes biotilgængelighed i jord.

Bestemmelse af biotilgængelighed

For at kunne vurdere potentialet for naturlig nedbrydning eller biologisk oprensning af PAH-forurenede jord vil en bestemmelse af den biotilgængelige andel af PAH'er være relevant. Den biotilgængelige andel af PAH'er er stærkt varierende og er afhængig af ældning.

Metoder

Anvendeligheden af metoder til bestemmelse af biotilgængelighed af PAH'er fra jord/sediment bl.a. er undersøgt af Loibner et al. (1998), Semple et al. (1999), Reid et al. (1999a), Cuypers et al. (1999) og Macrae & Hall

(1998). Metoderne er listet i tabel 7.3. Dokumentationen for metodernes anvendelse i forbindelse med traditionelle tjære-/PAH-forureninger er begrænset. I tabellen er knyttet nogle umiddelbare vurderinger af "fordele" og "ulemper" ved metoderne. I tabel 7.3 henvises til figurerne 7.1 og 7.2, som viser at der ved to undersøgelser er observeret gode sammenhænge mellem PAH-nedbrydning og den bestemte biotilgængelighed. Udover de listede metoder i tabel 7.3 findes tillige en række andre metoder, som kan være relevante at anvende ved bestemmelse af biotilgængelighed bl.a.:

- Udvasning med detergenter (Volkering et al., 1998).
- Tilsætning af mikroorganismer, mekanisk stress og frysning (Eschenbach et al., 1998).

Tabel 7.3

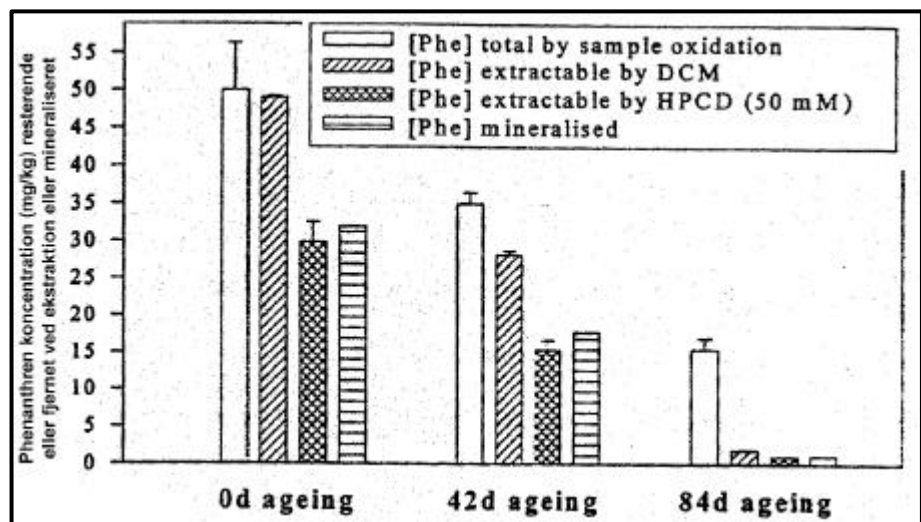
Biotilgængelighed bestemmelse - opstilling og vurdering.

Metode	Fordele/Ulempe ved metoder til bestemmelse af PAH'ers biotilgængelighed i jord.		Afprøvet på	Ref.
	"Fordele"	"Ulemper"		
Ekstraktion: Superkritisk med carbondioxid	God estimation af biotilgængelighed afh. af ældning ved højt indhold af OM**.	Metoden overestimerer biotilgængelighed ved "lavt" indhold af OM** i jorden.	Jord tilsat 4 PAH'er* (0-8 % OM**)	1
Ekstraktion med HPCD (hydroxypropyl- β -cyclodextrin)	God estimation af biotilgængelighed før og efter ældning af tilsat PAH, se figur 7.1.	Betydning af indhold af OM** i jord ikke klarlagt.	Jord tilsat ^{14}C -phenanthren	2
Oxidation med persulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	God estimation fra lav til høj biotilgængelighed, se figur 7.2.	Testet på havnesediment med højt indhold af OM**.	PAH-forurenet havnesediment (11-16% OM**)	3
PTD (Polyethylen Tube Dialyse)		Overestimerer biotilgængelighed. Kun testet på marint sediment med højt indhold af OM**.	PAH-forurenet marint sediment (11-14% OM**)	4

*Phenanthren, anthracen, fluoranthen og pyren
 **Organisk materiale.
 1. Loibner et al., 1998, 2. Semple et al., 1999, Reid et al., 1999a, 3. Cuypers et al., 1999, 4. Macrae & Hall, 1998.

Figur 7.1

Betydning af ældning af phenanthren på ekstraktionseffekten med DCM (dichlormethan) eller HPCD (hydroxypropyl- β -cyclodextrin) og nedbrydningen. Oxidation=Afbrændning (prøve destruktion). (efter Reid et al., 1999a).

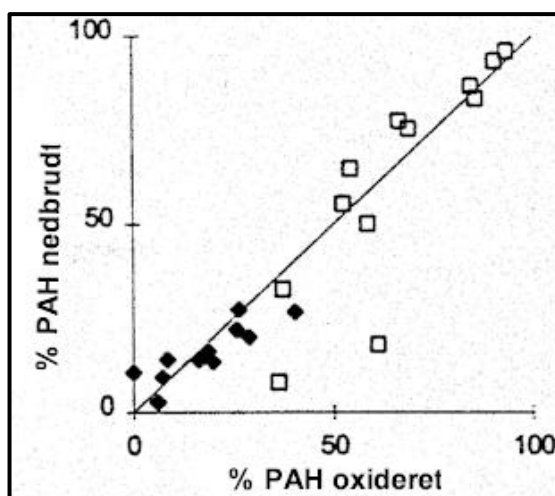


I figur 7.1 er vist resultaterne fra forsøg udført af Reid et al. (1999a), hvor der er anvendt overfladejord tilsat ^{14}C -phenanthren. Resultaterne er ligeledes kommenteret i tabel 7.3. Mineralisering af phenanthren er undersøgt med et respirometer, dvs der er målt for dannelsen af $^{14}\text{CO}_2$. Det ses af figuren, at der efter en forsøgsperiode på 84 dage er en betydelig forskel på den mængde PAH'er, der kan ekstraheres med DCM og HPCD, og den mængde der kan genfindes ved afbrændning. Dette indikere af phenanthren eller dele af phenanthren molekylet indbygges i jordens matrix.

I figur 7.2 er vist resultater fra forsøg udført af Cuypers et al. (1999), hvor to forskellige typer havnesediment er undersøgt ved nedbrydningsforsøg og ved tilsætning af persulfat. Resultaterne er ligeledes kommenteret i tabel 7.3. Nedbrydningsforsøgene er udført med tilvænnede kulturer ved 30°C over en periode på 21 dage. Biotilgængeligheden er søgt bestemt ud fra den mængde af PAH'er der kan oxideres ved tilsætning af kaliumpersulfat.

Figur 7.2

Procentandel af PAH'ers nedbrydning vs. persulfat oxidation. Testet på 2 forskellige sedimenter med lavt (ca. 200 mg PAH/kg, ♦) og højt (ca. 2.000 mg/kg, □) indhold af PAH'er (efter Cuypers et al., 1999).



Fri forureningsfase

Metoderne listet i tabel 7.3 er ikke afprøvet på systemer med fri tjærefase. Volkering et al. (1998) har dog fundet, at ekstraktion med detergenterne Brij 35 og Triton X-100 giver en god estimation af den nedbrydelige forureningsfraktion (biotilgængeligheden) ved tilstedeværelse af fri oliephase. Denne metode er således ikke afprøvet på PAH-forurening fra tjære.

Opsummering

Ved de beskrevne metoder til bestemmelse af biotilgængelighed, ekstraheres eller oxideres der generelt PAH-mængder i samme størrelsesorden, som nedbrydes mikrobielt ved de pågældende undersøgelser. Det er dog vanskeligt at vurdere, hvorledes disse metoder vil være anvendelige under betingelser svarende til forskellige situationer ved forureningsundersøgelser på f.eks. gasværker og andre PAH-forurenede lokaliteter, hvor der typisk findes tjæreklumper i jorden. Der er behov for udvikling af metoder til bestemmelse af biotilgængelighed, som kan vurdere effekt af naturlig nedbrydning og biologisk oprensning. Metoderne kan måske også anvendes i forbindelse med risikovurderinger. Pt. findes dog ikke veludviklede og -dokumenterede metoder.

7.2 Beskrivelse af nedbrydning

7.2.1 Jord

Monitering af forureningskoncentration

For at følge en udvikling i koncentrationen af PAH'er i jord over tid, og dermed en eventuel nedbrydning af PAH'er, er det vigtigt at anvende samme analysemetode ved beskrivelse af en given lokalitet. Et skift i analysemetode f.eks. imellem forskellige undersøgelsesfaser kan medvirke til uensartede koncentrationsbestemmelser, hvorved den ofte langsomme nedbrydning af PAH'er er vanskelig at vurdere. På tilsvarende vis er det vigtigt med en standardiseret prøvebehandling igennem hele monitoringsforløbet.

Karakterisering og analyse af PAH-forureninger er beskrevet nærmere i afsnit 7.1.

Iltkoncentrationer i jord

Iltindholdet i jorden har betydning for nedbrydningen af PAH'er. For at vurdere nedbrydningspotentialen kan det derfor være nyttigt, at bestemme iltniveauet i jordens umættede zone. Forbruget af ilt i jorden kan ligeledes bruges, som et led i dokumentationen af, at der forekommer nedbrydning af PAH'er. Det skal dog bemærkes, at kraftige PAH-forureninger typisk forekommer i blandingsforureninger med lettere omsættelige forbindelser såsom monoaromater, phenoler etc. Et forbrug af ilt i jorden vil derfor ofte overvejende skyldes de lettere omsættelige forbindelser i en blandingsforurening.

Bestemmelse af ilt kan foretages med metoder, der kendes fra bioventilering og monitoreret naturlig nedbrydning af mineraloliekomponenter. Dette kan omfatte etablering af monitoringsboringer, hvorfra jordens poreluft kan monitoreres for ilt. Udførelse af iltmålinger er nærmere beskrevet i Miljøprojekt omhandlende vakuumventileringssager fra Oliebranchens Miljøpulje (Miljøstyrelsen, 1998d) og "Vejledning vedrørende oprydning på forurenede lokaliteter" (Miljøstyrelsen, 1998a).

7.2.2 Grundvand

Beskrivelse af naturlig nedbrydning af PAH'er i grundvand er vanskeligt af flere årsager, såsom stoffernes meget lave vandopløselighed og at de nedbrydes meget langsomt. For at dokumentere en naturlig nedbrydning af PAH'er i grundvand kræves der et stort prøveantal over en lang periode, samt at analyserne udføres ensartet med lave detektionsgrænser.

Monitoringsboringer

For at beskrive den naturlige nedbrydning af PAH'er i grundvand skal der placeres en række monitoringsboringer, som eventuelt kan være eksisterende undersøgelsesboringer. I Miljøprojekt vedrørende naturlig nedbrydning af miljøfremmede stoffer i jord og grundvand (Kjærgaard et al., 1998) er dette gennemgået, hvor der er taget udgangspunkt i krav til risikovurdering af grundvand med nedbrydning (som i risikovurderingens trin 3 i vejledning om oprydning på forurenede lokaliteter, Miljøstyrelsen (1998a)).

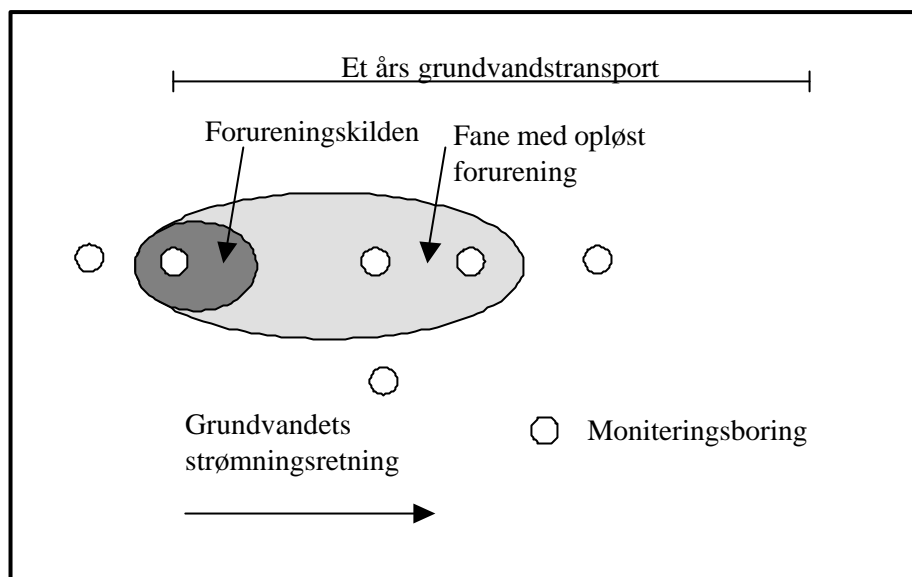
Jf. Miljøstyrelsen (1998a) kræves der som udgangspunkt monitoring i mindst tre boringer på en strømlinje nedstrøms forureningen (hertil kommer boringer, som skal benyttes til at kortlægge strømningsretning og forureningsomfang), se figur 7.3.

I Miljøstyrelsen (1998a) foreslås jf. figur 7.3, at boringerne skal udføres inden for en afstand som svarer til et års grundvandstransport, dog max. 100 m, idet kvalitetskriterierne for grundvand skal være overholdt i denne afstand (Miljøstyrelsen, 1998a).

Det er væsentligt, at monitoringsboringerne placeres og filtersættes optimalt såvel horisontalt som vertikalt i forhold til forureningsfanen. Dette stiller krav om en grundig kortlægning af strømningsforholdene i undersøgelsesfasen (Kjærgaard et al., 1998). Desuden er det ved tjæreforureninger vigtigt, at en eventuel fri fase af forureningen er kortlagt, hvorved kildeområdet for PAH'erne er kendt.

Figur 7.3

Eksempel på placering af undersøgelses-/moniteringsboringer i forhold til en forurening (Miljøstyrelsen, 1998a).



Monitering af forureningskoncentration

Miljøstyrelsen (1998a) foreslår at der som minimum udføres monitering 2 gange om året i 3 år, men for at følge en naturlig nedbrydning af PAH'er kræves der angiveligt en længere moniteringsperiode for at kunne dokumentere en stationær forureningsfane.

Redox i vand

Nedbrydningshastigheden afhænger jf. afsnit 5.2 (nedbrydning i grundvand) af redoxforholdene. Nedbrydning ses fortrinsvis, hvor der er ilt tilstede (aerobe forhold) og i mindre grad under forskellige iltfrie (anaerobe) redoxforhold. Det kan derfor udover bestemmelse af forureningskomponenterne, være hensigtsmæssigt, at udføre analyser og feltmålinger, som beskriver redoxforholdene. Herunder er listet et forslag til redoxparametre:

- Eh (redoxpotentiale)
- Ilt
- Nitrat/Nitrit
- Ammonium
- Jern-II, Mangan-II
- Sulfat/Sulfid
- Methan

Nedbrydningsprocesserne i en forureningsfane påvirker redoxforholdene, idet der ved nedbrydningen af forureningsstofferne forbruges elektronacceptorer (ilt, nitrat, sulfat etc.). Koncentrationerne og udbredelsen af de forskellige redoxparametre omkring en forureningsfane, indikerer således indirekte om der foregår/har foregået nedbrydningsprocesser.

For yderligere information om redoxprocesser henvises til Albrechtsen (1999), hvor der findes en gennemgang af de ovenstående listede redoxparametre, og hvor der foretages en gennemgang af tilhørende målemetoder.

7.3 Opsummering

Analyse af enkeltkomponenter

Til karakterisering af PAH-forureninger findes der en række feltmetoder samt traditionelle laboratorie metoder. Ved beskrivelse af PAH-forureninger anbefales som udgangspunkt undersøgt de PAH'er, hvortil Miljøstyrelsen har opstillet kvalitetskriterier. For at følge en større andel af forureningsmassen ved f.eks. beskrivelse af mulig nedbrydning, foreslås det at der suppleres med undersøgelse af de 16 US/EPA PAH'er.

<i>Biotests</i>	Ovenstående analyseprogram kan suppleres med biotests, biotilgængelighedstests og analyse for redoxparametre. Biotest kan beskrive toksiciteten af den komplekse blanding af stoffer, der typisk vil findes på tjære- og PAH-forurenede lokaliteter. Konkret vurderes biotests at være egnet til beskrivelse af toksicitet af perkolat, som udsiver fra affaldsdepoter. På baggrund af de foreliggende data kan der dog ikke umiddelbart gives mere konkrete anbefalinger til anvendelse af biotests, men der vil formodentlig oftest være behov for et testbatteri af flere metoder for at sikre brugbare resultater.
<i>Bestemmelse af biotilgængelighed</i>	Der findes en række metoder til bestemmelse af PAH'ers biotilgængelighed. Disse metoder kan anvendes til vurdering af effekten af naturlig nedbrydning og biologisk oprensning på PAH-forurenede grunde. Metoderne er imidlertid typisk afprøvet på marint sediment, hvorfor deres anvendelse ved undersøgelser af PAH-forurenede grunde ikke er velbeskrevet. Det vurderes således, at der kræves en videre udvikling og dokumentering af metoderne.
<i>Redoxparametre</i>	Nedbrydningshastigheden for PAH'er afhænger primært af redoxforholdene, hvorfor det kan være hensigtsmæssigt at udføre analyser for redoxparametre såsom ilt, nitrat, sulfat, jern m.v. i grundvandet og af ilt niveauet i jordens umættede zone. Koncentrationerne af de forskellige redoxparametre i grundvandet, samt monitoring af iltindholdet i jorden, kan også indirekte indikere, om der foregår/har forgået nedbrydningsprocesser i jord og grundvand
<i>Nedbrydning i grundvand</i>	For at dokumentere en naturlig nedbrydning af PAH'er i grundvand kræves der et stort prøveantal over en lang periode, samt at analyserne udføres ensartet med lave detektionsgrænser.

8 Konklusioner

I dette kapitel gennemgås de væsentligste konklusioner, som er tilvejebragt ved dette litteraturstudium vedrørende PAH'er i jord og grundvand.

Forureningskilder

Kilder til kraftige (hot-spot) PAH-forureninger er typisk tjæreforeninger. Dette gælder f.eks. på de tidligere gasværksgrunde og på forurenede grunde ved tjære/asfaltfabrikker og tjærepladser (for fiskegarn). Derudover findes der en række kilder, som har forårsaget PAH-forurening af mere diffus karakter, såsom trafik, forbrændingsanlæg m.v., samt deponeringer af affald.

PAH'ers karakteristika afgørende for nedbrydning

PAH'er er karakteriseret ved at være stoffer med lavt damptryk, lav vandopløselighed samt udprægede hydrofobe egenskaber. Disse karakteristika bevirker, at en meget lille fraktion af PAH'erne vil være tilknyttet vandfasen i jordmiljøet, hvorfor stofferne typisk er vanskeligt tilgængelige for nedbrydning.

Laboratorieforsøg vs. "naturlig nedbrydning"

Ved kunstigt optimerede laboratorieforsøg med varierende jord-/vandforhold er der under aerobe forhold set halveringstider fra <3 dage for naphthalen stigende til 30 - 300 dage for de tungere PAH'er, som f.eks. benzo(a)pyren. Under anaerobe forhold er der typisk set en langsommere nedbrydning. For de tungere PAH'er er der kun i få tilfælde rapporteret om nedbrydning under anaerobe forhold.

Nedbrydningshastigheden ved "naturlige betingelser" er noget langsommere:

- **Jord.** Ved nedbrydningsforsøg med jord fra PAH-forurenede grunde ses ved feltforsøg halveringstider på 6-16 år imod 200 - 1.700 dage ved forsøg i pilot-/laboratorieskala..
- **Grundvand.** Under aerobe forhold er typisk observeret nedbrydning af de undersøgte PAH'er. Bortset fra de simpleste 2- og 3-ringede, er viden om PAH'ers aerobe nedbrydning i grundvand under naturlige forhold imidlertid lille. Under anaerobe forhold er der observeret modstridende resultater med hensyn til naphthalens nedbrydelighed, og viden om øvrige PAH'ers nedbrydelighed er forsvindende

Biotilgængelighed afgørende for nedbrydning

Det ses af ovenstående, at der typisk observeres en meget hurtigere nedbrydning af PAH'er ved laboratorieforsøg med vandige opløsninger end ved undersøgelser af jord og grundvand fra PAH-forurenede grunde. Disse forskelle skyldes primært forskelle i den opløste andel af PAH'erne og dermed deres biotilgængelighed for nedbrydning. Ved tilstedeværelse af tjære findes PAH'er primært i tjærefasen. PAH'erne sorberes desuden stærkt til jordens naturlige indhold af organisk materiale. PAH'er i tjærefase og sorberet til jord er mindre biotilgængelige end PAH'er i vandige opløsninger.

Oprensningsmetoder baseret på biologisk nedbrydning

Fuldskala erfaringer med biologiske oprensningmetoder begrænser sig især til landfarming, milekompostering og bioventilering. Generelt beskrives store fjernelsesgrader ved de anførte metoder, men fjernelsen er generelt ikke veldokumenteret. I Danmark er der udført en række forsøgsoprensninger på gasværker, hvor der er fundet begrænset effekt af biologiske metoder.

Som for nedbrydningsforsøg medfører PAH-forureningers heterogene fordeling i jorden, at der er store variationer på bestemmelser af PAH-koncentrationer i jord ved oprensninger. Ved biologiske oprensninger homo-

geniseres jorden ofte. Herved ændres PAH'ernes fordeling i jorden, således at variationerne vil blive mindsket. Dette kan misfortolkes, som at der er opnået en fjernelse af forureningen ved biologisk nedbrydning. De nævnte forhold illustrerer, at der er behov for dokumentation i form af et tilstrækkeligt antal analyser, samt udførelse af parallelle forsøg til kontrol af abiotisk nedbrydning, effekt af homogenisering etc., for at det statistisk kan dokumenteres, i hvilket omfang PAH'erne bionedbrydes under oprensninger.

Monitering af oprensning/nedbrydning

Til karakterisering af PAH-forureninger findes der en række feltmetoder samt traditionelle laboratoriemetoder. Ved beskrivelse af PAH-forureninger i jord og grundvand anbefales de PAH'er, hvortil Miljøstyrelsen har opstillet kvalitetskriterier, suppleret med de øvrige af de 16 US/EPA PAH'er.

Andre målinger

Ovenstående analyseprogram kan suppleres med biotest, redoxparametre og biotilgængelighedstest.:

- **Redoxparametre**. Nedbrydningshastigheden for PAH'er afhænger af redoxforholdene, hvorfor der anbefales udført analyser for redoxparametre såsom ilt, nitrat, sulfat, jern m.v. i grundvandet og af iltniveauet i jordens umættede zone. Koncentrationerne af de forskellige redoxparametre i grundvandet, samt monitering af iltindholdet i jorden, kan også indirekte vise, om der foregår/har forgået nedbrydningsprocesser i jord og grundvand
- **Biotest**. Der kan ikke umiddelbart gives konkrete anbefalinger til anvendelse af biotests, men der vil formodentlig være behov for et testbatteri af flere metoder for sikre brugbare resultater.
- **Biotilgængelighed** Der findes en række metoder til bestemmelse af PAH'ers biotilgængelighed, men deres anvendelse ved undersøgelser af PAH-forurenede grunde er ikke velbeskrevet.

Udvikling af metoder

Der vurderes at være behov for udvikling af metoder til bestemmelse af (bio-)tilgængelighed. Ved udvikling af metoderne forslås det undersøgt, om de kan anvendes til at beskrive stabiliteten af PAH'er i jord og grundvand, herunder deres potentiale for nedbrydning og udvaskning. Metoderne kunne således forbedre grundlaget for udarbejdelse af risikovurderinger af PAH-forurenede grunde.

Naturlig nedbrydning som oprensningsmetode

Naturlig nedbrydning af PAH'er i jord og grundvand er beskrevet i litteraturen, men pga. PAH'ernes egenskaber vil de som følge af bl.a. ældningsprocesser med tiden blive stort set utilgængelige for nedbrydning. PAH'erne indbygges i jordmatrix eller optræder i faste partikler, hvorved biotilgængeligheden af stofferne minimeres. Ved undersøgelser på bl.a. gasværker ses at de PAH'er der udvaskes tillige nedbrydes naturligt i et vist omfang. Det er fremdeles de 2- og 3-ringede PAH'er der pga. deres relative store vandopløselighed, i størst omfang optræder i vandfasen og dermed tillige i grundvandet. Naturlig nedbrydning som oprensningsmetode vurderes således særligt relevant at følge for de 2- og 3-ringede PAH'er. Ved f.eks. tjæreforeninger vil der efter en årrække med naturlig nedbrydning, således restere en stor forureningsmasse i jord af ikke biotilgængelige PAH'er, som typisk udgøres af PAH'er med 4 eller flere ringe. Hvor tjære er trængt ned under vandspejlet som separat fase, vil denne separate fase ligeledes restere i den mættede zone.

Der synes dog at være et potentiale for at naturlig tilbageholdelse og nedbrydning kan kontrollere den opløste forureningsfanens udbredelse, omend der er meget begrænset viden mht. nedbrydning af PAH'er med 4 eller flere ringe i grundvand.

9 Referencer

Aamand, J., Jørgensen, C., Arvin, E. og Jensen, B.K., (1989). *Microbial adaptation to degradation of hydrocarbons in polluted and unpolluted groundwater*. Journal of Contaminant Hydrology, 4: 299-312.

Aitken, Michael D.; Stringfellow, William T.; Nagel, Robert D.; Kazunga, Chikoma; Chen, Shu-Hwa,(1998) *Characteristics of phenanthrene-degrading bacteria isolated from soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons*, Can. J. Microbiol., 44(8), 743-752

Albrechtsen, H., Arvin, E. (1996). *Nedbrydning*. I: Kjeldsen, P. & Christensen, T.H.: *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand, Bind 1*. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20 1996, Miljøstyrelsen, København, 299 s.

Albrechtsen, H.-J., Smith, P.M., Nielsen, P., og Christensen, T.H., (1997). *Importance of sediment fines in laboratory studies on the degradation of organic chemicals in aquifers*. Water Research, 31(9): 2287-2299.

Albrechtsen, H.J. (1999). *Identifikation og måling af betydende redoxprocesser*. p.27-38. ATV møde. Naturlig nedbrydning -en ny oprensningsteknik?. 14. oktober 1999.

Alleman, Bruce C.; Hincsee, Robert E.; Brenner, Richard C.; McCauley, Paul T. (1995), *Bioventing PAH contamination at the Reilly tar site* In Situ Aeration: Air Sparging, Bioventing, Relat. Rem. Processes, In Situ On-Site Bioreclam. Symp., 3rd (1995), 473-82. Battelle Press, Columbus, Ohio.

AVJ (Amternes Videncenter for jordforurening) (1999). *Jordforurening fra tjæring affiskegarn. Erfaringer fra Nordjyllands Amt*. Rapport nr.6, 1999,

Amterne på Sjælland og Lolland Falster samt Frederiksberg og Københavns Kommuner (1997). *Forurennet jord på Sjælland og Lolland-Falster*. Februar 1997.

Anderson, R.T., og Lovley, D.R., 1999. *Naphthalene and benzene degradation under Fe(III)-reducing conditions in petroleum contaminated aquifers*. Bioremediation Journal, 3(2): 121-135.

Ashok, B.T.; Saxena, S., (1995), *Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons -- a review*, J. Sci. Ind. Res., Volume Date 1995, 54(8), 443-51

Arvin, E., Jensen, B., Aamand, J., og Jørgensen, C., (1988). *The potential of free-living ground water bacteria to degrade aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds*. Water Science and Technology, 20(3): 109-118.

Arvin, E. & Nielsen, P.H. (1996). *Monoaromatiske kulbrinter*. I: Kjeldsen, P. & Christensen, T.H.: *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand, Bind 1*. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20 1996, Miljøstyrelsen, København, 299 s.

Banerjee, Dwijen K.; Gray, Murray R.; Dudas, Marvin J.; Pickard, Michael A., (1997), *Protocol to enhance the extent of biodegradation of contamination in soil*, In Situ On-Site Biorem Symp., Volume 5, 163-168, Publisher: Battelle Press, Columbus, Ohio.

Baun A. (1998). *Anvendelse af biotests ved karakterisering af kemikalieforurenede vandprøver*. Ph.D. afhandling. Institut for Miljøteknologi/Grundvandscenteret, Danmarks Tekniske Universitet.

Beckles, Denise M.; Ward, C. Herb; Hughes, Joseph B. (1998), *Effect of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons and sediments on fluoranthene biodegradation patterns*, Environ. Toxicol. Chem., 17(7), s.1246-1251.

Bidaud, C.; Tran-Minh, C. (1998), *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) biodegradation in the soil of a former gasworks site: selection and study of PAHs-degrading microorganisms*, Mol. Catal. B: Enzym, 5(1-4), s. 417-421

Bogan, B.W., Lamar, R.T. (1999). *Surfactant enhancement of white-rot fungal PAH soil remediation*. I: Leeson, A. & Alleman, B.: *Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*. The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. Volume 8. s. 81-86. Battelle Press, Columbus.

Bolio, P.A., Sullivan, P.E., (1999), *NATURAL ATTENUATION OF PAHS AND BENZENE AT THE STOCKTON MGP SITE*, The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 1. s 265-270, Battelle Press, Columbus.

Bonten, L.T.C., Grotenhuis, T.C., Rulkens, W.H. (1999). *Enhanced biodegradation of PAH contaminants by thermal pretreatment*. I: Leeson, A. & Alleman, B.: *Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*. The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. Volume 8. s. 265-270. Battelle Press, Columbus.

Bonten, L.T.C., Grotenhuis, J.T.C., Rulkens, W.H. (1998). *Physical/chemical treatment of contaminated soil to enhance the biological availability of hydrophobic compounds*. I: ConSoil '98. Sixth international FZK/TNO conference on contaminated soil. Volume 2, s. 789-790. Thomas Telford Publishing, London.

Bouchez, M.; Blanchet, D.; Haeseler, F.; Vandecasteele, J.-P., (1996), *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment; microbial degradation*, Rev. Inst. Fr. Pet, 51(6), 797-828

Bouwer, E.J., Zhang, W., Wilson, L.P., og Durant, N.D., (1997). *Biotreatment of PAH-contaminated soils/sediments*. Annals New York Academy of Sciences nr.829 on Bioremediation of Surface and Subsurface Contamination: 103-117.

Bouwer, E.J., Zhang, W., Wilson, L.P., og Durant, N.D., (1998). *Biodegradation of coal tar constituents in aquifer sediments*. In Rubin, H., Narkis, N.,

Broholm, K., Hansen, A.B., Jørgensen, P.R., Arvin, E., og Hansen, M., (1999a). *Transport and biodegradation of creosote compounds in a large,*

intact, fractured clayey till column. Journal of Contaminant Hydrology, 39: 331-348

Broholm, K., Nilsson, B., Sidle, R.C., og Arvin, E., (1999b). *Transport and biodegradation of creosote compounds in clayey till, a field experiment*. Accepted for publication in Journal of Contaminant Hydrology.

Broholm, M. (1998). *Retardation and degradation of coal-tar compounds in fractured geologic media*. Ph.D. afhandling. Institut for Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet.

Brooks, Lance R.; Hughes, Thomas J.; Claxton, Larry D.; Austern, Barry; Brenner, Richard; Kremer, Fran (1998). Bioassay-directed fractionation and chemical identification of mutagens in bioremediated soils Environ. Health Perspect. Suppl. (1998), 106(6), 1435-1440

Budzinski, H.; Raymond, N.; Nadalig, T.; Gilewicz, M.; Garrigues, P.; Bertrand, J. C.; Caumette, P. (1998), *Aerobic biodegradation of alkylated aromatic hydrocarbons by a bacterial community*, Org. Geochem., 28(5), s.337-348

Carlsen, L., Lassen, P., Pritzl, G., Poulsen, M.E., Willumsen, P.A. & Karlsson, U. (1997): *Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment*. 84 pp . - NERI Technical Report 190, DMU.

Carmichael, L.M., Christman, R.F., Pfaender, F.K. (1997). *Desorption and Mineralization Kinetics of Phenanthrene and Chrysene in Contaminated Soils*. Environmental Science and Technology, vo.31, 1997, s. 126-132.

Carmichael, Lisa M.; Pfaender, Frederick K., (1997), *The effect of inorganic and organic supplements on the microbial degradation of phenanthrene and pyrene in soils*, Biodegradation (1997), 8(1), 1-13

Chaudhry (ed), MacGillivray, A. Ronald; Shiaris, Michael P.(1994) *Microbial ecology of polycyclic aromatic hydrocarbon [PAH]degradation in coastal sediments* Biol. Degrad. Biorem. Toxic Chem., 125-47.

ChemFinder.Com (1999). Søgemaskine på: www.chemfinder.com.

Chen, Shu-Hwa; Aitken, Michael D. (1999), *Salicylate Stimulates the Degradation of High-Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Pseudomonas saccharophila*, Environ. Sci. Technol, 33(3), 435-439

Cho, Jae-Chang; Kim, Sang-Jong, (1997), Biodegradation of phenanthrene in soil microcosms, In Situ On-Site Biorem. Symp., Volume 2, 239-244 Publisher: Battelle Press, Columbus, Ohio.

Churchill, Sharon A.; Harper, Jennifer P.; Churchill, Perry F. (1999) *Isolation and characterization of a Mycobacterium species capable of degrading three- and four-ring aromatic and aliphatic hydrocarbons*. Appl. Environ. Microbiol., 65(2), s.549-552

Clemente, A.R., Falconi, F.A., Anasawa, T.A., Durrant, J.R., (1999), *Degradation of aromatic Pollutants by a Nonbasidiomycete Ligninolytic Fungus*, The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 8. s.105-111, Battelle Press, Columbus.

Clesceri, Lenore S.; Waterbury, Raymond; Ho, Yifong, (1996), *Role of cyanide on polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in manufactured gas plant soils*, NATO ASI Ser., Ser. E (1996), 305(Computer and Information Science Applications in Bioprocess Engineering), 239-43

Cornellisen, G., Rigterink, H., Ferdinandy, M.M.A., van Noort, P.C.M. (1998). *Rapidly Desorbing Fractions of PAHs in Contaminated Sediments as a Predictor of the Extent of Bioremediation*. Environmental Science and Technology, vo.32, 1998, s. 966-970.

Cuypers, M.P., Grotenhuis, J.T.C., Rulkens, W.H. (1999). *Prediction of PAH bioavailability in soils and sediments by persulfate oxidation*. I: Leson, A. & Alleman, B.: *Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*. The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 8. s. 241-246. Battelle Press, Columbus.

Coates, J.D., Woodward, J., Allen, J., Philip, P., og Lovley, D.R., (1997). *Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbour sediments*. Applied and Environmental Microbiology, september: 3589-3593.

Cutright, Teresa J. (1995), *Polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation and kinetics using Cunninghamella echinulata var. elegans.*, Int. Biodeterior. Biodegrad. (1995), 35(4), 397-408

Dahi, Eli; Jensen, Michael Mucke, (1997), *Biodegradation of mutagenic activity in tar polluted soil*, Stud. Environ. Sci., 66(Global Environmental Biotechnology)

Durant, N.D., Wilson, L.P., og Bouwer, E.J., (1995). *Microcosm studies of subsurface PAH-degrading bacteria from a former manufactured gas plant*. Journal of Contaminant Hydrology, 17: 213-237.

Drahos, D.J., Mueller, J.G., Lantz, S.E., Heard, C.S., Middaugh, D.P., og Pritchard, P.H., (1992). *Microbial degradation of high molecular weight polyaromatic hydrocarbons at the american works superfund site*, Pensacola, Florida. In: 2nd International Symposium on The Biosafety Results of Field Tests of Genetically Modified Plants and Microorganisms. May 11-14. Goslar, Germany.

Drake, Evelyn N.; Douglas, Gregory S.; Prince, Roger C. (1997) *Nutrient stimulated biodegradation of aged land farm hydrocarbons in soil*, In Situ On-Site Biorem. Symp., 4th (1997), Volume 2, 175-180. Battelle Press, Columbus, Ohio.

Dyreborg, S., og Arvin, E., (1994). *Creosote leaching from a contaminated saturated sand column*. Environmental Technology, 15: 871-878.

Dyreborg, S. & Arvin, E. (1996). *Naturlig biologisk fjernelse af tjærestoffer i jord og grundvand*. ATV møde - Forurenede gasværksgrunde, 9. oktober 1996.

Dyreborg, S., Broholm, K., Johansen, S.S., Arvin, E. & Licht, D. (1999). *Bionedbrydning af tjærestoffer i jord og grundvand*, Vand & Jord, nr. 3, september 1999.

Eiermann, Daniel R.; Bolliger, Reinhard (1995), *Vacuum heap bioremediation of a PAH-contaminated gasworks site*. Soil Environ., 5 (Contaminated Soil 95, Vol. 2), 1189-1190.

Eschenbach, Annette; Wienberg, Reinhard; Mahro, Bernd, (1998), *Fate and Stability of Nonextractable Residues of [¹⁴C]PAH in Contaminated Soils under Environmental Stress Conditions* Environ. Sci. Technol., 32(17), 2585-2590

Feenstra, S., og Cherry, J.A., (1990). *Groundwater contamination by creosote*. The Eleventh Annual Meeting of the Canadian Wood Preserving Association. Toronto, Ontario.

Filauro, G.; Andreotti, G.; Arlotti, D.; Reisinger, H. J. (1998). Blow out of trectate 24 crude oil well: how bioremediation techniques are solving a major environmental emergency in a valuable agricultural area. Contam. Soil '98, Proc. Int. FZK/TNO Conf., 6th (1998), Volume 1, 403-412, Telford, London, UK.

Flyvbjerg, J., Arvin, E., Jensen, B.K., og Olsen, S.K., (1993). *Microbial degradation of phenols and aromatic hydrocarbons in creosote contaminated groundwater under nitrate-reducing conditions*. Journal of Contaminant Hydrology, 12: 133-150.

Fowler, M.G., Brooks, P.W., Northcott, M., King, M.W.G., Barker, J.F., og Snowdon, L.R., (1994). *Preliminary results from a field experiment investigating the fate of some creosote components in a natural aquifer*. Organic Geochemistry, 22(3-5): 641-649.

Frederiksberg Kommune (1997). *Afværgetiltag-Skitseprojekt, Tidligere gasværksgrund på H.C. Ørstedesvej. Depot nr. 147.09*. Januar 1997.

Frederiksberg Kommune (1999). *Afslutningsrapport. Oprydning på affaldsdepot nr.147.09 omfattende 18 ejendomme - Det tidligere gasværksområde på H.C. Ørstedesvej m.fl.* Oktober 1999.

Frederiksen, O.V. (1998). *Bioremediering: Rensning af PAH-forurennet jord med svampe*. Miljøprojekt nr. 411, Miljøstyrelsen, København. 33 s.

Furlong, E.T., Koleis, J.C., og Aiken, G.R., (1997). *Transport and degradation of semivolatile hydrocarbons in a petroleum-contaminated aquifer, Bemidji, Minnesota*. In: American Chemical Society Symposium on Molecular Markers in Environmental Geochemistry. Kapittel 26: 398-412.

Geiselbrecht, Allison D.; Hedlund, Brian P.; Tichi, Mary A.; Staley, (1998), *Isolation of marine polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-degrading Cycloclasticus strains from the Gulf of Mexico and comparison of their PAH degradation ability with that of Puget Sound Cycloclasticus strains*, Appl. Environ. Microbiol. 64(12), s.4703-4710

Gentner, B.R.S., Townsend, G.T., Lantz, S.E., og Mueller, J.G., (1997). *Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbon components of creosote under anaerobic enrichment conditions*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 32: 99-105.

- Ghiorse, W.C., Herrick, J.B., Sandoli, R.L., og Madsen, E.L., (1995) *Natural selection of PAH-degrading bacterial guilds at coal-tar disposal sites*. Environmental Health Perspectives: 107-110.
- Ghosh, U., Luthy, R.G., Gillette, J.S., Zare, R.N., Talley, J.W. (1999). *Microscale characterization of PAH sequestration on sediments*. I: Leeson, A. & Alleman, B.: *Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*. The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. Volume 8. s. 289-294. Battelle Press, Columbus
- Ghosh, Mriganka M.; Yeom, Ick Tae, (1997) *Kinetic considerations in surfactant-enhanced bioavailability of soil-bound PAH*, In Situ On-Site Biorem. Symp., Volume 2, 575-580, Battelle Press, Columbus, Ohio.
- Ghoshal, Subhasis; Weber, Walter J., Jr.; Rummel, Alisa M.; Trosko, James E.; Upham, Brad L., (1999) *Epigenetic Toxicity of a Mixture of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Gap Junctional Intercellular Communication Before and After Biodegradation*, Environ. Sci. Technol, 33(7), s.1044-1050
- Ginn, J.S., Sims, R.C., og Murarka, I.P., (1995). *In situ bioremediation (natural attenuation) at a gas plant waste site*. In: Hinchee, Robert E.; Wilson, John T. (eds). In Situ and On-Site Bioreclamation Symposium (3rd). Battelle Press, Columbus, Ohio: 153-162.
- Glaser, J.A., Haines, J, Potter, C., Herrman, R., McCellan, K., O'Neill, K, Hinton, S. (1999) *Evaluation of Microbial Species Diversity at a Former Town Gas Site*, The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 8. s. 209-216. Battelle Press, Columbus.
- Godsy, E.M., Goerlitz, D.F., Grbic-Galic, D., (1994). Methanogenic biodegradation of creosote derived components in an aquifer at Pensacola, Florida. Toxic Substances and the Hydrologic Sciences, American Institute of Hydrology: 1-18.
- Goyer, Sophie; Jaouich, Alfred; Morency, Maurice; Couillard, (1995), Denis Site remediation technologies for contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's). I - Basic concepts and biological processes, Vecteur Environ. (1995), 28(1), 43-53
- Guerin, Turlough F, (1999), *Bioremediation of phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote contaminated soil using ex-situ land treatment*, J. Hazard. Mater. (1999), 65(3), 305-315.
- Haeseler, F., Blanchet, D., Druelle, V., Werner, P., Vandecasteele, J.P., (1999), *Characterization of Microflorae degrading Polycyclic Aromatic hydrocarbons of Contaminated Soil*, The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 8. s. 117-123 Battelle Press, Columbus.
- Haeseler, F., Blanchet, D., Druelle, Werner, P., Vandecasteele, J.P. (1998). *Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): pollutant accessibility and efficiency of soil microflorae*. I: ConSoil '98. Sixth international FZK/TNO conference on contaminated soil. Volume 2, s. 791-792. Thomas Telford Publishing, London.
- Harayama, Shigeaki, (1997), *Polycyclic aromatic hydrocarbon bioremediation design*, Curr. Opin. Biotechnol. (1997), 8(3), 268-273

Harmsen, J., Toorn, A. van den, Heersche, J., Riedstra, D., Kooij, A. van der, (1999), *Use of Residual Substrate from Mushroom Farms to Stimulate Biodegradation of Poorly Available PAHs*, The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 8. s 87-92, Battelle Press, Columbus.

Harmsen, J.; van den Toorn, A.; Van Dijk-Hooyer, O. M. (1997), *Natural attenuation of PAHs in dredged sediments on agricultural fields*, In Situ On-Site Biorem. Symp., 4th (1997), Volume 2, 143-148, Battelle Press, Columbus, Ohio.

Henner, P.; Schiavon, M.; Morel, J. L.; Lichtfouse, E. (1997). *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) occurrence and remediation methods*. *Analisis* (1997), 25(9-10), M56-M59

Herner, Brian P.; Goldberg, Steven M.; Ward, Owen P. (1998), *Practical experience in biological remediation of PAHs, including B(a)P, at a Lake Erie MGP site*. *Contam. Soils* (1998), 3, 231-240

HNG, Gladsaxe Kommune & Miljøstyrelsen (1994). *Demonstrationsforsøg med detergentudvaskning, Mørkhøj beholderstation, Laboratorieundersøgelser*. RAMBØLL februar 1994.

Holman, H.-Y.N., Tsang, Y.W., og Holman, W.R., (1999). *Mineralisation of sparingly water-soluble, polycyclic aromatic hydrocarbons in a water table fluctuation zone*. *Environmental Science and Technology*, 33(11): 1819-1824.

Hovedstadens Jordrens as (1999). Fax fra HJ v. Frank Laursen modtaget hos Rambøll. Dateret 14. september 1999.

Hughes, J.B., Beckles, D.M., Chandra, S.D., Ward, C.H. (1997). *Utilization of bioremediation processes for the treatment of PAH-contaminated sediments*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, vo.18, 1997, s. 152-160.

Hund, K. and W. Traunspurger. *Ecotox - Evaluation strategy for soil bioremediation exemplified for a PAH-contaminated site*. *Chemosphere*, Vol. 29, No. 2, pp. 371-390, 1994.

Hunkeler, D., Jörger, D., Häberli, K., Höhener, P., og Zeyer, J., (1997). *Petroleum hydrocarbon mineralization in anaerobic laboratory aquifer columns*. *Journal of Contaminant Hydrology*, 32: 41-61.

Hurst, C. Jestin; Sims, Ronald C.; Sims, Judith L.; Sorensen, Darwin L.; McLean, Joan E.; Huling, Scott. (1996). *Polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation as a function of oxygen tension in contaminated soil*. *J. Hazard. Mater.* (1996), 51(1-3), 193-208

Jensen, B., Arvin, E., og Gundersen, A.T., (1985). *The degradation of aromatic hydrocarbons with bacteria from oil contaminated aquifers*. In proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, Restoration. November 13-15. Houston, Texas.

Jensen, B., Christensen, L.B., og Arvin, E., (1987). *Biologisk nedbrydning af olie i grundvand*. ATV-møde om Olieforurening af grundvand. 7.maj.

Jensen, Michael Mücke, (1992), *Kortlægning og omsætning af mutagenicitet i kemikalie forurenede jord og vand*. Ph.D. afhandling. Laboratoriet for Tekniks Hygiejne (nu: Institut for Miljøteknologi), Danmarks Tekniske Universitet.

Jensen, T.S. (1996). *Polycykliske aromatiske kulbrinter*. I: Kjeldsen, P. & Christensen, T.H.: *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand, Bind 1*. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20 1996, Miljøstyrelsen, København, 299 s.

Johannesen, S.S., Arvin, E., Mosbæk, H., og Hansen, A.B., (1998). *Heteroaromatic compounds and their biodegradation products in creosote-contaminated groundwater*. Toxicological and Environmental Chemistry, 66: 195-228.

Johnson, K., og Gosh, S., (1998). *Feasibility of anaerobic biodegradation of PAHs in dredged river sediments*. Water Sci. Technol, 38(7), s.41-48

Juhasz, Albert L.; Britz, Margaret L.; Stanley, Grant A. (1997a) *Degradation of benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene and coronene by Burkholderia cepacia*, Wat. Sci. tech. Vol 36, no 10. p.45-51.

Juhasz, Albert L.; Stanley, Grant A.; Davey, Brent; Britz, Margaret L. (1997b) *Evaluation of high molecular weight PAH degradation by a pyrene-enriched microbial community in inoculated soils*, Global Environ. Biotechnol., Proc. Int. Symp. Int. Soc. Environ. Biotechnol., 3rd , s.475-487.

Jørgensen, Claus; Aamand, Jens; Jensen, Bjoern K.; Nielsen, Steffen D.; Jacobsen, Carsten Suhr, (1996), *Microbial properties governing the microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons*, Environ. Biotechnol., [Pap. Int. Symp.], Meeting Date 1994, s.178-192

Jørgensen & Jacobsen (1997). Det Strategiske Miljøforskningsprogram, Miljøforskning nr.33

Kaestner, M.; Mahro, B. (1996), *Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils affected by the organic matrix of compost* Appl. Microbiol. Biotechnol, 44(5), s.668-75

Kaestner, M.; Sack, U.; Streibich, S.; Beyrer, M.; Fritsche, W. (1996). *Metabolization, mineralization and humification of PAH by fungi*. Biol. Abwasserreinig, 7 (Biologische und Chemische Behandlung von PAK-Haltigen Böden und Abwässern), s. 41-61.

Karlson & Willumsen (1997) , Det Strategiske Miljøforskningsprogram, Miljøforskning nr.33.

Keddy, C.J., J.C. Greene and M.A. Bonnell. *Review of whole Organism Bioassays: Soil, Freshwater Sediment and Freshwater Assessment in Canada*. Ecotoxicology and Environmental Safety 30., 221-251 (1995).

Kemisk Ordbog (1996). Teknisk forlag. ISBN 87-571-1976-7

Kiesele-Lang, Ulrike, (1997), *Efficient and cost-effective purification of groundwater polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons - experience with a coke-plant hazardous waste site*, Altlasten Spektrum (1997), 6(5), 214-217

- Kiilerich, O., og Arvin, E., (1996). *Groundwater contamination from creosote sites*. Groundwater Monitoring and Remediation, 16(1): 761-764.
- Kilbane, John J, (1998) *Extractability and subsequent biodegradation of PAHs from contaminated soil*, Water, Air, Soil Pollut., 104(3-4), 285-304
- King, M., Malcolmson, H., og Barker, J., (1994). *Groundwater plume development from a complex organic mixture*. In Proceedings of the Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection and Remediation. Houston, Texas, 411-425.
- King, M.W.G., and Barker, J.F., (1999). Migration and natural fate of a coal tar creosote plume. 1. Overview and plume development. Journal of Contaminant Hydrology. November.
- King, M.W.G., Barker, J.F., Devlin, J.F., and Butler B.J., (1999). Migration and natural fate of a coal tar creosote plume. 2. Mass balance and biodegradation indicators. Journal of Contaminant Hydrology. November.
- Kjeldsen, P. (1996). *Sorption af organiske stoffer*. I: Kjeldsen, P. & Christensen, T.H.: *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand, Bind 1*. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20 1996, Miljøstyrelsen, København, 299 s.
- Kjeldsen, P. & Christensen, T. H. (1996), *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand, Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen*. Nr. 20.
- Kjærgaard, M., Ringsted, J.P., Albrechtsen, H.J., Bjerg P.L.(1998). *Naturlig nedbrydning af miljøfremmede stoffer i jord og grundvand*. Miljøprojekt nr. 408, Miljøstyrelsen, København, 61 s.
- Klinge, C., Gejlsbjerg B., Madsen, T. (1999), *Nedbrydning af pyren i slam.jord blandinger*, Vand & Jord, nr. 3, september 1999.
- Kohring, G. -W.; Brassat, U.; Brossette, S.; Giffhorn, F.(1995), *Influence of temperature and mixture of PAH's on the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by isolated Pseudomonas strains and enrichment cultures form on site bioremediations*, Meded. - Fac. Landbouwkd. Toegepaste Biol. Wet. (Univ. Gent), 60(4b, Forum for Applied Biotechnology, Part 2), 2603-6
- Kordybach, B. M. (1998). *The relationship between the properties of PAHs and the rate of their disappearance from soils*. Toxicol. Environ. Chem. (1998), 66(1-4), 47-52
- Kotterman, M., Lieshout, J. van, Grotenhuis, T., Field, J. (1999), *Development of White Rot Fungal Technology for PAH Degradation*, The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 8. s. 69 - 75, Battelle Press, Columbus.
- Kraatz, M., Ortiz, E., Luthy, R.G. (1997). *PAH-bioavailability from NAPLs and significance for soil biotreatment*. I: Alleman, B. & Leeson, A.: *In-Situ and On-Site Bioremediation*. Fourth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. Volume 5. s. 669-674. Battelle Press, Columbus.
- Landmeyer, J.E., Chapelle, F.H., Petkewich, M.D., og Bradley, P.M., (1998). *Assessment of natural attenuation of aromatic hydrocarbons in*

groundwater near a former manufactured-gas plant, South Carolina, U.S.A. *Environmental Geology*, 34(4): 279-292.

Langenhoff, A.A.M., Zehnder, A.J.B., og Schraa, G., (1999). *Behaviour of toluene, benzene, and naphthalene under anaerobic conditions in sediment columns*. *Biodegradation*, 7: 267-274.

Lantz, S. E.; Montgomery, M. T.; Schultz, W. W.; Pritchard, P. H.; Spargo, B. J.; Mueller, J. G. (1997), *Constituents of an Organic Wood Preservative that Inhibit the Fluoranthene-Degrading Activity of Sphingomonas paucimobilis Strain EPA505*, *Environ. Sci. Technol*, 31(12), 3573-3580

Leahy, Maureen C.; Fiorentine, Anthony M.; Schmitz, Richard J. (1997), *Biosparging for in situ treatment of manufactured gas plant residuals* In *Situ On-Site Biorem. Symp.*, Volume 3, 445-450 Publisher: Battelle Press, Columbus, Ohio.

Lee, L.S., Suresh, P., Rao, C., og Okuda, I., (1992). *Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal-tar into water*. *Environmental Science and Technology*, 26(11): 2100-2115.

Loibner, A.P., Szolar, O., Schlegl, M., Gartner, M., Braun, R. (1998). *Bio-availability of PAHs in soil and ecotoxicological considerations*. I: ConSoil '98. Sixth international FZK/TNO conference on contaminated soil. Volume 2, s. 797-799. Thomas Telford Publishing, London.

Lotimer, A.R., Belanger, D.W., og Whiffin, R.B., (1992). *Occurrences of coal tar and contaminated groundwater at three sites in Ontario*. *Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, Weyer (ed.). Balkema, Rotterdam, 411-416.

Lundstedt, S., Haglund, B., Bavet, B. van, Öberg, L., (1999) *Analysis of PHAs and Metabolites During Treatment of contaminated Soil*, *The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium*, Volume 8. s. 135-141 Battelle Press, Columbus.

Ma, Wei-chun; Immerzeel, J.; Bodt, (1995) *Earthworm and food interactions on bioaccumulation and disappearance in soil of polycyclic aromatic hydrocarbons: studies on phenanthrene and fluoranthene*, *Ecotoxicol. Environ. Saf*, 32(3), 226-32

Machate, Thomas; Kettrup, Antonius *Treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated groundwater in a biological treatment system*, *Wasser Boden* (1998), 50(2), 52-54

Mackay, D.; W.Y. Shiu; K.C. Ma. (1992): *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins, and dibenzofurans*, vol. II. Lewis Publishers, NY, USA

MacRae, J.D., and Hall, K.J., (1998). *Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in marine sediment under denitrifying conditions*. *Water Sci. Technol*, 38(11), s.177-185

MacRae, Jean D.; Hall, Kenneth J, (1998), *Comparison of Methods Used to Determine the Availability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Sediment*, *Environ. Sci. Technol*, 32(23), 3809-3815

Madsen, T., Winther-Nielsen, M. Samsøe-Petersen, L., Kristensen, P. (1997). *Giftighed af tjæreforurenet jord og nedbrydning af tjærestoffer*. Det Strategiske Miljøforskningsprogram, Miljøforskning nr.33, s. 50-54.

Madsen, Torben; Kristensen, Preben, (1997), *Effects of bacterial inoculation and nonionic surfactants on degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil*, Environ. Toxicol. Chem. (1997), 16(4), 631-637

Mahjoub, B., Gourdon, R. (1999): *Effects of aging on the mobility of PAHs in soils*. I: Leeson, A. & Alleman, B.: *Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*. The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. Volume 8. s. 235-240. Battelle Press, Columbus.

Mahro, B.; Eschenbach, A.; Schaefer, G.; Kaestner, M. (1996a). *Possibilities and limitations for the microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soil*. DECHEMA Monogr., 133 (Biodeterioration and Biodegradation), s. 509-516.

Mahro, B., Eschenbach, A., Lehne, L., Schaefer, G. Wienberg, R., Kasche, V. (1996b). *Möglichkeiten und Grenzen zur Beeinflussung des biologischen PAK-Abbaus in Böden*. I: Stegmann, R.: *Neue Techniken der Bodenreinigung*. s. 317-329. Economica Verlag, Hamburg.

Mahro, B., Schaefer, G. (1998). *Bioverfügbarkeit als limitierender Faktor des mikrobiellen Abbaus von PAK im Boden - Ursachen des Problems und Lösungsstrategien*. Altlasten Spektrum, No. 3, 1998, s. 127-134.

Miljøkontrollen (1998). Kalvebod Miljøcenter. Specialdepot for kraftigere forurenet jord. Baggrundsrapport - Modtagekriterium for totalindhold af PAH. Oktober 1998. RAMBØLL.

Miljøstyrelsen (1998a). *Oprydning på forurenede lokaliteter - Hovedbind (nr. 6) og Appendikser (nr.7)*. Vejledning nr. 6/7 1998

Miljøstyrelsen(1998b). *Branchevejledning for forurenede tjære/asfaltgrunde lokaliteter*. Vejledning nr. 10 1998.

Miljøstyrelsen(1998c). *Prøvetagning og analyse af jord*. Vejledning nr. 13 1998.

Miljøstyrelsen(1998d). *Vakuumentileringssager fra Oliebranchens Miljøpulje*. Miljøprojekt nr. 421, 1998.

Miljøstyrelsen (1999a). Resumé rapport over gasværkspakke. Miljøprojekt i udkast af maj 1999.

Miljøstyrelsen (1999b). Oprensning af blandingsforurenet jord, 2 udgave. Miljøprojekt i udkast.

Miljøstyrelsen & Frederiksberg Kommune,1995. Biologisk nedbrydning af PAH i jord fra Frederiksberg Gasværksgrund. Fase 2 - laboratoriestudie. DMU. Marts 1995.

Miljøstyrelsen & Frederiksberg Kommune (1996). Biologisk nedbrydning af PAH i jord fra Frederiksberg Gasværksgrund. Fase 3 - pilotforsøg. RAM-BØLL. August 1996.

Miljøministeriet (1998). *Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg*. Nr. 515, 1988.

Minnesota University (1999). *The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database*. www.labmed.umn.edu/umbbd/index.html.

Mohammed, S.A., Sorensen, D.L., Sims, R.C., og Sims, J.L., (1998). *Pentachlorophenol and phenanthrene biodegradation in creosote contaminated aquifer material*. *Chemosphere*, 37(1): 103-111.

Montgomery, M.T., Boyd, T.J., Spargo, B.J., Coffin, R.B., and Mueller J.G., (1997). *Bacterial productivity in BTEX- and PAH-contaminated aquifers*. In proceedings of the In Situ and On-Site Bioremediation Symposium (4th), Volume 4: Microbial Considerations. Batelle Press, Columbus, Ohio: 125-130.

Mueller, J.G., Chapman, P.J., og Prichard, P.H., (1989). *Creosote-contaminated sites. Their potential for bioremediation*. *Environmental Science and Technology*, 23(10): 1197-1201.

Mueller, J.G., Middaugh, D.P., Lantz, S.E., og Chapman P.J., (1991). *Biodegradation of creosote and pentachlorophenol in contaminated groundwater: Chemical and biological assessment*. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(5): 1277-1285.

Mueller, J.G., Cerniglia, C.E., og Prichard, P.H. (1996). *Bioremediation of environments contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons*. In: Crawford, R.L., og Crawford, D.L. (eds.). *Bioremediation. Principles and applications*. Chapter 5: 125-190.

Mukherji, S., Peters, C.A., og Weber, W.J., (1997). *Rates of release of PAH's from DNAPL mixtures*. In proceedings of the In Situ and On-Site Bioremediation Symposium (4th), Volume 5. Batelle Press, Columbus, Ohio: 635-640.

Naturvårdsverket (1999), *Lyftkranen, Teknikdemonstration för efterbehandling. Ett utvecklingsprojekt för sanering av förenad jord och sediment*, Oktober 1999.

Nelson, M.D., og Maier, W.J., (1995). *In situ biodegradation of creosote contaminated soils*. Proceedings of the 50th Purdue Industrial Waste Conference. Ann Arbor Press, Inc., Michigan, U.S.A.: 129-137.

Nickerson, David A.; Baker, James N. (1996), A quantitative evaluation of TPH and PAH reduction in diesel-contaminated soils as a result of enhanced biodegradation through bioventing, *Contam. Soils* (1996), 1, 93-105

Nielsen, P.H., Bjarnadottir, H., Winter, P.H., og Christensen, T.H., (1995). *In situ and laboratory studies on the fate of specific organic compounds in an anaerobic landfill leachate plume*. II. Fate of aromatic and chlorinated aliphatic compounds. *Journal of Contaminant Hydrology*, 20: 51-66.

Nieman, J. Karl C.; Sims, Ronald C.; Sims, Judith L.; Sorensen, Darwin L.; McLean, Joan E.; Rice, James A. (1999), *Pyrene Bound Residue Evaluation*

Using MIBK Fractionation Method for Creosote-Contaminated Soil Environ. Sci. Technol. (1999), 33(5), 776-781

O'Melia, B.C., Siegel, R., Dupuy, G., Compeau, G.C., Thomas, R., Syver-son, T., (1999), *In Situ Bioremediation of Degradable Contaminants from a Former Wood Treatment Facility*, The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 8. s.167-173, Battelle Press, Columbus.

O'reilly, Kirk; Duda, Peter; Smart, Ross (1997), Bioslurry treatment of sedi-ment from a refinery's water treatment system, In Situ On-Site Biorem., Pap. Int. In Situ On-Site Biorem. Symp., Volume 5, 145-150 Publisher: Battelle Press, Columbus, Ohio.

Park, S.K., Sims, R.C., Dupont, R.R., Douvette, W.J., Matthews, J.E. (1990). *Fate of PAH compounds in two soil types: influence of volatilization, abiotic loss and biological activity*, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol 9, pp.187-195, 1990.

Patrick, G.C., og Anthony, T., (1998). *Creosote and coal-tar DNAPL cha-racterization in Fraser River sands*. In Wickramanayake, G.B., Hinchee, R.E. (eds). International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (1st), Volume: Nonaqueous-Phase Liquids, Chapter: Characterization of Source Zones. Batelle Press, Columbus, Ohio: 149-154.

Pereira, W.E., og Rostad, C.E., (1986). *Investigations of organic contami-nants derived from wood-treatment processes in a sand and gravel aquifer near Pensacola, Florida*. In: Subitsky, S. (ed.). Selected Papers in Hydroge-ologic Sciences. U.S. Geological Survey. Water Supply Paper no. 2290: 65-80.

Peters, C.A., og Luthy, R.G., (1993). *Coal tar dissolution in water-miscible solvents: Experimental evaluation*. Environmental Science and Technology, 27(13): 2831-2843.

Peters, C.A., Labieniec, P.A., og Knightes, C.D., (1996). *Multicomponent NAPL composition dynamics and risk*. In Reddi, L.N. (ed). Proceedings of the Specialty Conference on Non Aqueous Phase Liquids in Subsurface En-vironment. American Society of Civil Engineers, New York, N. Y.: 681-692.

Pignatello, J.J., White, J., Hunter, M., Yang, Y., Ratte, D.M., Dries, J., Smets, B.F., Grasso, D. (1999). *Studies relating sorption and bioavailability of PAHs in single and multisolute systems*. I: Platform abstracts. Section E1. The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. Battelle Press, Columbus. 1999.

Pinelli, D.; Fava, F.; Nocentini, M.; Pasquali, (1997), G Bioremediation of a polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil by using different aero-bic batch bioreactor systems, J. Soil Contam. (1997), 6(3), 243-256

Pluim, M. P.; De Vries, P. W.; Oesterholt, F. I. H. M.; Appelman, J. J. M. *Groundwater treatment plant at the former gaswork remediation site "Griftpark" in Utrecht, The Netherlands. The selection of a definite water treatment system*, Contam. Soil '98, Proc. Int. FZK/TNO Conf., 6th (1998), Volume 2, 1073-1074 Publisher: Telford, London, UK.

Porta, A.; Trovato, A.; McCarthy, K.; Uhler, A.; Andreotti, G., (1997), *Degradation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of their metabolites in bioremediated crude oil-containing soils*
In Situ On-Site Biorem. Symp., Volume 1, 505-510 Publisher: Battelle Press, Columbus, Ohio.

Potter, Carl L.; Glaser, John A.; Chang, Lina W.; Meier, John R.; Dosani, Majid A.; Herrmann, Ronald F. (1999), *Degradation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons under Bench-Scale Compost Conditions*
Environ. Sci. Technol. (1999), 33(10), 1717-1725

Pradhan, S. P.; Paterek, R. J.; Srivastava, V. J., (1998), *Remediation of MGP sites: phytoremediation a promising alternative*, Proc. Int. Gas Res. Conf. (1998), (Vol. 3), 416-423

Priddle, M.W., og MacQuarrie, K.T.B., (1994). *Dissolution of creosote in groundwater: An experimental and modelling investigation*. Journal of Contaminant Hydrology, 15: 27-56.

Prince, Roger C.; Drake, Evelyn N.; Madden, Patrick C.; Douglas, Gregory S., (1997), *Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in a historically contaminated soil*, In Situ On-Site Biorem. Symp., Volume 2, 205-210, Battelle Press, Columbus, Ohio.

Pritchard, P. H. (1995) *PAH bioremediation; importance of surfactants, inoculation and cometabolism*, Meded. - Fac. Landbouwk. Toegepaste Biol. Wet. (Univ. Gent), 60(4b), Forum for Applied Biotechnology, 1995, Part 2), s.2555-64

Pyka, W., (1999). *Aqueous solubility of coal-tar constituents under equilibrium conditions*. Arendt, F., Annokkee, G.J., Bosman, R., van den Brink, W.J. (eds.). Contaminated Soil '93: 549-555.

Rehmann, K., Noll, H.P., Steinberg, C.E.W., og Kettrup, A.A., 1998. *Pyrene degradation by Mycobacterium sp. strain KR2*. Chemosphere, 36(14): 2977-2992

Reid, B.J., Jones, K.C., Semple, K.T. (1999a). *Can bioavailability of PAHs be assessed by a chemical means?. I: Leeson, A. & Alleman, B.: Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*. The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. Volume 8. s. 253-258. Battelle Press, Columbus.

Reid, B.J., Jones, K.C., Semple, K.T. (1999b). *Assessment of acute PAH toxicity using prokaryote biosensors. I: Leeson, A. & Alleman, B.: Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*. The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. Volume 8. s. 217-222. Battelle Press, Columbus.

Reilley, K. A.; Banks, M. K.; Schwab, A. P., (1996), *Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere*, J. Environ. Qual., 25(2), 212-19

Renoux, A.Y., Milette, D., Tyagi, R.D., og Samson, R., (1999). *Detoxification of fluorene, phenanthrene, carbazole, og p-cresol in columns of aquifer sand as studied by the microtox assay*. Water Research, 33(9): 2045-2052.

Richnow, Hans Hermann; Eschenbach, Annette; Hefter, Jens; Kastner, Mathias; Mahro, Bernd; Seifert, Richard; Michaelis, Walter (1996) *Formation mechanism of bound residues during biological treatment of contaminated soil*, Biol. Abwasserreinig, 7 (Biologische und Chemische Behandlung von PAK-Haltigen Boeden und Abwaessern), s.81-97

Richnow, H. H.; Seifert, R.; Kaestner, M.; Mahro, B.; Horsfield, B.; Tiedgen, U.; Boehm, S.; Michaelis, W. (1995) *Rapid screening of PAH-residues in bioremediated soils*, Chemosphere, 31(8), s.3991-9

Richnow, H. H.; Eschenbach, A.; Mahro, B.; Seifert, R.; Wehrung, P.; Albrecht, P.; Michaelis, W., (1998) *The use of ¹³C-labeled polycyclic aromatic hydrocarbons for the analysis of their transformation in soil* Chemosphere , 36(10), 2211-2224

Rockne, K.J., og Strand, S.E., (1998). *Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments*. Environ. Sci. Technol, 32(24), 3962-3967

Rockne, Karl J.; Stensel, H. David; Herwig, Russell P.; Strand, Stuart E. (1998) *PAH degradation and bioaugmentation by a marine methanotrophic enrichment*, Biorem. J., 1(3), s. 209-222.

Rodríguez-Vazquez, R., Montalvo, C., Dendooven, L., Esparza, F., Fernandez-Linares L. (1999). *Degradation of Benzo(a) pyrene in Soil by White Rot Fungi*, The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 8. s 93 - 98, Battelle Press, Columbus.

Rutherford, P. M.; Banerjee, D. K.; Luther, S. M.; Gray, M. R.; Dudas, M. J.; McGill, W. B.; Pickard, M. A.; Salloum, (1998) *M. J. Slurry-phase bioremediation of creosote and petroleum-contaminated soils* Environ. Technol. (1998), 19(7), 683-696

Rügge, K., Bjerg, P.L., Pedersen, J.K., Mosbæk, H., Christensen, T.H., (1999). *An anaerobic field injection experiment in a landfill leachate plume, Grindsted, Denmark. 1. Experimental set-up, tracer movement, and fate of aromatic and chlorinated compounds*. Water Resources Research, 35(4): 1231-1246.

Santani, K., Bureau, J., Deschênes, L., (1999), *Relationship Between Detoxification and Decontamination During the treatment of a PHA-Contaminated Soil*, The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 8. s. 185-191 Battelle Press, Columbus.

Schmitt, R., Langguth, H.-R., Püttmann, W., Rohns, H.P., Eckert, P., og Schubert, J., (1996). *Biodegradation of aromatic hydrocarbons under anoxic conditions in a shallow sand and gravel aquifer of the Lower Rhine Valley, germany*. Organic Geochemistry, 25(1/2): 41-50.

Schneider, Joanne; Grosser, Robert; Jayasimhulu, Koka; Xue Weiling; Warshawsky, David (1996) *Degradation of pyrene, benz[a]anthracene, and benzo[a]pyrene by Mycobacterium sp. strain RJGII-135, isolated from a former coa gasification site*, Appl. Environ. Microbiol., 62(1), s.13-19

Semple, K.T., Stokes, J., Reid, B.J. (1999). *Temporal changes in the bioavailability of PAHs in soils. I: Leeson, A. & Alleman, B.: Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*. The Fifth

International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. Volume 8. s. 247-252. Battelle Press, Columbus

Shuttleworth, K.L. & Cerniglia, C.E. (1995). *Environmental Aspects of PAH Biodegradation*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 54, 1995, s. 291-301.

Stieber, M., Werner, P., Bächle, A., Melzer, P., Piroth, K., Robold, E. (1999), *Bioremediation of a Manufactured Gas Plant Groundwater - A Field Pilot Study*, The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 8. s.167-173, Battelle Press, Columbus.

Stolzenburg, Thomas R.; Duner, Marianne D. (1998), *Rapid PAH degradation in soil using enzyme mixtures* Int. Conf. Rem. Chlorinated Recalcitrant Compd., 1st, 53-57. Publisher: Battelle Press, Columbus, Ohio.

Stuermer, D.H., Ng, D.J., og Morris, C.J., (1982). *Organic contaminants in groundwater near an underground coal gassification site in northeastern wyoming*. Environmental Science and Technology, 16(9): 582-587.

Suzdorf, A.R., Morozov, S.V., Kuzubova, L.I., Anshits, N.N., og Anshits, A.G. (1994). *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment. Sources, profiles and conversion routes*. Chemistry for Sustainable Development 2-3.

Tabak, H. H.; Govind, R.; Gao, C.; Fu, C (1998a), *Protocol for evaluating biokinetics and attainable end-points of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil treatment*, J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., A33(8), 1533-1567

Tabak, Henry H.; Govind, Rakesh; Parvatiyar, M.; Song, Qi; Guo, J, (1998b) , *Application of bioremediation testing protocol to PAH contaminated aged soils*, Biorem. Phytorem., Int. Conf. Rem. Chlorinated Recalcitrant Compd., 1st. 55-63. Battelle Press, Columbus, Ohio.

Thiele, Soeren; Bruemmer, Gerhard W. (1998), *PAH decrease in soil samples from different polluted industrial sites by activating the autochthonous microflora*. Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd., 161(3), 221-227

Thierrin, J., Davis, G.B., og Barber, C., (1995). *A ground-water tracer test with deuterated compounds for monitoring in situ biodegradation and retardation of aromatic hydrocarbons*. Ground Water, 33(3): 469-475.

Trzesicka-Mlynarz, D.; Ward, O. P. (1996), *Degradation of fluoranthene in a soil matrix by indigenous and introduced bacteria*, Environ. Sci. Technol. (1997), 31(3), s.646-650

Turner, D.L. og Goerlich, D.F., (1990). *Organic contamination of ground water at Gas Works Park, Seattle*, Washington. Groundwater Monitoring Review, summer: 187-198.

Uraizee, Farooq A.; Suidan, Makram T.; Venosa, Albert D.(1997), *Effects of temperature and chemical composition on crude oil biodegradation* In Situ On-Site Biorem. Symp., Volume 5, 663-668. Battelle Press, Columbus, Ohio.

Valo, Risto J., (1997), *Bioremediation of creosote contaminated soil: effect of hydrogen peroxide pretreatment and inoculation*, In Situ On-Site Biorem. Symp., Volume 2, 91-96 Publisher: Battelle Press, Columbus, Ohio.

Villholth, K.G., (1999). *Colloid characterization and colloidal phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-contaminated aquifers in Denmark*. Environmental Science and Technology, 33(5): 691-699.

Volkering, F., Quist, J.J., van Velsen, A.F.M., Thomassen, P.H.G., Olijve, M. (1998). *A rapid method for predicting the residual concentration after biological treatment of oil-polluted soil*. I: ConSoil '98. Sixth international FZK/TNO conference on contaminated soil. Volume 1, s. 251-259. Thomas Telford Publishing, London.

Weber, W.J.Jr., Mukherji, S., og Peters, C.A., (1998). *Aqueous dissolution of the constituents of composite non-aqueous phase liquid contaminants*. In Rubin, H., Narkis, N., og Carberry, J. (eds.). Soil and aquifer pollution. Non-aqueous phase liquids - contamination and reclamation. Springer, Berlin, Germany, Kapittel 8: 123-135.

Werner, P., (1991). *German experiences in the biodegradation of creosote and gaswork-specific substances*. In: Hinchee, R.E., and Olfenbuttel, R.F. (eds): In Situ Bioreclamation. Applications and Investigations for Hydrocarbon and Contaminated Site Remediation: 496-517. Butterworth-Heinemann, Boston.

White, J.C., og Alexander, M., (1996). *Reduced biodegradability of desorption-resistant fractions of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and aquifer solids*. Environmental Toxicology and Chemistry, 15(11): 1973-1978.

Wischmann, Hartmut; Steinhart, Hans, (1997) *The formation of PAH oxidation products in soils and soil/compost mixtures*, Chemosphere, 35(8), s.1681-1698

Woo, Seung H.; Park, Jong M.; Song, Ki S.; Song, Chang S.; Lee, Kwang P. (1997), *Bioremediation of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons using a drum bioreactor system*, In Situ On-Site Biorem. Symp., 4th, Volume 2, 233-238 Publisher: Battelle Press, Columbus, Ohio.

Woolgar, P.J., og Jones, K.C., (1999). *Studies on the dissolution of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated materials using a novel dialysis tubing experimental method*. Environmental Science and Technology, 33(12): 2118-2126.

Würdemann, Hilke; Lund, Nils Christian; Gudehus, Gerd (1995), *Assessment of a biological in situ remediation In Situ Aeration: Air Sparging, Bioventing, Relat. Rem. Processes*, In Situ On-Site Bioreclam. Symp. 237-45. Battelle Press, Columbus, Ohio.

Ye, Dingyi; Siddiqi, M. Akmal; Maccubbin, Alexander E.; Kumar, Subodh; Sikka, Harish C. (1995), *Degradation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sphingomonas paucimobilis*, Environ. Sci. Technol., 30(1), s.136-42

Yeom, Ick Tae; Ghosh, Mriganka M.; Cox, Chris D. (1995), *Remediation of soil-bound polynuclear aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants*

Proc. Water Environ. Fed. Annu. Conf. Expo., Volume 2, 639-650,
Publisher: Water Environment Federation, Alexandria, Va.

Zemanek, M.G., Pollard, S.J., Kenefick, S.L., og Hrudey, S.E., (1997). *Multi-phase partitioning and co-solvent effects for polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in authentic petroleum- and creosote-contaminated soils.* Environmental Pollution, 98(2): 239-252.

Zhang, W., og Bouwer, E.J., (1996). *An integrated approach to determine the influence of sorption on in-situ bioremediation.* Hazardous Industrial Wastes (28th): 478-484.

Zhang, X., og Young, L.Y., (1997). *Carboxylation as an initial reaction in the anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by sulfidogenic consortia.* Appl. Environ. Microbiol., 63(12), s.4759-4764.

Zweerts, H., Toybeyns, B., Smolders, E., Merckx, R. (1999), *Biodegradation of flouranthene and benzo(a)pyrenen related to micro-aggregation of soil,* The Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Volume 8. s 179-184, Battelle Press, Columbus.

Bilag A Væsentlige begreber om nedbrydning

I dette bilag beskrives begreber, som er relateret til den naturlige nedbrydning af PAH'er i jord og grundvand. Dette afsnit bygger på den tilsvarende beskrivelse gældende for miljøfremmede stoffer generelt i Miljøprojekt nr. 408 "Naturlig nedbrydning af miljøfremmede stoffer i jord og grundvand (Kjærsgaard et al., 1998).

I hvilken udstrækning biologisk nedbrydning finder sted, vil afhænge af de naturligt forekommende mikroorganismers egenskaber, PAH'ernes egenskaber og det fysisk-kemiske miljø. Forudsætning for, at en mikrobiel nedbrydning kan finde sted, er, at der er mikroorganismer til stede, og at det miljøfremmede stof er tilgængeligt for disse organismer.

Mikroorganismer

Naturligt forekommende mikroorganismer i umættede og mættede jordlag består hovedsageligt af bakteriepopulationer, der er tilpasset de ofte substratfattige vilkår. Bakterierne forekommer typisk i væsentligt større antal i overfladenære jordlag end i mere dybtliggende jordlag. I den umættede zone kan bakterierne forekomme i rumligt adskilte populationer, og såvel antal, artsammensætning og aktivitet kan variere betydeligt selv inden for korte afstande. I grundvandszonen findes hovedparten af bakterierne bundet til sedimentet.

Substrat

Ved nedbrydning af PAH'er som primærsubstrat udnytter mikroorganismene stoffet som eneste kulstof- og energikilde. Stoffet indgår dels som elektron donor i en energifrigørende redox-proces, dels som kulstofkilde, ved at stoffet i en oxideret form kan assimileres (optages og udnyttes) af organismene.

Ofte vil PAH'erne optræde i blandinger. Ved sekventiel nedbrydning omdannes de lettest nedbrydelige stoffer, og først når disse er opbrugt, påbegyndes nedbrydningen af de mere svært nedbrydelige stoffer.

Co-metabolisme

I visse tilfælde kan nedbrydning af stoffer ske ved co-metabolisme, det vil sige en proces, hvor stoffet ikke indgår som energi eller kulstofkilde, men hvor nedbrydningen er katalyseret af enzymer dannet ved omsætning af et primært substrat. Et eksempel herpå er nedbrydning af tungere PAH'ere ved omsætning af f.eks. naphthalen som primært substrat (Beckles et al. (1998)).

Mineralisering

Nedbrydning af PAH'er kan være mere eller mindre fuldstændig. Når PAH'er omsættes som primært substrat, vil de ofte, men ikke nødvendigvis, mineraliseres fuldstændigt til kuldioxid og vand. . Nedenfor ses en generel måde at opskrive en mineralisering på:



Forudsat gunstige betingelser for mikroorganismene i øvrigt, vil mineraliseringsgraden bl.a. være betinget af stoffernes kemiske struktur og redoxforholdene.

Under naturlige forhold vil der ofte være forskellige typer af bakterier involveret ved mineralisering af et stof.

Fuldstændig omsætning af miljøfremmede stoffer ved co-metabolisme forudsætter, at der er en tilstrækkelig mængde primært substrat tilstede.

Ved nedbrydning af miljøfremmede stoffer kan den mikrobielle vækst medføre mangel på næringsstoffer. Da omsætningen af organisk stof kræver relativt meget kvælstof, kan der især opstå kvælstofmangel.

Redoxprocesser

Redoxforholdene er af afgørende betydning for, om et stof nedbrydes, og hvordan det nedbrydes.

Ved redox-processer opnår bakterierne energi ved at oxidere organisk stof (fx forureningskomponenter) og reducere de såkaldte elektronacceptorer. Processerne beskrives bl.a. af Kjeldsen & Christensen (1996).

Under aerobe forhold vil mikrobiel nedbrydning af organisk stof ske ved oxidation af stoffet med O₂ som elektronacceptor under dannelse af vand og CO₂.

Under anaerobe forhold er de mest almindelige elektronacceptorer NO₃⁻, SO₄²⁻ og CO₂ (methan-produktion), der alle er vandopløselige, samt Fe(III) og Mn(IV), der er knyttet til sediment-fasen.

Energiudbyttet (se tabel A.1) ved redox-processer har betydning for sekvensen af reaktionerne i f.eks. en forureningsfase fra en losseplads, fordi reaktioner der giver størst energiudbytte forløber først og så fremdeles. Der fås dermed en termodynamisk rækkefølge af processerne, fra aerobe processer med størst energiudbytte til methanogene processer, som giver det mindste energiudbytte. I takt med nedbrydningen af et miljøfremmed stof, vil der forbruges elektronacceptorer, og hvis disse opbruges, vil der ske et skift i redox-miljø. Der er både kemisk og kinetiske/mikrobielle årsager til at redoxreaktionerne følger sekvensen med faldende energi, for en nærmere gennemgang af emnet henvises der til Apello & Postma (1993).

Tabel A.1. Redox-processer

¹Ved omdannelse af visse organiske stoffer dannes H₂, dette oxideres videre efter den beskrevne reaktion (Christensen et al.(1994)).

REDOXFORHOLD	ΔG° [kcal/mol]	REAKTION
Methanogene	-22	2CH ₂ O → CH ₃ COOH → CH ₄ + CO ₂ (CO ₂ + 4H ₂ → CH ₄ + 2H ₂ O) ¹
Sulfatreducerende	-25	2CH ₂ O + SO ₄ ²⁻ + H ⁺ → 2CO ₂ + HS ⁻ + 2H ₂ O
Jernreducerende	-28	CH ₂ O + 4Fe(OH) ₃ + 8H ⁺ → CO ₂ + 4Fe ²⁺ + 11H ₂ O
Manganreducerende	-81	CH ₂ O + 2MnO ₂ + 4H ⁺ → CO ₂ + 2Mn ²⁺ + 3H ₂ O
Denitrificerende	-114	5CH ₂ O + 4NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ → 5CO ₂ + 2N ₂ + 7H ₂ O
Aerobe	-120	CH ₂ O + O ₂ → CO ₂ + H ₂ O

I den mættede zone kan udviklingen af redox-sekvenser ofte observeres nedstrøms kraftige forureningskilder. De mest reducerende forhold (fx methanogene forhold) findes tættest ved forureningskilden, hvor koncentrationen af organisk stof er størst, hvorimod oxiderende forhold (aerobe eller nitratreducerende) findes i udkanten af forureningsfanen, hvor koncentrationen af organisk stof er lav.

Tilpasning, lagfase

Ved introduktion af et miljøfremmed stof opløst i infiltrationsvand eller grundvand vil mikroorganismene ofte skulle tilpasse sig de ændrede vilkår før en væsentlig nedbrydning af stoffet kan finde sted. Denne tilpasningsperiode (lagfase) kan bl. a. være en følge af, at der skal opbygges andre enzym-systemer, overførsel af arveanlæg og opvækst af bakterier, der er i stand til at

udnytte det pågældende stof. Lagfasens varighed kan variere betydeligt fra lokalitet til lokalitet.

Fysisk-kemiske forhold

En væsentlig nedbrydning af et givent stof, efter en eventuel lag-periode, forudsætter, at der opretholdes gunstige forhold for den mikrobielle aktivitet, specielt tilstrækkelig tilførsel af elektronacceptorer, jf. ovenfor.

Det optimale pH-interval er 6 - 7. Ved omsætning af organisk stof kan der opstå sure forhold, og ved $\text{pH} < 5$ kan den naturlige nedbrydning blive begrænset.

Temperaturforholdene i (primært) grundvand er relativt konstante i intervallet 8 - 10 °C. I overfladenære jordlag og magasiner vil temperaturen kunne variere årstidsafhængigt, og ved lavere temperaturer i vinterhalvåret, kan nedbrydningshastigheden i overfladenære lag være nedsat.

Toksiske stoffer

Forekomst af toksiske stoffer kan hæmme den biologiske aktivitet. Det miljøfremmede stof (fx 1,2-dibromethan) kan i sig selv være toksisk overfor visse mikroorganismer. Ligeledes kan nedbrydningen af miljøfremmede stoffer føre til dannelsen af toksiske nedbrydningsprodukter, der ved ophobning kan hæmme eller blokere nedbrydningen.

I mange tilfælde vil høje koncentrationer af det miljøfremmede stof være toksiske for mikroorganismene. I disse tilfælde vil nedbrydning først kunne ske, når forureningskoncentrationen er mindsket på grund af processer som fx fortynding, sorption og dispersion

Tilgængelighed

Som hovedregel vil stoffer i fri fase samt stoffer, der er kraftigt sorberet til organisk stof eller mineraler, ikke være umiddelbart tilgængelige for en biologisk nedbrydning.

I praksis kan stoffer i meget lave koncentrationer ligeledes betragtes som "utilgængelige" for en biologisk nedbrydning, idet det energimæssigt ikke vil være favorabelt for mikroorganismene at nedbryde stoffet, før en vis mængde (tærskelværdi) er tilstede.

Abiotisk nedbrydning

Nedbrydning, hvor mikroorganismer eller enzymer ikke er involveret, betegnes abiotisk eller kemisk nedbrydning. Under naturlige forhold vil nedbrydning af mange stoffer ske ved såvel abiotisk, som ved biologisk betingede processer.

Nedbrydningskinetik

I litteraturen findes ofte angivelse af halveringstiden $t_{1/2}$. Halveringstiden er defineret som den tid, der skal til for at halvere forureningskoncentrationen.

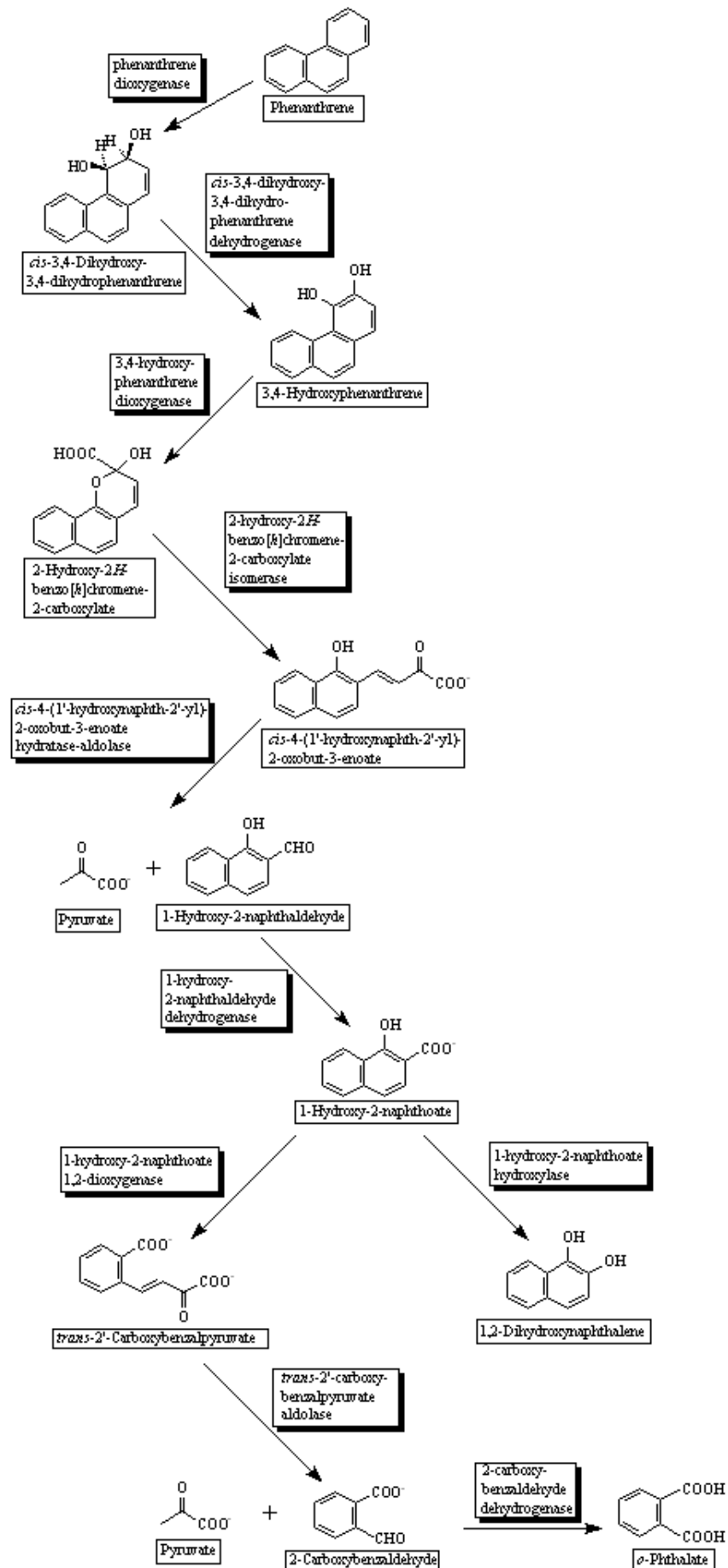
For en nærmere gennemgang af væsentlige begreber etc. ved nedbrydning henviser til miljøprojekt nr. 408 (Kjærsgaard et al., 1998).

Bilag B Nedbrydningsveje for phenanthren og fluoren

Nedbrydning af Phenanthren (Bakterie nedbrydningsveje 1#3)

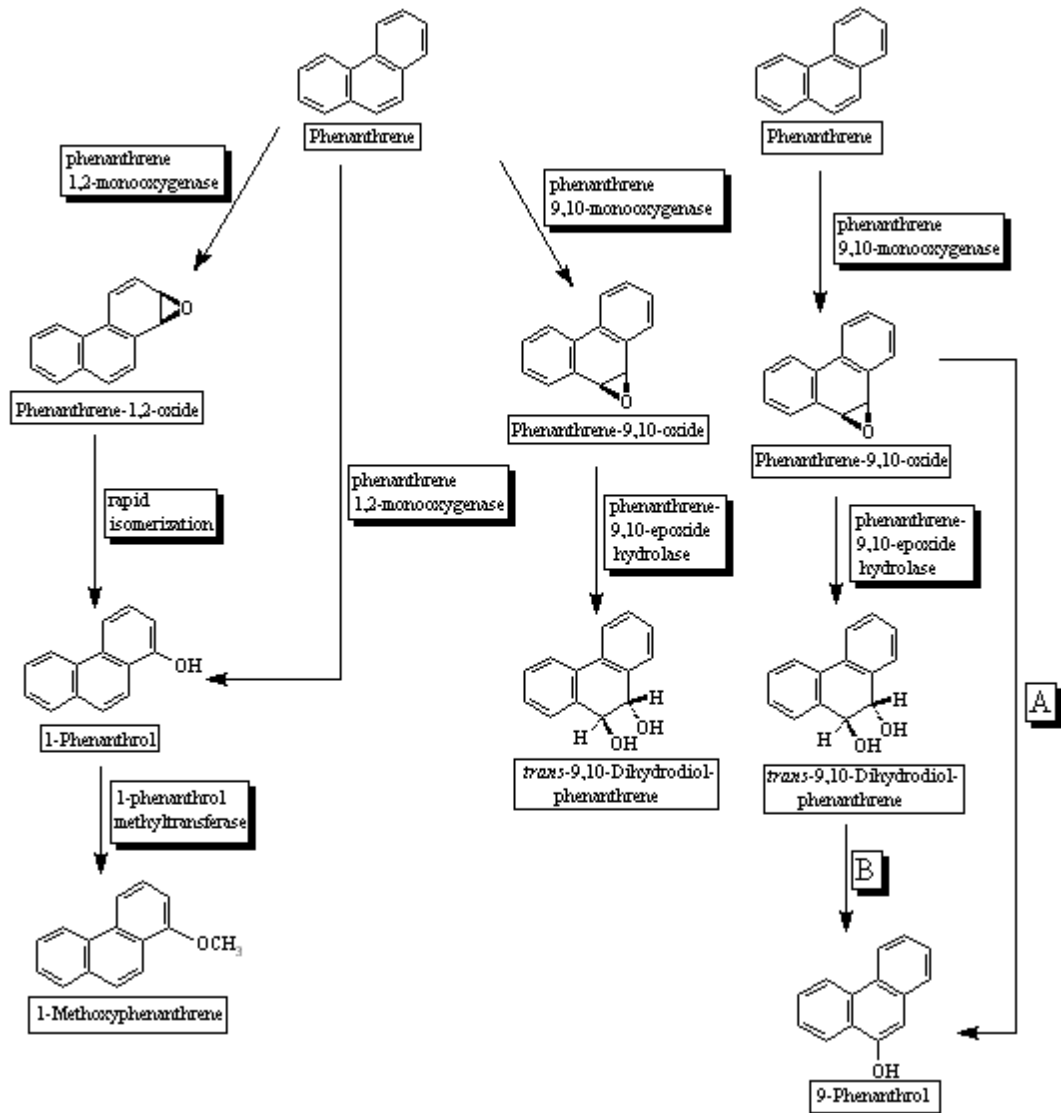
Aeromonas sp. s45p1

Pseudomonas sp. s47p1,s7k5



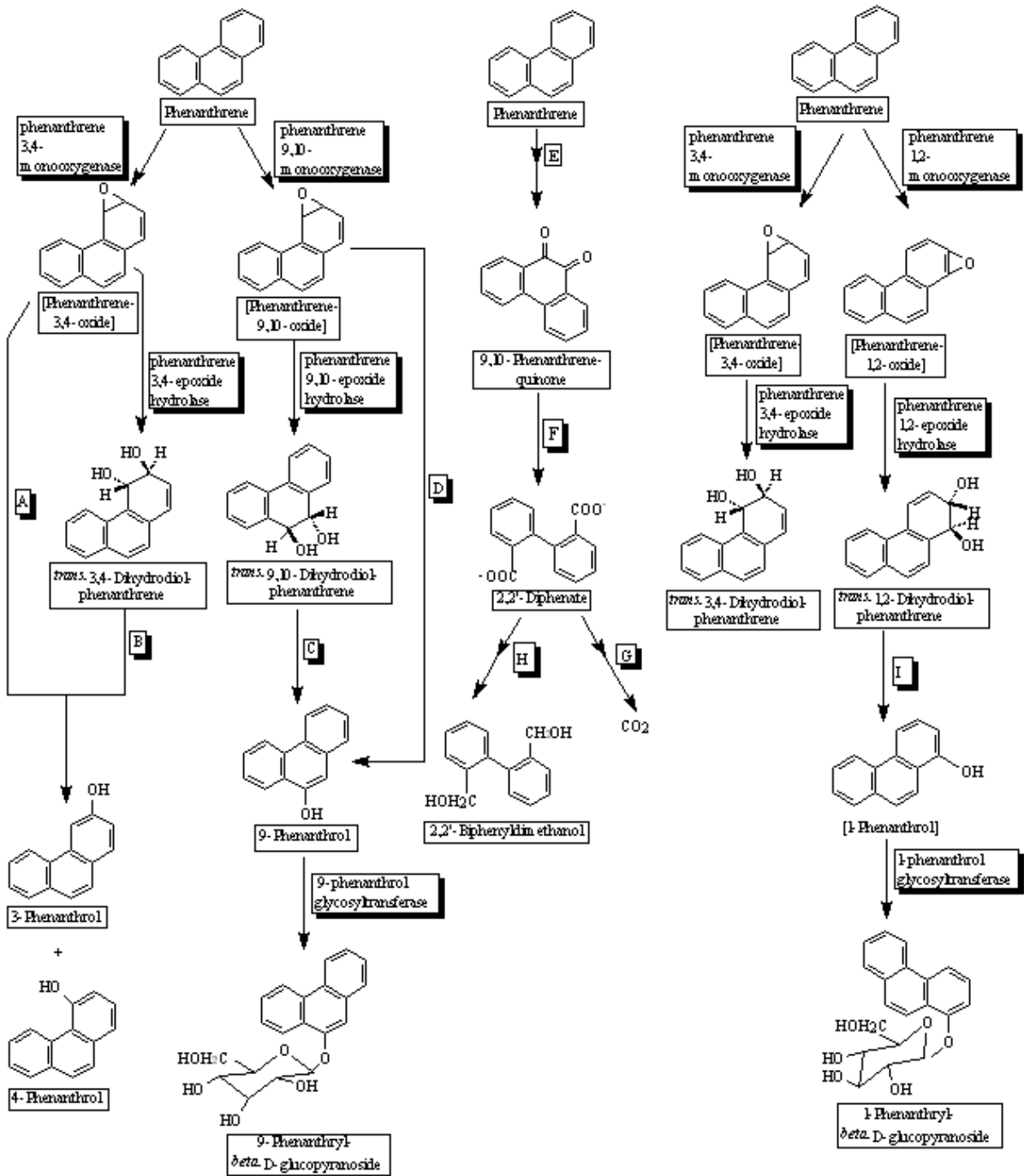
Nedbrydning af Phenanthren (Bakterie nedbrydningsveje 2#3)

1. Marine Cyanobacterium
2. *Synechococcus* sp. PR-6



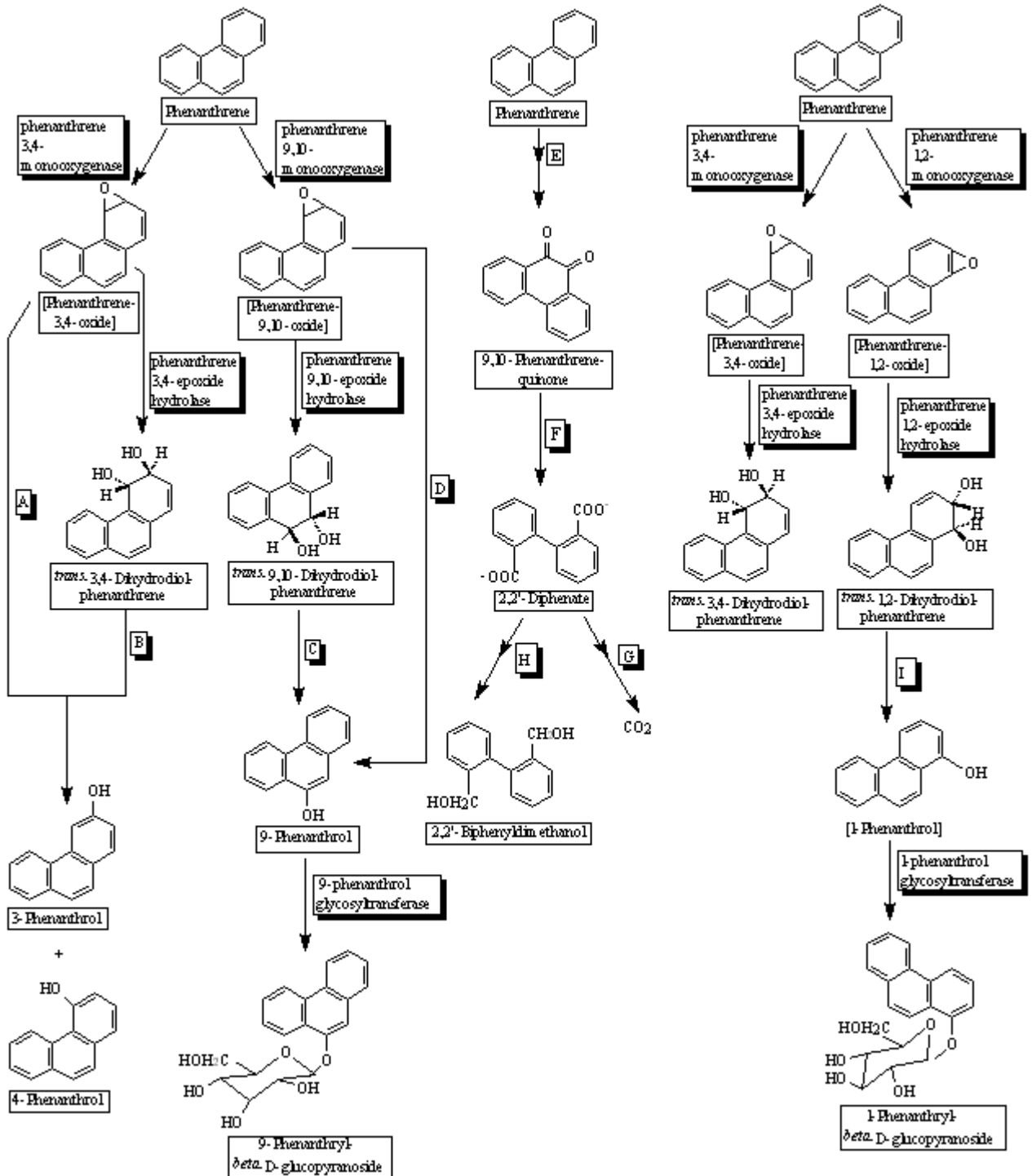
Nedbrydning af Phenanthren (Bakterie nedbrydningsveje 3#3)

Streptomyces flavovirens



Nedbrydning af Phenanthren (9S,10S - Svampe nedbrydningsveje 1#1)

1. nonligninolytic *Phanerochaete chrysosporium*
2. ligninolytic *Phanerochaete chrysosporium*
3. *Cunninghamella elegans*

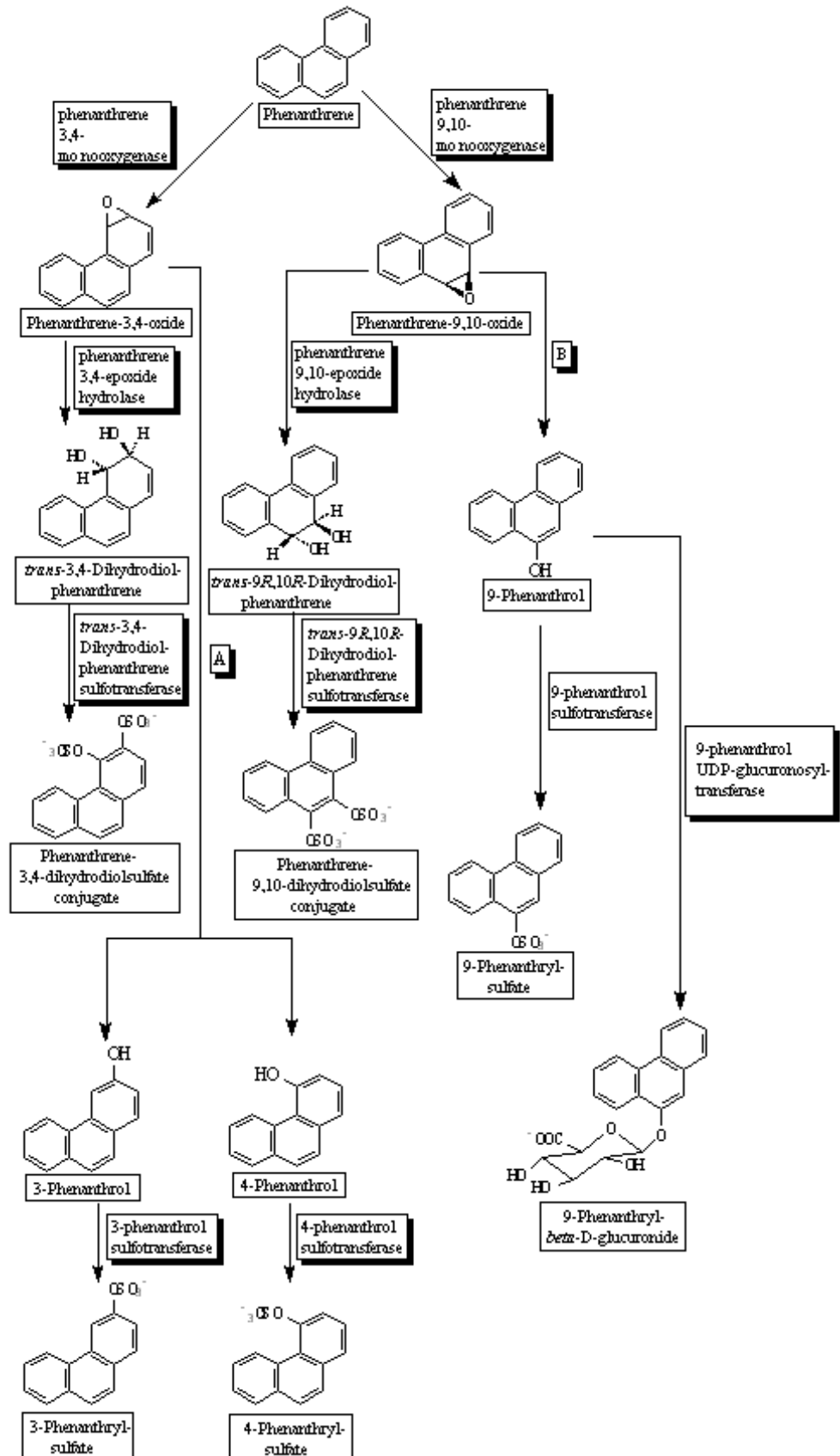


Nedbrydning af Phenanthren (9R,10R - Svampe nedbrydningsveje 1#3)

Aspergillus niger ATCC 6275

Syncephalastrum racemosum UT-70

Cunninghamella elegans ATCC 9245

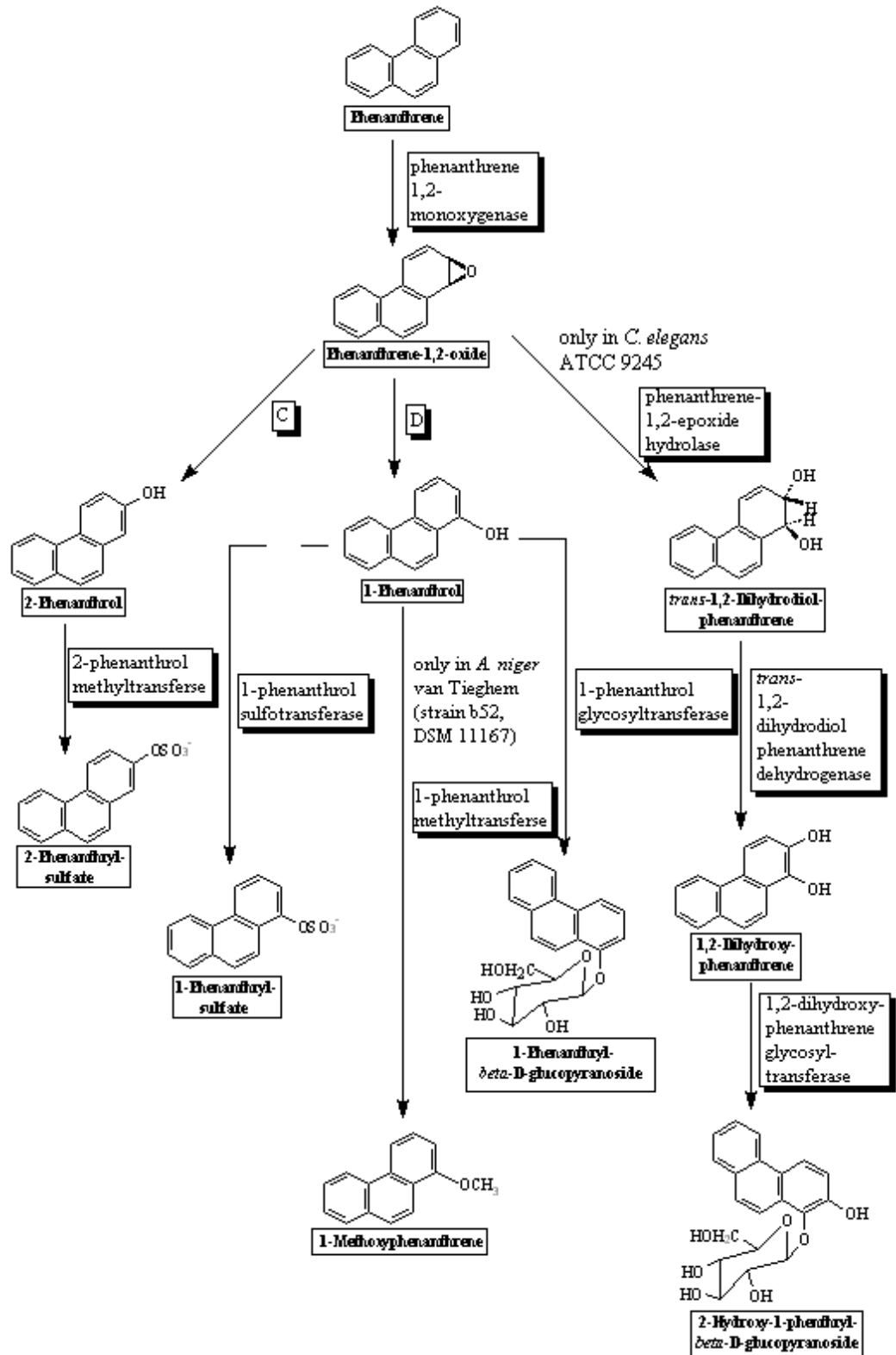


Nedbrydning af Phenanthren (9R,10R - Svampe nedbrydningsveje 2#3)

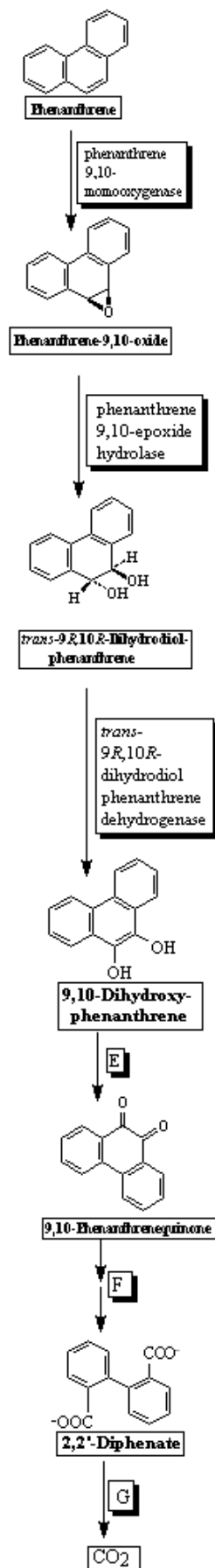
Aspergillus niger ATCC 6275

Syncephalastrum racemosum UT-70

Cunninghamella elegans ATCC 9245

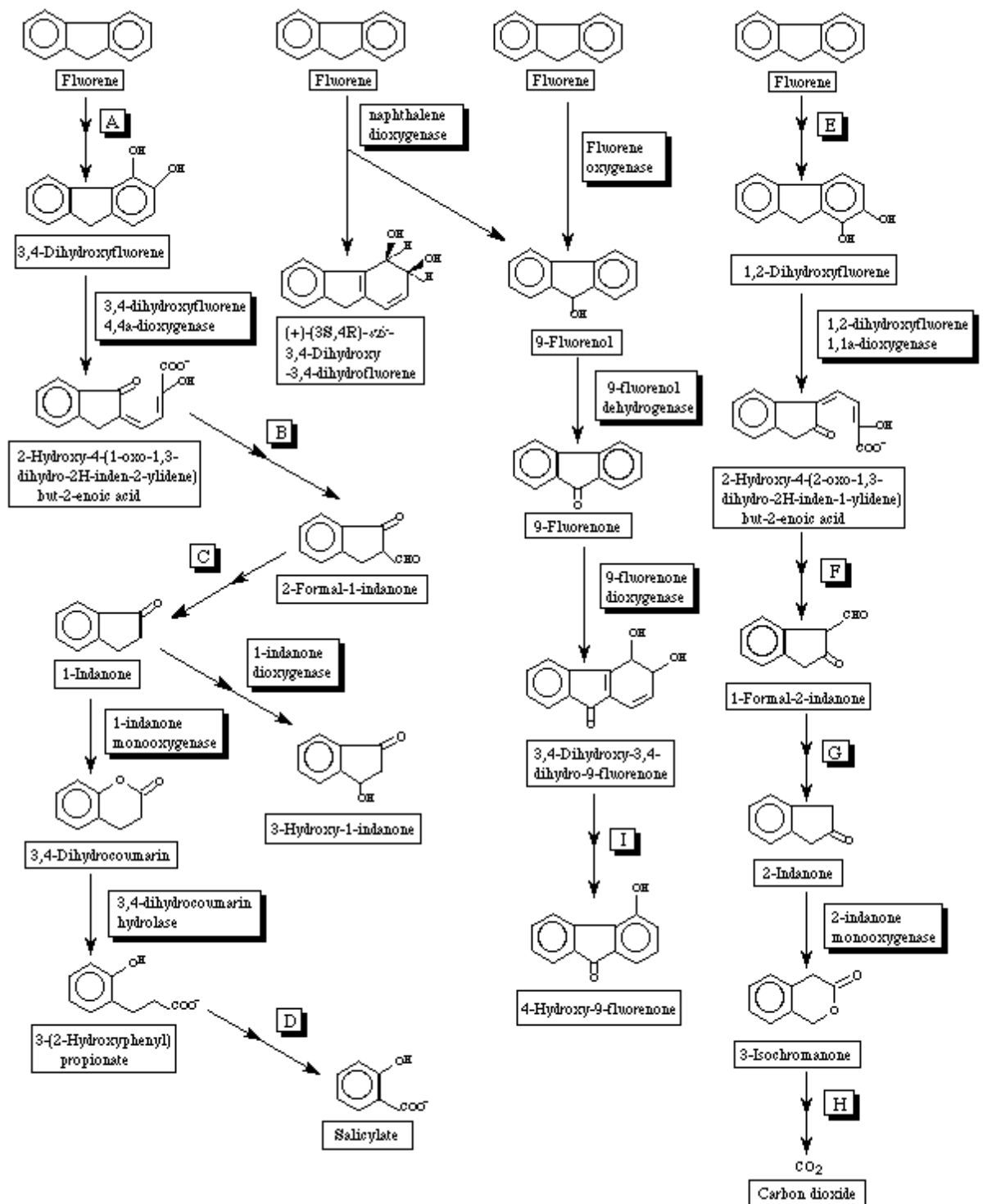


Nedbrydning af Phenanthren (9R,10R - Svampe nedbrydningsveje 3#3)
Pleurotus ostreatus



Nedbrydning af Fluoren (Bakterie nedbrydningsveje 1#1)

1. *Arthrobacter* sp., strain F101
2. *Pseudomonas* sp., strain NCIB 9816/11
3. *Arthrobacter* sp., strain F101 & *Staphylococcus auriculans*, strain DBF63
4. *Arthrobacter* sp., strain F101



Appendiks A Chemical Abstract søgning

```
$%^STN;HighlightOn= ***;HighlightOff=*** ;
=> S PAH OR POLYAROMATIC HYDROCARBON#
    8199 PAH
    590 POLYAROMATIC
    281458 HYDROCARBON#
    309 POLYAROMATIC HYDROCARBON#
      (POLYAROMATIC(W)HYDROCARBON#)
L1   8414 PAH OR POLYAROMATIC HYDROCARBON#

=> SEL 1-100 IT
E# OR SYSTEM LIMIT REACHED WHILE PROCESSING ANSWER 26
E1 THROUGH E999 ASSIGNED

=> D SEL E1-20
E1   123 OF/IT
E2   85 ANALYSIS/IT
E3   72 POLYCYCLIC/IT
E4   65 2/IT
E5   62 AND/IT
E6   59 HYDROCARBONS/IT
E7   52 1/IT
E8   50 AROM/IT
E9   50 IN/IT
E10  43 FROM/IT
E11  42 A/IT
E12  41 TO/IT
E13  37 PYRENE/IT
E14  37 WATER/IT
E15  35 ORG/IT
E16  32 3/IT
E17  30 SOIL/IT
E18  30 4/IT
E19  29 BENZO/IT
E20  28 BY/IT

=> DEL SEL Y

=> SEL 1-100 ST
E1 THROUGH E461 ASSIGNED

=> D SEL E1-20
E1   50 AROM/ST
E2   50 HYDROCARBON/ST
E3   40 PAH/ST
E4   39 POLYCYCLIC/ST
E5   28 POLLUTION/ST
E6   22 SOIL/ST
E7   16 SEDIMENT/ST
E8   14 AIR/ST
E9   13 LIQ/ST
E10  13 PHASE/ST
E11  12 GAS/ST
E12  12 ORG/ST
E13  12 WATER/ST
E14  10 CHROMATOG/ST
E15  10 DETN/ST
E16  10 DIESEL/ST
E17  9 EXHAUST/ST
E18  8 TOXICITY/ST
E19  7 BIODEGRDN/ST
E20  7 COMPD/ST

=> D COST
COST IN DEUTSCHMARKS                SINCE FILE  TOTAL
```

	ENTRY	SESSION
CONNECT CHARGES	2,04	2,54
SEARCH CHARGES	6,75	6,75
DISPLAY CHARGES	46,62	46,62

FULL ESTIMATED COST	55,41	55,91

IN FILE 'CA' AT 10:04:55 ON 09 JUN 1999

=> DEL SEL Y

=> S POLYCYCLIC(A)(AROMATIC(W)HYDROCARBON#)
 30503 POLYCYCLIC
 120464 AROMATIC
 281458 HYDROCARBON#
 L2 8578 POLYCYCLIC(A)(AROMATIC(W)HYDROCARBON#)

=> D HIS

(FILE 'HOME' ENTERED AT 10:02:10 ON 09 JUN 1999)

FILE 'CA' ENTERED AT 10:02:26 ON 09 JUN 1999

L1 8414 S PAH OR POLYAROMATIC HYDROCARBON#
 SEL 1-100 IT
 DEL SEL Y
 SEL 1-100 ST
 DEL SEL Y
 L2 8578 S POLYCYCLIC(A)(AROMATIC(W)HYDROCARBON#)
 => S L1 OR L2
 L3 13504 L1 OR L2

=> SET ABB ON
 SET COMMAND COMPLETED

=> S L3 AND DEGRADATI?
 94183 DEGRADATI?
 186743 DEGRDN
 223874 DEGRADATI?
 (DEGRADATI? OR DEGRDN)
 L4 723 L3 AND DEGRADATI?

=> S L3 AND BIODEGRADATI?
 7748 BIODEGRADATI?
 16428 BIODEGRDN
 18377 BIODEGRADATI?
 (BIODEGRADATI? OR BIODEGRDN)
 L5 509 L3 AND BIODEGRADATI?

=> S L3 AND BIOTRANSFORMATI?
 10063 BIOTRANSFORMATI?
 L6 92 L3 AND BIOTRANSFORMATI?

=> S L3 AND ?REMEDIATI?
 11336 ?REMEDIATI?
 L7 605 L3 AND ?REMEDIATI?

=> S L3 AND BIOAVAILABILIT?
 26405 BIOAVAILABILIT?
 L8 198 L3 AND BIOAVAILABILIT?

=> S L3 AND (DESORPTI?(1A)KINETIC?)
 64927 DESORPTI?
 657406 KINETIC?
 4051 DESORPTI?(1A)KINETIC?
 L9 22 L3 AND (DESORPTI?(1A)KINETIC?)

=> S L4-9
 L10 1412 (L4 OR L5 OR L6 OR L7 OR L8 OR L9)

=> S L10 AND (SOIL# OR GROUNDWATER# OR GROUND WATER# OR SEDIMENT#
 OR AQUIFER# OR AQUITARD# OR SAND OR SANDS OR CLAY#)

225634 SOIL#
37921 GROUNDWATER#
176186 GROUND
1333660 WATER#
9892 GROUND WATER#
(GROUND(W)WATER#)
85169 SEDIMENT#
10638 AQUIFER#
161 AQUITARD#
68204 SAND
9678 SANDS
90370 CLAY#
L11 1006 L10 AND (SOIL# OR GROUNDWATER# OR GROUND WATER# OR
SEDIMEN
T# OR AQUIFER# OR AQUITARD# OR SAND OR SANDS OR CLAY#)

=> S L11 RAN=(1995.)
48335 SOIL#
13703 GROUNDWATER#
34295 GROUND
289882 WATER#
1414 GROUND WATER#
(GROUND(W)WATER#)
19936 SEDIMENT#
4128 AQUIFER#
82 AQUITARD#
11331 SAND
1379 SANDS
15336 CLAY#

L12 726 L10 AND (SOIL# OR GROUNDWATER# OR GROUND WATER# OR SE-
DIMEN
T# OR AQUIFER# OR AQUITARD# OR SAND OR SANDS OR CLAY#)

=> S L12 NOT P/DT
2460924 P/DT
L13 699 L12 NOT P/DT

=> S L13 AND REVIEW#
1329133 REVIEW#
L14 38 L13 AND REVIEW#

=> S L13 NOT L14
L15 661 L13 NOT L14

=> S L15 AND ENGLISH/LA;S L15 AND GERMAN/LA
9414427 ENGLISH/LA
L16 578 L15 AND ENGLISH/LA

751221 GERMAN/LA
L17 69 L15 AND GERMAN/LA

=> S L16 OR L17
L18 647 L16 OR L17
=> D SCAN TI

L18 647 ANSWERS CA COPYRIGHT 1999 ACS
TI ***Remediation*** of MGP sites: ***phytoremediation*** a
promising alternative

HOW MANY MORE ANSWERS DO YOU WISH TO SCAN? (1):3

L18 647 ANSWERS CA COPYRIGHT 1999 ACS
TI Effects of ***bioremediation*** on the release of hydrocarbons
from ***soil***

L18 647 ANSWERS CA COPYRIGHT 1999 ACS
TI Reversible and irreversible interactions between organic pollutants
and dissolved humic substances

L18 647 ANSWERS CA COPYRIGHT 1999 ACS
TI A modeling study on the efficiency of ***groundwater***

treatment walls in heterogeneous ***aquifers***

HOW MANY MORE ANSWERS DO YOU WISH TO SCAN? (1):0

=> D HIT 1

L18 ANSWER 1 OF 647 CA COPYRIGHT 1999 ACS

TI Mineralization of Sparsely Water-Soluble ***Polycyclic***
Aromatic ***Hydrocarbons*** in a Water Table Fluctuation
Zone

LA ***English***

AB The mineralization potential of sparsely water-sol. polycyclic arom.
hydrocarbons (PAHs) within a highly diesel-contaminated water table
fluctuation zone (WTFZ) was investigated using core-scale column
microcosms. Exptl. conditions mimicked overall seasonal changes in
water and oxygen content at the site. During the first aerobic
winter, ***PAH*** mineralization rates in the freshly
contaminated ***soil*** were fastest for contaminant
[14C]naphthalene, which was the least hydrophobic and most
water-sol. Lowering the water table nearly doubled the
mineralization rates of all [14C]PAHs studied. During the
oxygen-poor summer, all mineralization rates were insignificant and
failed to respond to water table changes. Neither a return to
water-satd. aerobic (winter) conditions nor lowering the water table
under aerobic conditions induced detectable mineralization of
[14C]naphthalene, but lowering the water table did markedly hasten
the still slow mineralization of [14C]phenanthrene and
[14C]anthracene. The time-dependent mineralization behavior and its
response to water table fluctuations were explicable in terms of
microbial responses to the changing oxygen content and depleting
mineral nutrients.

ST polycyclic arom hydrocarbon mineralization water table fluctuation
zone; oxygen water polycyclic arom hydrocarbon mineralization
subsurface diesel contamination; diesel fuel contaminated site
polyarom hydrocarbon ***biodegrdn*** water oxygen

IT ***Groundwater*** ***remediation***
Soil ***remediation***
(***bioremediation*** ; mineralization of sparsely water-sol.
polycyclic arom. hydrocarbons in a water table fluctuation zone
at a diesel fuel-contaminated site)

IT ***Bioremediation***
(***groundwater*** ; mineralization of sparsely water-sol.
polycyclic arom. hydrocarbons in a water table fluctuation zone
at a diesel fuel-contaminated site)

IT ***Biodegradation***
Contaminated ***soils***
Diesel fuel
Groundwater pollution
Soil pollution
Soil reclamation
(mineralization of sparsely water-sol. polycyclic arom.
hydrocarbons in a water table fluctuation zone at a diesel
fuel-contaminated site)

IT ***Polycyclic*** ***aromatic*** ***hydrocarbons***
RL: BPR (Biological process); POL (Pollutant); REM (Removal or
disposal); BIOL (Biological study); OCCU (Occurrence); PROC
(Process)

(mineralization of sparsely water-sol. polycyclic arom.
hydrocarbons in a water table fluctuation zone at a diesel
fuel-contaminated site)

IT ***Bioremediation***
(***soil*** ; mineralization of sparsely water-sol. polycyclic
arom. hydrocarbons in a water table fluctuation zone at a diesel
fuel-contaminated site)

=> D HIS

(FILE 'HOME' ENTERED AT 10:02:10 ON 09 JUN 1999)

FILE 'CA' ENTERED AT 10:02:26 ON 09 JUN 1999

L1 8414 S PAH OR POLYAROMATIC HYDROCARBON#

SEL 1-100 IT
 DEL SEL Y
 SEL 1-100 ST
 DEL SEL Y
 L2 8578 S POLYCYCLIC(A)(AROMATIC(W)HYDROCARBON#)
 L3 13504 S L1 OR L2
 SET ABB ON
 L4 723 S L3 AND DEGRADATI?
 L5 509 S L3 AND BIODEGRADATI?
 L6 92 S L3 AND BIOTRANSFORMATI?
 L7 605 S L3 AND ?REMIATI?
 L8 198 S L3 AND BIOAVAILABILIT?
 L9 22 S L3 AND (DESORPTI?(1A)KINETIC?)
 L10 1412 S L4-9
 L11 1006 S L10 AND (SOIL# OR GROUNDWATER# OR GROUND WATER# OR
 SEDI
 L12 726 S L11 RAN=(1995,)
 L13 699 S L12 NOT P/DT
 L14 38 S L13 AND REVIEW#
 L15 661 S L13 NOT L14
 L16 578 S L15 AND ENGLISH/LA
 L17 69 S L15 AND GERMAN/LA
 L18 647 S L16 OR L17

=> log y

COST IN DEUTSCHMARKS	ENTRY	SESSION	SINCE FILE	TOTAL
FULL ESTIMATED COST			2314,00	2314,50

Appendiks B Dansk litteratur i LIX 2.0

Oversigt over indlæste publikationer LIX version 2.0
Den 17. November 1998

Publikation	Årgange	Antal artikler/publikationer		Status for hvilke publikationer der er gennemgået
		LIX ver. 1.0	LIX ver. 2.0	
Amternes Videnscenter for Jordforurening - Orientering	1997-1998		31	Incl. oktober 1998
Amternes Videncenter for Jordforurening - Rapporter	1997-1998		20	Incl. 1998(6)
ATV's rapporter	1984-1998	808	191	Incl. november 1998. ATV rapporter fra ca. medio 1996 og frem er med abstrakt De tidligere rapporter er uden abstrakt
DEPOT-NYT	1991-1998	70	12	Incl. 1998 nr. 30 (oktober)
Geologisk Nyt	1992-1998	15	13	Incl. 1998 nr. 5
INFO-Nyt	1992-1997	72		Udgives ikke mere
Lossepladsprojektet	1987-1992	48		Alle udgiven rapporter
Miljøstyrelsen - arbejdsrapporter	1994-1997	15	11	Incl. 1998 nr. 1. Der udkommer formentlig ikke flere arbejdsrapporter på trykt form.
Miljøstyrelsen - Bekæmpelses-middelforskning	1996-1998	2	3	Incl. 1998 nr. 42
Miljøstyrelsen - Miljøprojekter	1985-1998	27	12	Incl. 1998 nr. 406
Miljøstyrelsen - Orientering	1994-1997		5	Incl. 1997(7)
Miljøstyrelsen - Projekt om jord og grundvand	1995-1996	14		Gummistøvleprojektet, alle udgivne rapporter
Stads- og havneingeniøren	1990-1998	36	5	Incl. 1998 nr. 10 (oktober)
Vand & Jord	1994-1998	36	13	Incl. 1998 nr. 3 (september)
Vand & Miljø	1990-1993	22		
Vandposten	1989-1998	4		Incl. 1998 nr. 115 (september)
Vandteknik	1990-1998	37	21	Incl. 1998 nr. 8 (oktober)

1206

337

Appendiks C Internet søgning

Der er søgt på US-EPA adresser:

www.epa.gov

www.clu-in.com

Desuden er der søgt med søgemaskinen:

www.altavista.com

Følgende søgeord er anvendt:

PAH*

Poly AND Aro*

Attenuation*

Degradation*

Natural*

Intrinsic*