

# Undersøgelse af eksisterende viden om tilbageholdelse og nedbrydning af PAH og TBT samt tilbageholdelse af sporelementer/tungmetaller til brug ved risikovurdering af kystnære depoter

Jesper Holm, Kim Broholm og Lizzi Andersen  
DHI - Institut for Vand og Miljø

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	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 FORKLARING AF BEGREBER	15
2 METODER	17
3 ORGANISKE TINFORBINDELSER	19
3.1 ORGANISKE TINFORBINDELSERS MILJØKEMI	19
3.2 TILBAGEHOLDELSE AF ORGANISKE TINFORBINDELSER	20
<b>3.2.1 Opsummering</b>	<b>25</b>
3.3 NEDBRYDNING AF ORGANISKE TINFORBINDELSER	26
<b>3.3.1 Laboratorieforsøg</b>	<b>26</b>
<b>3.3.2 Feltundersøgelser</b>	<b>29</b>
<b>3.3.3 Opsummering</b>	<b>30</b>
4 PAH	33
4.1 FYSISKE OG KEMISKE KONSTANTER FOR PAH	33
4.2 SORPTION AF PAH UNDER MARINE FORHOLD	33
<b>4.2.1 Opsummering</b>	<b>38</b>
4.3 NEDBRYDNING AF PAH	40
<b>4.3.1 Nedbrydning af PAH i jord</b>	<b>41</b>
<b>4.3.2 Nedbrydning af PAH'er under marine forhold</b>	<b>41</b>
<b>4.3.3 Opsummering</b>	<b>44</b>
5 METALLER	46
5.1 SORPTION AF METALLER I JORD OG GRUNDVAND	46
<b>5.1.1 Arsen</b>	<b>46</b>
<b>5.1.2 Bly</b>	<b>46</b>
<b>5.1.3 Cadmium</b>	<b>46</b>
<b>5.1.4 Kobber</b>	<b>47</b>
<b>5.1.5 Krom</b>	<b>47</b>
<b>5.1.6 Kviksølv</b>	<b>47</b>
<b>5.1.7 Nikkel</b>	<b>47</b>
<b>5.1.8 Zink</b>	<b>47</b>
5.2 SORPTION AF METALLER I MARINE SEDIMENTER	48
5.3 SORPTION AF METALLER I FERSKE SEDIMENTER	50
5.4 OPSUMMERING	51
6 KONKLUSION	53
7 REFERENCER	57



# Forord

Miljøstyrelsen har i løbet af de sidste år gennemført en række projekter til belysning af miljøeffekten ved forskellige håndteringsmetoder for forurenede sedimenter, og specielt til belysning af udsivningen af tungmetaller og organiske stoffer fra forurenede sedimenter anbragt i kystnære deponeringsanlæg.

I projektet "Vurdering af udvaskning fra havnesedimenter under forskellige redox-forhold" (Miljøstyrelsen, 2003) blev udvaskningen fra sådanne deponeringsanlæg estimeret på baggrund af data for fordelingen af disse stoffer mellem sediment og porevand fremskaffet for sediment fra tre forskellige typer af havne. De estimerede udledninger (opgjort som koncentrationer) lå en faktor 100-200 over de tilladte værdier for PAH og en faktor 25-100 over de tilladte værdier for TBT, og for visse af tungmetallerne (As, Cd, Ni, Pb, Zn) fandtes der ligeledes overskridelser af tilladte udledninger. I en tidligere undersøgelse "Eksponeringsrisici ved deponering af forurenede havnesediment" (DHI, 2002), hvor et lignende scenarie for kystnær deponering blev opstillet, og målte værdier fra sediment i Århus Havn blev benyttet sammen med  $K_{oc}$ -værdier fra litteraturen, blev de tilsvarende overskridelser opgjort til en faktor 170 for PAH og en faktor 2500 for TBT. På baggrund af opstillede beregningsscenarier for kystnær deponering af forurenede sediment, blev det konkluderet, at TBT og PAH udgjorde hovedproblemerne for udsivning til det omgivende (hav) miljø. Disse beregninger blev gennemført uden hensyntagen til tilbageholdelse af stoffer i omgivende dæmningsmaterialer og uden hensyntagen til den potentielle nedbrydning af de organiske stoffer.

På baggrund af et relativt spinkelt datamateriale blev der i projektet "Vurdering af udvaskning fra havnesedimenter under forskellige redox-forhold" estimeret konservative nedbrydningsrater for TBT og PAH, som i mange tilfælde ville føre til, at kvalitetskriterierne for udsivning ville blive overholdt. Dette medfører en interesse i at gennemføre en undersøgelse til forbedring af datagrundlaget for miljørisikovurdering af deponering af forurenede havnesedimenter i kystnære deponeringsanlæg, specielt med henblik på undersøgelse af tilbageholdelsen af forurenende stoffer (PAH, TBT og sporelementer/tungmetaller) i sedimenter og i dæmningsmaterialer og af nedbrydningen af PAH og TBT.

Formålet med dette projekt er at undersøge eksisterende viden om tilbageholdelse og nedbrydning af de organiske forbindelser PAH og TBT og tilbageholdelse af sporelementer/metaller i forurenede sedimenter og i initielt uforurenede materialer anvendt til dæmninger i kystnært placerede deponeringsanlæg for at kunne forbedre grundlaget for miljørisikovurdering af eksisterende og nye kystnære deponeringsanlæg.

Projektet er udarbejdet af DHI - Institut for Vand & Miljø af Jesper Holm, Kim Broholm og Lizzi Andersen. Projektets resultater er beskrevet i nærværende rapport.



# Sammenfatning og konklusioner

Der er gennemført en undersøgelse af eksisterende dansk og international viden om tilbageholdelse og nedbrydning af de organiske forbindelser PAH og TBT og tilbageholdelse af sporelementer/metaller i forurenede marine sedimenter og i initielt uforurenede materialer. Hensigten med undersøgelsen er at tilvejebringe de bedst mulige parameterestimater til risikovurderinger af udsivningen fra kystnært placerede deponeringsanlæg. Det skal endvidere vurderes om disse parameterestimater er tilstrækkeligt velunderbyggede til at kunne anvendes ved sådanne risikovurderinger og den eventuelle nødvendighed for supplerende oplysninger skal belyses.

Undersøgelsen er udført dels som en litteraturundersøgelse af eksisterende publiceret viden omkring emnet og dels ved kontakt til danske havne og amter med henblik på fremskaffelse af information fra eksisterende deponeringsanlæg for forurenede havnesedimenter.

For alle de undersøgte stoffer er der fundet stor variation i udvaskningen fra marine sedimenter, og der er ikke på nuværende tidspunkt et tilfredsstillende forklaringsgrundlag for disse udsving. Da variationen i udvaskningen som minimum ligger omkring en faktor 10 kan dette have stor betydning for en konkret risikovurdering. Ud fra den foretagne undersøgelse og mængden af indsamlet data konkluderes det generelt, at der i forbindelse med en konkret risikovurdering bør gennemføres en testning af udvaskningen fra det pågældende sediment. Testningen bør udformes, så den bedst muligt repræsenterer forholdene for den konkrete deponering og herved bliver så repræsentativ for den reelle udvaskning fra deponeringsanlægget som muligt.

Der er endnu ikke fastlagt metoder til bestemmelse af udvaskningen fra marine sedimenter. Der findes standardiserede metoder for udvaskningstests for uorganiske komponenter fra granulært affald, jord og slam, men disse er ikke verificerede for marine sedimenter. Med hensyn til udvaskning af organiske komponenter er metoder under udvikling for forurenede jord. Disse metoder vil formentlig kunne tillempes til anvendelse på marine sedimenter. Udpresning af porevand kan ligeledes tænkes at være en brugbar metode til kvantificering af fordelingen af stof mellem fast og vandig fase og dermed af udvaskningen fra sedimenterne, især hvis fastholdelse af de naturlige redoxforhold er vigtigt for korrekte testresultater. Uanset hvilken af disse metoder der måtte blive anvendt i en given situation kan testning af udvaskning udføres relativt hurtigt (selve testningen vil ca. tage et døgn, hertil kommer tid til kemisk analyse af eluatet) og for relativt lave omkostninger. Ved udførelse af sådanne testninger vil der efterhånden kunne opbygges et betydeligt datamateriale omkring udvaskningen af de pågældende stoffer.

Med hensyn til kvantificering af sorption i forbindelse med udsivningen gennem de omgivende dæmningsmaterialer kan testning i forbindelse med konkrete risikovurderinger være mere udfordrende. Dette skyldes, at stofmængderne i det udsivende vand er relativt lave, og at de fleste af komponenterne er så stærkt sorberende, at tests derfor kan blive meget langvarige, hvis de skal give retvisende resultater. For nuværende anbefales det at anvende eksisterende viden omkring sorption til jord ved

risikovurderinger. Samtidig anbefales det, at datamaterialet omkring sorptionen af både sporelementer/metaller og organiske stoffer udbygges.

For vurdering af nedbrydning er udførelse af tests i konkrete risikovurderinger betydeligt mere omfattende på grund af de høje halveringstider for hhv. TBT og PAH'er. Ved inddragelse af nedbrydning i risikovurderingen bør man derfor forlade sig på det foreliggende datamateriale, som til gengæld specielt for PAH'erne bør styrkes.

Nedenfor er opsummeret de vigtigste konklusioner for de tre stofgrupper i undersøgelsen.

### **TBT:**

Sorption: De fleste af de opgivne  $\log(K_{oc})$ -værdier ligger i intervallet fra 5-6. Det skal dog bemærkes, at undersøgelserne fra det forurenede sediment i tre danske havne (Miljøstyrelsen, 2003) ligger i den lave ende af de fundne værdier ( $\log K_{oc}$  3,8-5,2), mens værdierne for Esbjerg Havn (DHI, 2003) ligger i den høje ende af intervallet ( $\log K_{oc}$  5,3-6,6). Der kan ikke umiddelbart gives nogen forklaring på forskellen mellem de danske og de internationale undersøgelser udover mulige forskelle i testmetoder og i sammensætningen af de undersøgte sedimenter.

For sorption af TBT i materialer med lavt indhold af organisk stof ( $f_{oc} < ca. 0,3 \%$ ) viser undersøgelserne at  $K_d$ -værdier for sorption ligger i intervallet 2-200 l/kg og således er betydeligt lavere end sorptionen til sedimenterne. Dette vil være relevant ved vurderingen af sorptionen af TBT i dæmningsmaterialer omkring deponeringsanlæg.

Nedbrydning: For nedbrydning af TBT i sediment viser undersøgelserne at halveringstiden for nedbrydning af TBT under forhold, som de må forventes at være i deponeringsanlæg, ligger i intervallet 1-10 år med en middelværdi omkring 3 år. Undersøgelser fra to danske spulefelter viser, under visse antagelser, halveringstider på 5 år og 3,5 år. Datamaterialet for nedbrydning af TBT i sediment er relativt stærkt og yderligere undersøgelser vil næppe kunne sikre en væsentligt bedre afgrænsning af værdier til anvendelse ved risikovurderinger. Der er ikke fundet undersøgelser, hvor resultaterne kan henføres til de forhold, som måtte eksistere under udsivning fra deponeringsanlæg gennem omkringliggende dæmninger.

For nedbrydning af opløst TBT i overfladevand viser undersøgelser udført med lysindfald halveringstider i intervallet 1-50 dage med en middelværdi på ca. 10 dage, mens undersøgelser udført uden lysindfald viser halveringstider i intervallet 7-245 dage.

De opgivne halveringstider for TBT er bestemt under varierende temperaturforhold. For nedbrydning i overfladevand er halveringstiderne bestemt under relativt høje temperaturer sammenlignet med naturlige danske forhold. De reelle halveringstider for TBT i vandfasen under danske forhold vil således nok ligge i den høje ende af de fundne intervaller. Man skal dog også være opmærksom på, at lys spiller en stor rolle for nedbrydningen i overfladevand. For nedbrydning i sediment vurderes de opgivne intervaller at være repræsentative også for danske forhold. Specielt ligger undersøgelserne for de danske spulefelter pænt i midten af de opgivne intervaller.



### **PAH'er:**

Sorption: Variationen i de fundne værdier for  $\log(K_{oc})$  for PAH'erne er stor, typisk 2-3 størrelsesordener, og datamaterialet er meget beskedent for en del af enkeltstofferne. Ved fravalg af værdier fra to enkeltundersøgelser lå variationen i  $K_{oc}$  i det restende datamateriale inden for 1-2 størrelsesordener. Der var ingen entydig forskel mellem  $K_{oc}$ -værdier fundet for ferske og marine sedimenter og de fundne  $K_{oc}$ -intervaller overlappede med intervaller fundet for jord og grundvand.

Nedbrydning: Datamaterialet for vurdering af nedbrydningen af PAH'er er meget beskedent. Ved sammenligning med værdier for nedbrydning i jord og grundvand, hvor datamaterialet også er beskedent, er der dog indikationer af at nedbrydningen af PAH'er i marine sedimenter går hurtigere end i jord. Den hurtigere nedbrydning kan skyldes forskelle i dominerede bakteriekulturer og bakterieaktivitet, men der kan ikke umiddelbart gives nogen sikker forklaring på denne observation.

### **Metaller:**

Datamaterialet for vurdering af sorption af metaller til marine sedimenter og dæmningsmateriale er beskedent og variationen i det fundne materiale er stor; i størrelsesordenen en faktor 100-1000. Det fundne datamateriale for sorption af metaller under marine forhold afslørede ingen tydelige afvigelser fra sorption i jord/grundvand, hvilket underbygges af en enkelt undersøgelse hvor sorptionen af tre metaller blev undersøgt ved to forskellige saltindhold (Kuwabara et al. 1989).



# Summary and conclusions

An investigation of existing Danish and international knowledge on sorption and degradation of the organic compounds PAH and TBT and on the sorption of trace elements/metals in polluted marine sediment and in initially unpolluted materials has been carried out. The purpose of the investigation has been to produce the best possible parameter-estimates for risk assessments of leaching from near-coastal deposits. Furthermore, it should be determined whether these parameter-estimates were well founded enough to be used for such risk assessments or if supplementing information should be gathered/produced.

The investigation is carried out partly as a literature survey and partly through contact with the Danish ports and counties with the purpose of procuring information from existing deposits for contaminated marine sediments.

It is concluded, that for all the investigated substances a large variation in leaching is found, and that currently, this variation can not be explained satisfactorily. Since the variation is at a minimum of a factor of 10, the variation can have a significant influence on an actual risk assessment. Based on the investigation made, it is concluded that in an actual risk assessment, the leaching from the polluted sediment should be tested. Such tests can be carried out in such a way that they represent the local conditions in the best possible way and hence produce results that are as close to the actual leaching from the deposit as possible.

To this point methods for determining leaching from marine sediments has yet to be determined. Standardised tests exist for determining leaching of inorganic compounds from granular waste, soil and sludge, but these methods have not been verified for use with marine sediments. Regarding testing of leaching of organic compounds, methods are under development for polluted soils. Such methods could most probably be adjusted for use with marine sediments. Porewater extraction could also be a viable method for quantification of the partitioning of compounds between solid and liquid phase and thereby for quantification of leaching, especially if preservation of natural redox conditions is important to achieve correct test results. Regardless of choice of the above test methods, testing of leaching can be performed relatively quickly (the test itself will take approx. one day plus time for chemical analysis of the eluate) and relatively inexpensively. Performance of such tests can be used for building up the data material on the leaching of the substances in question.

With regard to sorption in connection with leaching through the dams surrounding (some) near-coastal deposits testing in connection to actual risk assessments can be more demanding. This is because the amounts of pollutants in the leaching water are relatively small and that most of the compounds in question sorb so strongly, that correct testing can take very long. For now, it is recommended to use existing knowledge on sorption to soil in risk assessments. At the same time, it is recommended that the data

material on sorption of both trace elements and organic compounds is enlarged.

Assessment of degradation of TBT and PAH in actual risk assessments through testing is more difficult because of the relatively slow degradation for TBT and PAH. When including degradation in the risk assessment one should therefore use existing data on degradation rates, which in return should be strengthened for PAH.

Below, the most important conclusions regarding the three groups of substances investigated in this report are summarised.

### **TBT:**

Sorption: Most of the given  $\log(K_{oc})$ -values are within the interval 5-6. It should be noted, however, that the results from polluted sediments in three Danish harbours (Miljøstyrelsen, 2003) are in the low end of the reported values ( $\log K_{oc}$  3,8-5,2), while the values found for Esbjerg Harbour (DHI, 2003) are in the high end of the interval ( $\log K_{oc}$  5,3-6,6). No explanation can be offered to the apparent difference between the Danish and the international investigations reported except possible differences in test methods and in the composition of the examined sediments.

Regarding sorption of TBT in materials with a low content of organic carbon ( $f_{oc} < 0,3\%$ ), the reported  $K_d$ -values are within a range from 2 to 200 l/kg and thus significantly lower than sorption to the sediments. This will be relevant when assessing sorption of TBT in dam-materials surrounding near-coastal deposits.

Degradation: With regards to degradation of TBT in sediments, the investigation shows that for the conditions that can be expected in deposits for contaminated sediments, the half-life can be expected to be in the interval 1-10 years with an average value of around 3 years. Investigations from two Danish deposits for contaminated sediments show, given certain assumptions, half-lives of 5 and 3,5 years. The data material concerning degradation of TBT in sediments is relatively strong and supplementing investigations are not likely to further limit the variation in parameter estimates for use in risk assessments. No investigations have been found, from which the results could be seen as directly representative of the conditions that would exist during leaching from the deposits and through the surrounding dams.

With respect to degradation in surface waters, investigations performed in lighted conditions half-lives of 1-50 days, with an average value of approximately 10 days, whereas investigations performed under conditions of no light showed half-lives of 7-245 days.

The reported half-lives for TBT were determined under varying temperature conditions. Regarding degradation in surface waters, the half-lives were determined under relatively high temperatures compared to Danish conditions. Half-lives for degradation of TBT in surface waters under Danish conditions can therefore be expected to be in the high end of the reported interval. One should, however, also take into account the influence of the presence of light on the degradation of TBT. Regarding degradation of TBT in sediments, the reported intervals for half-lives are thought to also be

representative for Danish conditions. Especially, since the results from the two Danish deposits are in the middle of the given interval.

#### **PAH:**

Sorption: The variation in the reported values for  $\log(K_{oc})$  for the PAH'es is large, typically 2-3 orders of magnitude, and the data material is limited for a portion of the individual PAH'es. By ruling out the results of two of the investigations reported, the variation in the remaining datamaterial was within 1-2 orders of magnitude. There was no clear difference between  $K_{oc}$ -values determined for fresh and marine sediments and the reported  $K_{oc}$ -values for the sediments overlapped the values found for soil and groundwater.

Degradation: The data material for assessing the degradation of PAH'es is very modest. By comparing reported values for degradation in marine sediment to values reported for soil and groundwater, where the material is also very modest, there are, however, indications that the degradation proceeds faster in marine sediments than in soils. This faster degradation could be caused by differences in bacterial cultures and bacterial activity, but no certain explanation for the observed differences in degradation rates can be given.

#### **Trace elements/metals:**

The data material for assessment of sorption of metals to marine sediments and dam material is modest and the variation in the reported values is large; 2-3 orders of magnitude. The datamaterial for sorption of metals in marine sediments did not show any clear deviations from sorption in soils/groundwater. This is supported by (Kuwabara et al. 1989), where sorption of three metals was found not to differ significantly between two different salinities.



# 1 Forklaring af begreber

I nærværende rapport benyttes en række tekniske begreber til beskrivelse af de undersøgte stoffers binding til sedimenter og nedbrydelighed og til beskrivelse af egenskaberne ved de undersøgte sedimenter. Nedenstående er disse begreber forsøgt forklaret i ikke tekniske termer for at lette læsningen af rapporten.

**CEC:** Cation Exchange Capacity. Kationbytningskapaciteten udtrykker den totale mængde af kationer, som en jord kan adsorbere. Sedimenter med højt lerindhold har typisk en høj CEC-værdi, pga. lerens negative ladning.

**Sorption:** Udtrykker binding af stof til sedimentet. Jo stærkere et stof sorberer, des større del af stoffet vil sidde på sedimentet og således ikke transporteres med vandbevægelsen gennem sedimentet.

**$K_d$ :** udtrykker graden af sorption for et stof som forholdet mellem koncentrationen af stoffet sorberet til sedimentet og koncentrationen af stoffet i porevandet.  $K_d = C_s/C_w$ , hvor  $C_s$  er koncentrationen af stoffet på sedimentet og  $C_w$  er koncentrationen af stoffet i porevandet. For organiske stoffer vil  $K_d$  stige med stigende indhold af organisk kulstof i sedimentet.

**$K_{oc}$ :** Fordelingskoefficient mellem organisk kulstof og vand. Angiver et stofs tendens til at sorbere til organisk kulstof frem for at være opløst i vandfasen. Det organiske kulstof vil typisk befinde sig i sedimentet og  $K_{oc}$  udtrykker således indirekte et stofs sorption til sedimentet ( $K_d = f_{oc} \times K_{oc}$  for organiske stoffer).

**$K_{ow}$ :** Fordelingskoefficient mellem octanol og vand. Udtrykker et stofs fordeling mellem en organisk fase (octanol) og vandfasen.  $K_{oc}$  stiger med stigende værdi af  $K_{ow}$ .

**TOC:** Total Organic Carbon. Udtrykker indholdet af total organisk kulstof i en prøve. Opgives typisk som en procentdel af totaltør vægten af prøven

**$f_{oc}$ :** Fraction Organic Carbon. Udtrykker TOC som en fraktion: vægt af organisk kulstof per vægt af tør prøve.

**Glødetab:** Glødetabet bestemmes som vægttabet for en tørret sedimentprøve efter glødning ved 550°C. En vis del af det udglødede organiske materiale vil udgøres af organisk kulstof.

**Batch-forsøg:** Laboratorieforsøg, som udføres i beholder uden udveksling eller med kontrolleret udveksling med omgivelserne. Batch-udvaskningstest sker ved tilførsel af fast stof (f.eks. sediment) og væske til beholder, som efterfølgende rystes/vendes over en bestemt periode. Afslutningsvis udtages væskeprøve fra blandingen.

**L/S:** Liquid to Solid ratio. Angiver forholdet mellem væske- og fast-stof mængde ved batch-udvaskningstests.





## 2 Metoder

I de følgende kapitler beskrives den information, der er indsamlet omkring fordeling mellem fast og opløst fase og nedbrydning af organiske tinforbindelser, PAH og metaller. Der er medtaget information, som er relevant i forhold til marine forhold og deponerede sedimenter, dvs. undersøgelser, der direkte omhandler havnesedimenter, men også relaterede undersøgelser om sedimenter og vand fra hav, bugter og floder er inkluderet, hvis de findes relevante.

Den litteratur, der er inddraget, er fundet primært ved at søge i artikel-databaser på DTV og ved søgning direkte på internettet gennem søgemaskiner.

Søgningen har inkluderet ord som:

- metaller, PAH, TBT, DBT, MBT, TPT, butyltin og phenyltin,
- flere former af biodegradation,
- flere former af sorption,
- sediment,
- harbour.

De ældste artikler er fundet ud fra referencelister i artikler.

Ud over litteratursøgningen har undersøgelsen også indbefattet kontakt til danske havne og amter med henblik på fremskaffelse af information fra eksisterende deponeringsanlæg for forurenede havnesedimenter.



# 3 Organiske tinforbindelser

## 3.1 Organiske tinforbindelsers miljøkemi

Organiske tinforbindelser er koblinger af sporelementet tin med organiske molekyler som phenyl og butyl. En række forskellige organiske tinforbindelser er listet nedenstående:

- Di(Tributyltin)oxid (TBTO)
- Tributyltinklorid (TBTCI)
- Tributyltin (TBT)
- Dibutyltindiklorid
- Dibutyltin (DBT)
- Monobutyltin (MBT)
- Triphenyltindiklorid
- Triphenyltin (TPT)
- Diphenyltin (DPT)
- Monophenyltin (MPT)

DBT og MBT er nedbrydningsprodukter af TBT. MPT og DPT er nedbrydningsprodukter af TPT. De øvrige komponenter er komplekser og ionbindinger mellem tinforbindelserne og salte.

TBT er langt den mest giftige af de organiske tinforbindelser, og specielt er den langt giftigere end nedbrydningsprodukterne DBT og MBT. Der er observeret en NOEC (No Observed Effect Concentration) for DBT og TBT på røde tandkarper (*Oryzias latipes*) på henholdsvis < 125 og 0,06 µg/l. For alger er der for TBT fundet en IC<sub>50</sub> (Inhibitory Concentration) værdi på 6 µg/l ved 4 timer målt som primær produktion. For DBT gav den samme test en værdi på 2700 µg/l og for MBT var den på 10500 µg/l (de Mora, 1996).

Da TBT har de potentielt største miljømæssige konsekvenser pga. dets udbredelse og dets giftighed, er det også det mest undersøgte af de organiske tinforbindelser og er også hovedfokus for denne undersøgelse af organiske tinforbindelser.

TBT benyttes primært i maling til skibe for at undgå vækst på bunden af skibene og som middel til træimprægnering. I 1985 kom der i England de første restriktioner på anvendelse af TBT i maling til visse skibe og en grænseværdi for TBT i vand (de Mora 1996). I 1991 kom der et EU-forbud mod anvendelse af TBT-holdig maling på lystbåde mindre end 25 m (Miljøstyrelsen, 1998). De organiske tinforbindelser benyttes også som biocid i landbrug og til varme og lysstabilisering af PVC (de Mora 1996).

TBT er en kationisk metal-organisk forbindelse, hvis sorptions- og desorptionsegenskaber påvirkes af omgivende miljøparametre, såsom pH, ionstyrke, ionsammensætning og indhold af organisk materiale. Højest bindingsevne til mineraler findes i området omkring pH = 6-7. Ved lavere pH vil TBT få konkurrence fra andre kationer og dermed lavere bindingsevne.

Ved højere pH-værdier vil TBT foreligge som en ikke ladet forbindelse (TBT-OH) og vil således have lavere bindingsgrad til mineraloverflader. På grund af konkurrencen med andre kationer om bindingen til mineraloverflader vil bindingskapaciteten for TBT være lavere i saltvand end i ferskvand (SFT, 2002). Ligesom for øvrige organiske stoffer foregår bindingen af TBT dog primært til det organiske stof i sedimentet. Adsorptionsforsøg til rene mineralfaser viser relativt lave  $K_d$ -værdier på 50-100 l/kg (Weidenhaupt et al. 1997), mens adsorptionsstudier med adsorption til organisk materiale som oftest viser langt højere  $K_d$ -værdier i intervallet 100-100.000 l/kg (SFT, 2002).

Både Ma et al. (2000), Berg et al. (2001) og Behra et al. (2003) har vist, at sorption og desorption af TBT er meget hurtige processer, hvor størstedelen af masseoverførslen mellem faserne sker inden for få timer.

I Tabel 3.1 er vist variationen i  $\log K_{ow}$  (oktanol-vand fordelingskoefficienten) for di(tributyltin)oxid TBTO (modificeret efter Maguire et al., 1983). Som det ses findes de højeste  $K_{ow}$ -værdier, svarende til den højeste binding til sedimenter, i pH-intervallet fra 6-8.

Tabel 3.1  $\log K_{ow}$  for di(tributyl tin)oxid TBTO som funktion af pH (modificeret efter Maguire et al., 1983).

pH	$\log(K_{ow})$
2	-0.60
2,8	-0.27
3,0	-0.08
4,0	-0.02
5,0	0.10
5,6	0.21
6,0	0.82
7,0	0.28
7,6	0.73
7,8	0.60
8,1	-0.38
9,2	-0.36

I Tabel 3.2 er vist variationen i  $\log K_{ow}$  for TBT som funktion af saltindholdet (Laughlin et al. 1986). Variationen af  $\log K_{ow}$  med saltindholdet er ikke så kraftig som variationen med pH.

Tabel 3.2  $\log(Kow)$  for TBT som funktion af saltindhold (Laughlin et al., 1986).

Saltindhold (%)	$\log(K_{ow})$
0	3,83
2	3,82
5	3,81
15	3,74
25	3,70
32	3,74
45	3,78

### 3.2 Tilbageholdelse af organiske tinforbindelser

I det følgende refereres de undersøgelser omkring tilbageholdelse/sorption af organiske tinforbindelser, primært TBT, som er fundet i dette arbejde.

Ma et al (2000) udførte batch-sorptionsforsøg med en varighed på 24 timer med TBT tilsat til sediment fra havnen i Tianjin, Kina. I forsøget blev pH justeret til en værdi på 7,90 og saltindholdet til en værdi på 15 ‰. Der blev fundet en  $K_d$ -værdi på 8862 l/kg ved 25 °C og en  $K_d$ -værdi på 7511 ved 35 °C. Sedimentet havde et organisk indhold på  $f_{oc} = 1,90$  %. Det vistes ligeledes, at sorptionen og desorptionen af TBT er relativt hurtige processer, idet 80-98 % af masseoverførslen skete på mindre end 30 minutter, og ligevægt blev opnået inden for 6 timer. Ma et al (2002) undersøgte både effekten af pH og saltindhold på sorptionen af TBT. Sorptionen steg fra 75 % sorberet ved pH 2 til 99 % ved pH 5,5, hvorefter den var næsten konstant til pH 12. Effekten af saltindholdet på sorptionen var meget begrænset.

Ma et al. (2002) udførte endvidere bestemmelse af fordelingen af TBT mellem sediment og porevand i prøver udtaget fra tre forskellige lokaliteter i Haihe estuariet i Tianjin, Kina. Resultaterne af disse undersøgelser er gengivet i Tabel 3.3.

Tabel 3.3 Sammensætning af sediment og porevand og estimerede  $K_d$ -værdier (l/kg) og  $K_{oc}$ -værdier fra Ma et al. (2002).

Lokalitet	pH	$f_{oc}$ (%)	Salinitet (‰)	TBT porevand (g/l)	TBT i sediment (g/kg TS)	$\log K_d$ (l/kg)	$\log K_{oc}$ (l/kg)
1	8,12	1,33	31,3	0,0068	26,6	3,6	5,5
2	7,90	1,90	15,9	0,053	762	4,2	5,9
3	7,86	1,49	15,8	0,021	261	4,1	5,9

Bueno et al. (1998) udførte sorptionsforsøg med TBT i kolonner med rent kvartssand uden indhold af organisk stof. Sandet var et naturprodukt, som blev vasket og tørret ved 105 °C inden levering. De undersøgte indflydelsen af bl.a. pH og tilstedeværelsen af andre kationer i indløbsvandet til kolonnen og strømningshastigheden gennem kolonnen. Forsøget med kationer blev udført ved et pH på 6, og en indløbskoncentration af ioner på 0,1 M. Resultaterne er gengivet i Tabel 3.4 sammen med de karakteristiske parametre for det anvendte kvartssand. Hastigheden af strømmingen igennem kolonnen havde ingen indflydelse på tilbageholdelsen af TBT. Det ses af Tabel 3.4, at sorptionen er størst i pH-intervallet fra 6-7, og at indflydelsen af tilstedeværelsen af andre ioner i indløbsvandet er beskeden sammenlignet med indflydelsen af variationen i pH.

Hoch et al. (2002, 2003) udførte batch-sorptionsforsøg med TBT og DBT for tre forskellige typer af sediment, alle med relativt lave indhold af organisk stof. TBT og DBT blev tilsat til sedimentet. Karakterisering af deres anvendte sediment og deres målte  $\log(K_d)$ -værdier er vist i Tabel 3.5. Ud fra forsøgene ses generelt, at sorptionen af både TBT stiger med pH i pH-intervallet 4-7. Endvidere ser man, at i de tre sedimenter, er det sedimentet med det højeste CEC, lerindhold og specifikt overfladeareal, som både DBT og TBT binder sig kraftigst til. Lerindholdet i sedimentet vil således være en bestemmende parameter for sorptionen af TBT for sedimenter med lave indhold af organisk stof.

Tabel 3.4 Eksperimentelt bestemte retardationsfaktorer (R) ved forskellige pH værdier (Bueno et al., 1998). De angivne  $\log(K_d)$  værdier er beregnet ud fra de målte R, udtrykt ved  $R = 1 + \frac{\rho_s}{\theta} K_d$ , hvor  $\rho_s$  er bulkdensiteten og  $\theta$  er porøsitet. I beregningerne er benyttet en bulkdensitet på 1,65 kg/l og en porøsitet på 0,33.

Kvartssand		
SiO <sub>2</sub> (%)	99	
K-feldspar (%)	1	
mineral ler (%)	0,1	
Karakteristisk kornstørrelse $d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	430	
Indflydelse af pH	R (-)	$\log(K_d)$ (l/kg)
pH		
2,5	1,4	-0,55
4,1	3,3	-0,18
5,2	5,6	0,050
6,1	10,9	0,34
7,1	10,4	0,32
7,9	6,1	0,086
9,7	2,7	-0,27
Indflydelse af andre ioner i indløbsvand (0,1 M)		
pH = 6		
Li+	13,2	0,42
Na+	10,9	0,34
K+	11,2	0,35
Rb+	12,6	0,40
Cs+	10,0	0,30

Tabel 3.5  $\log(K_d)$  (l/kg) for TBT ved et salindhold på 32 ‰ (Hoch et al., 2002).

Lokalitet		1	2	3
CEC (meq/100 g)		8,6	8,7	53,7
$f_{oc}$ (-)		0,0016	0,0006	0,0006
Specifik overflade areal ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		28,5	18,5	77,7
Størrelsesfordeling				
< 2 $\mu\text{m}$ (%)		65,9	66,7	86,1
2 - 6 $\mu\text{m}$ (%)		16,6	16,3	9,0
6 - 20 $\mu\text{m}$ (%)		14,0	12,3	3,3
20 - 63 $\mu\text{m}$ (%)		1,7	4,2	0,9
> 63 $\mu\text{m}$ (%)		1,8	0,5	0,7
		$\log(K_d)$	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$
TBT	pH = 4	1,63	1,45	1,67
TBT	pH = 5	1,61	1,67	1,86
TBT	pH = 6	1,65	1,92	2,18
TBT	pH = 7	1,81	2,14	2,21
DBT	pH = 4	1,58	1,38	2,06
DBT	pH = 5	1,40	1,46	2,08

DBT	pH = 6	1,98	1,73	2,42
DBT	pH = 7	1,90	1,66	2,01
DBT	pH = 8	1,32	1,08	1,60

Berg et al. (2001) udførte batchforsøg med tre forurenede sedimenter; ét ferskvands sediment og to marine sedimenter, til bestemmelse af sorptionen af organiske tinforbindelser. De målte  $\log(K_d)$  og beregnede  $\log(K_{oc})$  ( $K_d = f_{oc} \times K_{oc}$ ) er vist i tabel 3.6. For TBT, DBT og MBT er der en relativt beskedent variation i  $\log(K_{oc})$  i mellem de tre sedimenter.

Tabel 3.6 Resultater af batchforsøg med forurenede sediment tilsat mærket stoffer (Berg et al., 2001).

	1		2		3	
	Ferskvands sediment		Marint sediment		Marint sediment	
$f_{oc}$ (-)	0,058		0,037		0,031	
	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$
TBT	4,13	5,37	4,03	5,46	3,61	5,11
DBT	4,05	5,29	3,94	5,37	3,38	4,88
MBT	3,89	5,12	3,68	5,11	3,15	4,65

Berg et al. (2001) estimerede ligeledes fordelingskoefficienten mellem sediment og porevand for to ferskvands sedimenter. Karakterisering af deres anvendte sedimenter og deres målte  $\log(K_d)$ - og beregnede  $\log(K_{oc})$ -værdier er vist i Tabel 3.7. De to sedimenter har relativt ens sammensætning og sorptionsegenskaberne varierer kun lidt mellem dem.

Tabel 3.7  $\log(K_d)$  og  $\log(K_{oc})$  estimeret udfra sediment fra to kerner (Berg et al., 2001).

	1		2	
Sediment				
$f_{oc}$ (-)	0,046		0,034	
ler (< 2 $\mu\text{m}$ ) (%)	11		14	
silt (2 – 63 $\mu\text{m}$ ) (%)	81		84	
sand (> 63 $\mu\text{m}$ ) (%)	8		2	
Porevand				
pH	7,0		7,2	
DOC (mg/l)	7,3		8,7	
	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$
TBT	4,34	5,69	4,39	5,73
DBT	4,11	5,47	4,44	5,78
MBT	3,26	4,61	3,58	4,92
TPT	3,58	4,94	4,03	5,37
DPT	3,64	5,00	4,14	5,48

I SFT (2002) udførtes kolonneforsøg med udvaskning af TBT, DBT og MBT fra forurenede havnesediment. Sammensætningen af sedimentet er vist i Tabel 3.8. Udvasningen blev foretaget med kunstigt regnvand. Den akkumulerede udvaskning fra kolonnerne for et L/S-forhold på 10 l/kg var kun 0,5 % for TBT og 0,1-0,2 % for DBT og MBT. Der blev ligeledes udført rysteforsøg (batchforsøg) med forurenede havnesediment. Batchforsøget blev formentlig udført med samme kunstige regnvand (ikke oplyst). For TBT blev estimeret en  $K_d$ -værdi for TBT på 200 l/kg og 2-3000 l/kg for DBT og MBT.

Tabel 3.8 Sammensætning af sediment anvendt til forsøg i SFT (2002).

	Værdi
Sammensætning af sediment	
$f_{oc}$ (-)	0,003
pH	8,7
TBT-konc. (g/kg)	283
DBT-konc. (g/kg)	145
MBT-konc. (g/kg)	139
Størrelsesfordeling	
< 2 $\mu\text{m}$ (%)	8,6
2 - 6 $\mu\text{m}$ (%)	2,9
6 - 20 $\mu\text{m}$ (%)	4,8
20 - 60 $\mu\text{m}$ (%)	28
60-200 $\mu\text{m}$ (%)	49,5
> 200 $\mu\text{m}$ (%)	6,2

Krüger & Carl Bro (2002) undersøgte bl.a. udvaskningen af metaller, PAH og TBT fra sediment fra Sydhavnen (Københavns Havn) ved udførsel af batch-tests ( $L/S = 2$  l/kg). Der blev ikke målt indhold af organisk stof i sedimenterne og derfor er resultaterne gengivet i Tabel 3.9 som  $\log(K_d)$ -værdier.

Tabel 3.9  $\log(K_d)$  estimeret ud fra batch-tests ( $L/S = 2$  l/kg) for sediment fra Sydhavnen, Københavns Havn (Krüger & Carl Bro, 2002)

	Sydhavnen, Københavns Havn
	$\log(K_d)$
TBT	5,4
DBT	4,6
MBT	3,4

I Miljøstyrelsen (2003) blev udført bestemmelse af fordelingen af TBT mellem sediment og porevand fra tre havne, hhv. ved udpresning af porevand fra intakte sedimentprøver under anaerobe forhold, udpresning af porevand efter iltning af sedimentet og ved udførsel af batchforsøg ( $L/S = 10$  l/kg). I Tabel 3.10 er resultaterne fra disse tests opgivet som  $\log(K_{oc})$ -værdier for sedimenterne fra de tre havne. De estimerede  $\log(K_{oc})$ -værdier viste ingen entydig variation mellem de tre testbetingelser.

Tabel 3.10  $\log(K_{oc})$  beregnet for sediment fra tre havne ud fra samhørende værdier af sediment og porevandskoncentrationen for TBT og fra batch-tests udført ved  $L/S = 10$  l/kg (Miljøstyrelsen, 2003).

	Gilleleje Havn				Københavns Havn				Kalvehave Havn			
$f_{oc}$ (-)	0,053				0,11				0,072			
	$\log(K_{oc})$				$\log(K_{oc})$				$\log(K_{oc})$			
	A	A	B	C	A	B	B	C	A	A	B	C
TBT	4,0	4,5	4,1	4,6	4,2	4,9	4,3	3,8	5,2	5,1	4,0	4,9

A: Resultater fra udpresning af porevand under anaerobe forhold.

B: Resultater fra batch-test ( $L/S = 10$  l/kg).

C: Resultater fra udpresning af porevand under iltede forhold.

I DHI (2003) blev gennemført batch-forsøg ( $L/S = 2$  l/kg) på sedimentprøver fra deponeringsanlæg for forurenede sediment ved Esbjerg Havn. I Tabel 3.11



er gengivet de estimerede  $\log(K_d)$ - og  $\log(K_{oc})$ -værdier samt indholdene af organisk stof for de tre sedimentprøver for hvilke, der blev gennemført batchforsøg.

Tabel 3.11  $\log(K_d)$  (l/kg) og  $\log(K_{oc})$  fra batchforsøg for tre forurenede sedimentprøver fra deponeringsanlæg ved Esbjerg Havn. (DHI, 2003).

	Sediment 1		Sediment 2		Sediment 3	
$f_{oc}$ (-)	0,0097		0,0076		0,0097	
	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$
TBT	> 4,6	> 6,6	3,2	5,3	> 4,0	> 6,0
DBT	2,3	4,4	3,3	5,4	> 3,1	> 5,1
MBT	< 2,8	< 4,8	-	-	-	-

Århus Amt har gennemført et batchforsøg med forurenede sediment til indspuling i spulefelt ved Randers Fjord og overfladevand fra Randers Fjord. Sediment og vand blev blandet i mængdeforholdet 1:10 og blandingen blev omrystet 1 minut. Efter henstand i et døgn kunne estimeres en fordelingskoefficient mellem sediment og vand på  $K_d = 1245$  l/kg (data udleveret fra Århus Amt).

### 3.2.1 Opsummering

Sorptionen af TBT (og DBT og MBT) viser ikke overraskende en vis variabilitet. For referencer, hvor der er et indhold af organisk stof i sedimentet på over 0,3 %, og hvor det således må formodes at sorptionen til den organiske fraktion i sedimentet er dominerende, fås inden for en pH variation på 7-8,5 et variationsinterval i  $\log(K_{oc})$  for TBT på 3,9-6,6, dvs. over to-tre størrelsesordener. De fleste af de opgivne  $\log(K_{oc})$ -værdier ligger i intervallet fra 5-6. Det skal dog bemærkes, at undersøgelserne fra det forurenede sediment i tre danske havne (Miljøstyrelsen, 2003) ligger i den lave ende af de fundne værdier ( $\log K_{oc}$  3,8-5,2), mens værdierne for Esbjerg Havn (DHI, 2003) ligger i den høje ende af intervallet ( $\log K_{oc}$  5,3-6,6). Der kan ikke umiddelbart gives nogen forklaring på forskellen mellem de danske og de internationale undersøgelser. Der kan dog være forskelle i fremgangsmåden ved testningen af fordelingen mellem fast og vandig fase. I Miljøstyrelsen (2003) konkluderes det, at der ikke var noget entydigt mønster ved sammenligning af resultater for udvaskning fra havnesedimenter opnået ved batch-tests og ved porevandsudpresning. Anvendelsen af forskellige tests til undersøgelse af udvaskningen af organiske stoffer fra forurenede jorde undersøges ligeledes for nuværende i et Miljøstyrelsesprojekt (Miljøstyrelsen, 2004).

Ved et organisk indhold i sedimentet på f.eks. 1,5 % svarer det fundne interval for  $\log K_{oc}$  til  $K_d$ -værdier i intervallet fra 120 l/kg til 60.000 l/kg med hovedparten af de fundne værdier i intervallet fra 1.200-12.000 l/kg.

Ud fra citerede referencer ser det umiddelbart ud til, at pH udover det organiske indhold i sedimentet er den vigtigste parameter for sorptionen af TBT, mens saliniteten er af mindre betydning. I ovenfor nævnte intervaller indgår således både tal fra ferske og marine sedimenter.

Til sammenligning opgiver Unger et al (1997) publicerede  $K_d$ -værdier for TBT til at ligge i intervallet fra  $340-1,9 \cdot 10^6$  l/kg med hovedparten af  $K_d$ -

værdierne i størrelsesordenen  $10^3$  l/kg. Miljøstyrelsen (1998) og Miljøstyrelsen (1999) opgiver  $K_d$ -værdier i intervallet 100-100.000 l/kg afhængigt af sedimentsammensætning, salinitet, pH og forureningsgrad.

Med hensyn til udsivningen fra deponeringsanlæg gennem dæmninger er det interessant at bemærke fra undersøgelsen, at en ren kvartssand (uden indhold af organisk stof) maksimalt har en  $K_d$ -værdi på 2,2 l/kg (ved pH = 6-7 i Tabel 3.4), og at sedimenterne i Hoch et al. (2002, 2003), der har høje lerindhold og relativt lave organiske indhold ( $f_{oc} = 0,06-0,16$  %) ligger med  $K_d$ -værdier i intervallet fra ca. 30-160 l/kg i pH-intervallet fra 4-7. Endvidere rapporteres i SFT (2002), for et sediment, der primært består af sand- og større partikler med et organisk indhold på 0,3 %, en  $K_d$ -værdi på 200 l/kg. Disse værdier harmonerer med de relativt lave adsorptionsværdier til rene mineralfaser på 50-100 l/kg rapporteret i Weidenhaupt et al. (1997).

### 3.3 Nedbrydning af organiske tinforbindelser

TBT nedbrydes biotisk og abiotisk til DBT og videre til MBT og uorganisk tin, ved trinvis debutylering. Nedbrydningshastigheden påvirkes af en række faktorer, bl.a. iltforhold, lysindfald og biologisk aktivitet. Nedbrydningsprodukterne DBT og MBT er lettere nedbrydelige end TBT (SFT, 2002). Biologisk nedbrydning er hovednedbrydningsprocessen i vand med meget suspenderet materiale eller i sediment, mens fotolyse er hovednedbrydningsprocessen i renere vand (Høisæter, 2003). Nedbrydningen vil som oftest foregå hurtigere i overfladevand end i sediment/porevand (Miljøstyrelsen, 1998).

I det følgende præsenteres de indsamlede data omkring nedbrydning af de organiske tinforbindelser; primært TBT. De indsamlede data deles op i data fra laboratorieforsøg og i data indsamlet fra feltstudier. I laboratoriet undersøges nedbrydningen typisk i batchforsøg. I batchforsøg anbringes en udtaget prøve af sediment eller vand eller en blanding deraf i en beholder, og nedbrydningen undersøges ved udtagning af prøver fra beholderen over tid. I laboratoriet kan de ydre omstændigheder kontrolleres, dvs. man kan kontrollere, om der f.eks. er adgang til lys og til ilt, og ved hvilken temperatur processen undersøges. Forsøgene kan enten udføres med prøver, hvor det eneste forekommende stof er det, som naturligt optræder i sedimentet eller vandet, eller man kan tilsætte stoffet til prøverne for at opnå tilstrækkelige mængder til at kunne gennemføre forsøget.

I feltstudier har man typisk ikke samme kontrol over forholdene, og nedbrydningen undersøges under de forhold som gælder på den pågældende lokalitet. Ofte kan nedbrydningen af et stof påvises ud fra tilstedeværelsen af nedbrydningsprodukter, men kun vanskeligt kvantificeres pga. manglende viden om udgangssituationen. Man kan med rimelighed antage, at nedbrydning af tin-organiske sedimenter i felten foregår under anaerobe forhold under en vis dybde (få cm), da forurenede sedimenter oftest er stærkt reducerede.

#### 3.3.1 Laboratorieforsøg

Maguire og Tkacz (1985) udførte batchforsøg til bestemmelse af nedbrydeligheden af TBT i vand fra en forurenede havn alene og blandet med sediment (50 ml vand til 50 g sediment våd vægt). Forsøgene blev udført i mørke, ved 20 °C og under aerobe forhold og varede ca. et år. I begge tilfælde

skete der en nedbrydning af TBT og ophobning af både DBT og MBT. Halveringstiderne for omsætning i vandprøverne var 15-35 uger og i blandingen mellem sediment og vand var halveringstiden 16 uger.

Seligman et al. (1986, 1988) udførte batchforsøg med forurenede vand fra en bugt i San Diego til undersøgelse af nedbrydningen af TBT. Forsøgene blev udført under både lys og mørke og under aerobe forhold med temperaturer på mellem 12 og 15 °C. Begyndelseskoncentrationen var den samme som under naturlige forhold, hvor den varierede mellem 0,6 og 2 µg/l. Forsøgene havde varigheder på mellem 6 og 9 dage. Der var et stort potentiale for nedbrydning af TBT, idet forskellige prøver i mørke havde halveringstider imellem 7 og 19 dage. For prøver udsat for lys lå halveringstiderne mellem 6 og 13 dage. I alle forsøgene blev der ophobet DBT og MBT.

Hattori et al. (1988) udførte batchforsøg med vand fra én lokalitet i en flod og tre lokaliteter i en bugt for at undersøge nedbrydeligheden af TBT og DBT. To af lokaliteterne i bugten var næsten uforurenede og én var stærkt forurenede. Det anvendte vand indeholdt en vis mængde af TBT og DBT, men begge stoffer blev tilsat for bedre at kunne følge udviklingen. Forsøgene blev udført under aerobe forhold ved 20 °C. I flodvandet blev der omsat 1 mg/l TBT af de 6 mg/l, der var tilsat, på 14 dage uden målelig ophobning af DBT og MBT. I forsøget med nedbrydning af DBT blev der nedbrudt 3 mg/l af de tilsatte 5 mg/l under ophobning af MBT og uorganisk tin. I forsøgene med havvand skete der ingen nedbrydning af TBT i vand fra de uforurenede lokaliteter over en periode på 14 dage. I vandet fra den forurenede lokalitet blev der fjernet 3 mg/l af TBT af de tilsatte 6 mg/l og 1 mg/l af de tilsatte 5 mg/l af DBT. For flodvandet modsvarer nedbrydningen halveringstider for TBT og DBT på hhv. 50 dage og 10 dage. For vandet fra den forurenede lokalitet i bugten kunne tilsvarende beregnes halveringstider for TBT på 14 dage og for DBT på 43 dage. Den manglende nedbrydning af TBT i vandet fra de uforurenede lokaliteter skyldes formentlig manglende adaptation af den tilstedeværende biomasse til nedbrydning af TBT under den relativt korte varighed af forsøgene.

Lee et al. (1989) undersøgte nedbrydningen af TBT i flodvand indeholdende alger under aerobe forhold. Der var forskellige indikationer på, at det var alger, der var ansvarlige for nedbrydningen af TBT. I vand med naturligt forekommende alger blev der nedbrudt 50 % af den tilsatte mængde af TBT på 1 µg/l på 6 dage, svarende til en halveringstid på 6 dage. Seks forskellige renkulturer af alger blev undersøgt for deres evne til at nedbryde TBT. Den mest effektive af kulturerne omsatte på 2 dage 0,2 µg/l til DBT af den tilsatte mængde af TBT på 0,4 µg/l, svarende til en halveringstid på 2 dage.

Adelman et al. (1990) udførte et laboratorieforsøg på meget stor skala i en tank med en diameter på 1,8 m og en højde på 5,5 m. Den blev fyldt med vand og sediment fra en bugt. Der blev tilsat TBT til vandet i systemet. Både TBT og nedbrydningsprodukterne blev fulgt over en periode. I vandet blev TBT nedbrudt aerobt med en halveringstid på 9 dage, og DBT blev videre nedbrudt med en halveringstid på 15 dage.

Dowson et al. (1996) undersøgte nedbrydningen af TBT i forurenede sediment hhv. fra en flod og fra en bugt. To sedimentprøver fra floden og to sedimentprøver fra bugten blev homogeniseret og fyldt i 60-liters beholdere. I én af hver slags sedimentprøve blev forsøgene udført uden tilsætning af TBT (naturlige indhold på 400-700 g/kg, mens der til de to øvrige beholdere blev

tilsat TBT-klorid til et niveau på ca. 50 % over det naturlige indhold. Sedimenterne blev dækket med vand fra de respektive lokaliteter. Vandet blev iltet hver dag, og beholderne stod halvdelen af dagen i mørke og halvdelen af dagen i lys ved 14 °C. Forsøgene varede i 330 dage, og der blev månedligt udtaget kerner af sedimentet over hele dybden i beholderen. Der blev udført kontrolforsøg med steriliseret sediment for at undersøge den abiotiske nedbrydning. Der blev kun konstateret nedbrydning af TBT i de øverste 5 cm af sedimentet. Der var kun lille forskel mellem nedbrydningen i det ferske og det salte sediment. Halveringstider for de øverste 5 cm af sedimentet var mellem 1 og 2,1 år. De højeste halveringstider blev fundet for de spikede sedimenter. Der blev ikke konstateret nogen nedbrydning i de steriliserede sedimenter.

Yonezawa et al. (1994) undersøgte nedbrydningen af TBT i forurenede sediment fra en flod i Japan under henholdsvis nitrat reducerende og sulfat reducerende forhold ved 25 °C. Der blev tilsat TBT til sedimentet til en startkoncentration på ca. 2 µg TBT/g TS. TBT blev nedbrudt i begge tilfælde med en 0'te ordenshastighed på ca. 2 ng/(g·dag). Med den givne startkoncentration svarer dette til en halveringstid på 500 dage.

Harino et al. (1997a) undersøgte nedbrydningen af TBT, DBT og TPT i flodvand fra Osaka. Undersøgelserne foregik som batchforsøg efter OECD standard metoden River die-away method (OECD, 1981) under aerobe forhold ved 30 °C. Halvfems procent af den tilstedeværende TBT blev nedbrudt til primært MBT i løbet af 50 dage, hvilket svarer til en halveringstid på 15 dage. Al den tilstedeværende DBT blev nedbrudt til MBT på 22 dage, hvilket svarer til en halveringstid på < 4 dage. Ca. 25 % af den tilstedeværende TPT blev nedbrudt til lige dele DPT og MPT i løbet af 60 dage, hvilket svarer til en halveringstid på 145 dage.

Harino et al. (1997b) undersøgte den biologiske nedbrydning af TBT i vand stammende fra en havn i Osaka med bakterier udvundet fra fire lokaliteter i samme havn. Undersøgelserne foregik efter OECD standard metoden River die-away method (OECD, 1981) under aerobe forhold ved 30 °C. 3,5 µg/l TBT blev nedbrudt komplet på 50-70 dage, hvilket svarer til en halveringstid på < 9 dage. Under nedbrydningen blev der på den ene af to lokaliteter stort set kun observeret dannelse af MBT, hvorimod der på den anden blev dannet næsten lige store mængder DBT og MBT.

Høisæter (2003) undersøgte den biologiske nedbrydning af TBT i batchforsøg med vand fra et deponeringsanlæg til behandling af forurenede havnesediment i Norge. Forsøget blev udført med det tilstedeværende indhold af TBT, DBT og MBT. Nedbrydningen blev undersøgt ved aerobe forhold, i mørke og ved 15 °C, 20 °C eller 25 °C. Nedbrydningen foregik hurtigst ved 25 °C. Ved denne temperatur foregik nedbrydningen af TBT med en halveringstid på 50 dage, ved 20 °C var den 60 dage og ved 15 °C 430 dage. DBT blev ved 25 °C nedbrudt med en halveringstid på 230 dage, og MBT blev ved samme temperatur nedbrudt med en halveringstid på 360 dage. For DBT og MBT er denne halveringstid ikke reel, fordi både DBT og MBT ikke kun nedbrydes i forsøget, men også dannes.

Høisæter (2003) undersøgte ligeledes nedbrydning af TBT ved fotolyse. Stærkt TBT-forurenede sedimenter blev blandet med vand; ca. 2 kg vådt sediment til 20 liter vand. Blandingen blev varmebehandlet i et døgn og opbevaret 2 uger i kølerum. Efterfølgende blev vandet filtreret fra prøven, og

den fotolytiske nedbrydning i vandet blev undersøgt. Forsøgene viste halveringstider ved den fotolytiske nedbrydning i størrelsesorden 8 timer.

Kawai et al. (1998) isolerede en ren bakteriekultur (*Pseudomonas diminuta*) fra en forurenede flod i Japan. Denne kultur kunne på 24 timer nedbryde TBT i en koncentration på mellem 4 og 20 µg/l under aerobe forhold med bakterier i vand. Forsøgene foregik ved 30 °C. Under nedbrydningen dannedes der både DBT og MBT i forskellig mængde. Dette svarer til en halveringstid på < 0,5 dag.

Tsang et al. (1999) undersøgte to rene algekulturers evne til at nedbryde TBT, hhv. *Chlorella vulgaris* og *Chlorella* sp. De nedbrød begge TBT under aerobe forhold. *Chlorella vulgaris* nedbrød ved en startkoncentration på 95 mg/l 70 % på 14 dage svarende til en halveringstid på 8 dage med ophobning af både DBT og MBT. *Chlorella* sp. nedbrød ved en startkoncentration på 30 mg/l 55 % på 14 dage svarende til en halveringstid på 12 dage med ophobning af DBT.

Bernat og Dlugoski (2002) undersøgte nedbrydeligheden af TBT med *Cunninghamella elegans*. Den kunne nedbryde 75 % af den tilsatte mængde (10 mg TBT/l på 5 dage under aerobe forhold, hvilket svarer til en halveringstid på 2,5 dage. Under nedbrydningen blev der ophobet 4 mg/l DBT og under 1 mg/l MBT. En koncentration på 30 mg/l af TBT hæmmede nedbrydningen af dette stof.

Tam et al. (2002) undersøgte nedbrydningen af TBT med fire forskellige typer af alger. Forsøgene foregik som batchforsøg under aerobe forhold med lys og ved 25 °C. Den mest effektive alge fjernede mere end 90 % af TBT på 3 dage, hvilket svarer til en halveringstid på 1 dag. Der blev ophobet DBT og MBT.

Inoue et al. (2000, 2003) viste, at fire forskellige arter af *Pseudomonas* nedbrød TPT biologisk under aerobe forhold. Nedbrydningen skabte benzen og DPT som nedbrydningsprodukter. DPT blev nedbrudt yderligere til MPT. Den kunne også nedbryde DBT til MBT.

### 3.3.2 Feltundersøgelser

Der er fundet indikationer af nedbrydning af TBT i sedimenter, i form af tilstedeværelsen af nedbrydningsprodukterne DBT og MBT, i en lang række feltstudier bl.a. Maguire (1984), Maguire og Tkacz (1985), Maguire et al. (1986), Dahab et al. (1990), Fent og Huhn (1991), Wuertz et al. (1991), Sarradin et al. (1991), Dowson et al. (1993), Yonezawa et al. (1994), Sarradin et al. (1995), Tolosa et al. (1996), Kan-Atireklap et al. (1997), Madhusree et al. (1997), Ritsema et al. (1997), Stewart og Thomson, (1997), Gomez-Ariza et al. (1998), Harino et al. (1998), Hwang et al. (1999), Takahashi et al. (1999), Amouroux et al. (2000), Brack (2000), Ma et al. (2000), Strand og Asmund (2000), Barakat et al. (2001), Berg et al. (2001), Chaumery og Michel (2001), Gui-bin et al. (2001), Guruge og Tanabe (2001), Rajendran et al. (2001), Basheer et al. (2002), Brack (2002), Díez et al. (2002), Nemani et al. (2002), Shim et al. (2002), de Mora et al. (2003), Godoi et al. (2003), Miljøstyrelsen (2003), SFT (2002).

Der er fundet indikationer af biologisk nedbrydning af TPT, i form af tilstedeværelsen af nedbrydningsprodukter, i Fent og Huhn (1991), Harino et al. (1998), Brack (2000), Berg et al. (2001), Nemani et al. (2002), Díez et al. (2002).

En anden indgangsvinkel blev anvendt af de Mora et al. (1989) i et studie, som kun inkluderede måling af TBT med dybden i sediment fra Auckland, New Zealand til 50 cm. Deres metodik til estimering af nedbrydningsraten for TBT inddrog den antagelse, at sedimentationsraten var kendt og konstant hvorved en dybde i et sedimentprofil kunne relateres til en opholdstid. Ud fra en antaget startkoncentration af TBT for den tid, kunne så estimeres en nedbrydningsrate. Med denne metode blev der estimeret en halveringstid på 1,85 år for nedbrydning af TBT i sedimentet. I et senere studie estimerede de Mora et al. (1995) halveringstiden for TBT til mellem 1,3 og 4,4 år for sediment fra samme lokalitet og ved samme metode.

Ud fra den samme metodik som de Mora et al. (1989) estimerede Dowson et al. (1993) halveringstiden for TBT, DBT og MBT i sediment til henholdsvis i middel (max - min) 2,47 (0,91 – 5,21) år, 2,64 (1,50 - 3,04) år og 2,58 (1,82 – 3,69) år.

Ud fra den samme metodik som de Mora et al. (1989) estimerede Hwang et al. (1999) halveringstiden for TBT og DBT i sediment til henholdsvis 6,9 år og 11,9 år.

Sarradin et al. (1995) estimerede efter samme forudsætninger som de Mora et al. (1989) halveringstider for TBT, DBT og MBT i sediment. For TBT var halveringstiden på 2,1 år, for DBT på 1,9 år og for MBT på 1,1 år.

Stewart og Thomson (1997) estimerede efter samme forudsætninger som de Mora et al. (1989) halveringstider på 8,7 år for TBT i sediment.

### 3.3.3 Opsummering

De refererede data i dette studie understreger forskellen mellem nedbrydning i overfladevand, forstået som andet end porevand, og i sediment. I overfladevand med adgang til ilt og lys bliver halveringstiden for TBT i størrelsesordenen dage-uger, mens den for nedbrydning i sedimenter, hvor tilgangen til ilt og lys vil være begrænset til kun de yderste (i profiler øverste) lag, bliver i størrelsesordenen år. Samtidig viser resultaterne, at nedbrydningsraterne (som forventet) inden for hver enkel forsøgrække falder med faldende temperatur.

I Tabel 3.12 er opsummeret de fundne halveringstider for TBT i overfladevand under naturlige forhold, dvs. hvor der ikke er anvendt rendyrkede bakteriekulturer til katalysering af nedbrydningen.

Tabel 3.12 Opsummering af fundne halveringstider (dage) for nedbrydning af TBT i overfladevand. Alle forsøg udført under aerobe forhold. Temperaturen ved de udførte tests angivet, hvor oplyst.

Halveringstider (dage)	Mørke	Lys	Temperatur (°C)
	7-19	6-13	12-15
	100-245	50	20
		14	20
		6	20
		9	i.o.
		15	i.o.
		<9	30
		<1	30
		<1	30
			25

i.o. : ikke oplyst

I nogle kortvarige forsøg (< 14 dage) blev der ikke konstateret nedbrydning (Hattori et al., 1988), hvilket formentlig skyldes manglende adaptation af biomassen.

I Tabel 3.13 er tilsvarende vist en opsummering af de fundne halveringstider for nedbrydning af TBT i sediment.

Tabel 3.13 Opsummering af fundne halveringstider (år) for nedbrydning af TBT i sediment. Temperatur opgivet, hvor der er tale om kontrol lerede forsøg.

Halveringstider (år)	TBT i sediment	Temperatur (°C)
	1 - 2,1	14
	Ingen nedbr.*	14
	1,85	naturlig in situ
	1,3-4,4	temperatur
	0,9-5,2	naturlig in situ
	6,9	temperatur
	2,1	naturlig in situ
	8,7	temperatur
	0,3**	naturlig in situ
	1,4***	temperatur
		naturlig in situ
		temperatur
		naturlig in situ
		temperatur
		naturlig in situ
		temperatur
		25

\* Ingen nedbrydning konstateret for dybere sedimentlag efter 330 dage (Dowson et al., 1996)

\*\* Sediment og vandblanding

\*\*\* 0'te ordens nedbrydning - Halveringstid estimeret ud fra startkonc (Yonezawa et al, 1994).

De fundne halveringstider for nedbrydning af TBT i sediment gælder for forhold, hvor ilt er tilgængeligt fra overfladen af prøven, som kan være et dybdeprofil eller en mindre prøve udtaget til batch-test i laboratoriet. De kan generelt opfattes som repræsentative for nedbrydningen i et deponeringsanlæg, hvor kun den absolut øverste del af sedimentet vil have tilgang til ilt.

I Miljøstyrelsen (1998) rapporteres om halveringstider for nedbrydning af TBT i marint vand på 3-20 dage ved relativt høje temperaturer og op til 60 dage ved 5 °C. I samme rapport opgives halveringstider for nedbrydning af TBT i sedimenter i laboratorieforsøg under aerobe forhold mellem 16 og 23 uger og estimeret ud fra dybdeprofiler i sedimentkerner i intervallet 2-15 år. I Miljøstyrelsen (1999) opgives halveringstider for nedbrydning af TBT i sediment på 1-5 år og halveringstider i vand på dage til måneder. SFT (2002) opgiver halveringstider for tin-organiske forbindelser i overfladesedimenter på 1-2 år og op til 20 år i svært anaerobe sedimenter (dybere sedimenter). I vandfasen opgives halveringstider i størrelsesordenen 1-3 uger.

Til sammenligning med de fundne data kan data fra Odense Havns spulefelt anvendes (data rekvireret fra Odense Havn og Fyns Amt). Ud fra betragtninger om forholdet mellem TBT og dets nedbrydningsprodukter i spulefeltet kan estimeres halveringstider for TBT i størrelsesordenen 3-10 år. Ud fra et estimat på den samlede mængde af deponeret TBT og den tilbageværende mængde af TBT i spulefeltet kan estimeres en halveringstid på ca. 5 år for nedbrydning af TBT. Samtidig viser dybde-profiler af TBT-koncentrationer i spulefeltet entydigt faldende koncentrationer med dybden. Dette kan ikke alene forklares ud fra faldende koncentrationer i det indspulede

sediment over tiden og indikerer således, at der foregår anaerob nedbrydning af TBT.

Ud fra data fra Aalborg Havns spulefelt ved Rærup (Rambøll, 2003) kan estimeres en halveringstid for nedbrydning af TBT i indspulet sediment på 3,5 år. Halveringstiden estimeres ud fra forskellen i TBT-indhold i sedimenter, som er indspulet med ca. 6 års mellemrum og ud fra antagelse om at TBT-indholdet i sedimenterne har været det samme ved indspulingen. Denne antagelse underbygges at det totale tin-indhold i sedimenterne samt oprindelsen af sedimenterne.

De opgivne halveringstider for TBT er bestemt under varierende temperaturforhold. For nedbrydning i overfladevand er halveringstiderne bestemt under relativt høje temperaturer sammenlignet med naturlige danske forhold. De reelle halveringstider for TBT i vandfasen under danske forhold vil således nok ligge i den høje ende af de fundne intervaller. Man skal dog også være opmærksom på, at lys spiller en stor rolle for nedbrydningen i overfladevand. For nedbrydning i sediment vurderes de opgivne intervaller at være repræsentative også for danske forhold. Specielt ligger undersøgelserne for de danske spulefelter pænt i midten af de opgivne intervaller.



# 4 PAH

## 4.1 Fysiske og kemiske konstanter for PAH

Udgangspunktet for undersøgelsen af PAH'er er de 16 EPA PAH'er, som udgør en omfangsrig gruppe med stor variation i fysisk-kemiske egenskaber. Gruppen indeholder de farligste af PAH'erne nemlig de 6-7 PAH'er, som er mistænkt for at være kræftfremkaldende. Tabel 4.1 indeholder fysiske og kemiske konstanter for de 16 EPA PAH'er.

Sorption af PAH foregår primært til det naturligt forekommende organiske stof i sediment/jord. Sorptionsprocessen for PAH'er i jord og grundvand er beskrevet nærmere i bl.a. Miljøstyrelsen (1996a) og Miljøstyrelsen (2000). I Tabel 4.1 er opgivet  $\log K_{oc}$ -værdier, som de er observeret i jord og grundvand eller estimeret ud fra  $\log K_{ow}$  via Abduls formel ( $\log K_{oc} = 1,04 \times \log K_{ow} - 0,84$ ) (Miljøstyrelsen, 1996a).

Tabel 4.1 De fysiske og kemiske konstanter og observerede og estimerede  $\log(K_{oc})$ -værdier for jord og grundvand for de 16 EPA PAH (Miljøstyrelsen, 1996a).

Stof	Molvægt (g/mol)	Opløselighed (mg/l)	$\log(K_{ow})$	$\log(K_{oc})$ (felt)	$\log(K_{oc})$ (estimeret)*
Naphthalen	128,2	31,0	3,36	5,00	2,65
Acenaphthylen	152,2	3,93	4,10	-	3,42
Acenaphthen	154,2	3,42	3,92	5,38	3,24
Fluoren	166,2	1,98	4,18	5,47	3,51
Phenanthren	178,2	1,2	4,57	6,12	3,91
Anthracen	178,2	0,041	4,54	5,76	3,88
Fluoranthren	202,3	0,21	5,22	6,38	4,59
Pyren	202,3	0,14	5,18	-	4,55
Benz(a)anthracen	228,3	0,014	5,61	6,30	4,99
Chrysen	228,3	0,002	5,91	6,27	5,31
Benzo(b)fluoranthren	252,3	0,0015	6,57	-	5,99
Benzo(k)fluoranthren	252,3	0,0008	6,84	5,99	6,27
Benzo(a)pyren	252,3	0,0038	6,50	6,26	5,92
Benzo(g,h,i)perylene	276,3	0,00026	6,90	-	6,34
Indeno(1,2,3-cd)pyren	276,3		7,66	-	7,13
Dibenzo(a,h)anthracen	278,4	0,0005	6,50	-	5,92

\*: Abduls formel:  $\log(K_{oc}) = 1,04 \times \log(K_{ow}) - 0,84$  (Miljøstyrelsen, 1996a)

I det følgende omtales referencer, der har behandlet sorption af PAH'er under marine forhold.

## 4.2 Sorption af PAH under marine forhold

Chin og Gschwend (1992) udførte batchforsøg til bestemmelse af sorptionen af to PAH'er til sedimenter fra Boston Havn. I Tabel 4.2 er opgivet målte  $f_{oc}$ - og estimerede  $\log K_{oc}$ -værdier for sedimenterne.

Tabel 4.2  $f_{oc}$  og  $\log(K_{oc})$  (l/kg) for fire forurenede sedimentkerner (Chin og Gschwend, 1992).

	Fort Point Channel 7-9 cm	Fort Point Channel 15-17 cm	Fort Point Channel 25-29 cm	Spectacle Island 14-16 cm
$f_{oc}$ (-)	0,0547	0,0519	0,0523	0,0334
	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$
Phenanthren	-	-	4,30	-
Pyren	5,20	5,18	4,99	5,23

Chiu et al. (1998) udførte batchforsøg til bestemmelse af sorptionen af tre PAH'er til tre ferske (to flod- og ét sø-sediment) og fire havnesedimenter. I Tabel 4.3 er opgivet målte  $f_{oc}$ - og estimerede  $\log(K_{oc})$ -værdier for sedimenterne.

Tabel 4.3  $f_{oc}$  og  $\log(K_{oc})$  (l/kg) for syv forurenede sedimenter (Chiu et al., 1992).

	Lake Michigan (fersk)	Mississippi River 1 (fersk)	Mississippi River 2 (fersk)	Massachusetts (havn)	Spectacle Island (havn)	Peddock Island (havn)	Fort Point Channel (havn)
$f_{oc}$ (-)	0,0402	0,0040	0,0160	0,0163	0,0334	0,0312	0,0519
	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$
Naphthalen	2,91	2,86	2,88	2,87	2,89	2,95	3,07
Phenanthren	4,38	4,45	4,53	4,33	4,42	4,62	4,64
Pyren	5,14	5,22	5,23	5,12	5,04	5,24	5,45

Keizer et al. (2002) undersøgte sorptionen af PAH til havnesediment. Forsøgene blev udført på to forurenede sedimenter ved søjleforsøg. Der blev målt på afgivelsen af stof ved strømning af rent vand gennem det forurenede sediment. Karakteriseringen af de anvendte sedimenter og de estimerede  $\log(K_{oc})$ -værdier er vist i Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Karakterisering af anvendte sedimenter og estimerede  $\log(K_{oc})$  (l/kg) værdier for to forurenede sedimenter (Keizer et al., 2002).

Lokalitet	1	2
CEC (cmol/kg)	24,2	14,9
$f_{oc}$ (-)	0,0135	0,0124
Størrelsesfordeling		
> 60 $\mu\text{m}$ (%)	3	46
2 – 60 $\mu\text{m}$ (%)	41	28
< 2 $\mu\text{m}$ (%)	56	26
	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$
Phenanthren	5,13	5,70
Anthracen	5,77	6,15
Fluoranthren	5,73-5,85	5,76-5,88
Benz(b)fluoranthren	6,38	6,03
Benz(k)fluoranthren	6,56	6,27
Benz(a)pyren	6,26	6,03

Wang et al. (2001) estimerede fase-fordelingen for to PAH-forurenede sedimenter ud fra samhørende målinger af koncentrationen i porevand og på sedimentet. Alle deres forsøg foregik på størrelsesfraktioner af sedimenterne, så sedimentet blev fordelt i fire grupper, inden analyserne blev udført. Karakterisering af deres anvendte sediment og deres målte  $\log K_{oc}$ -værdier er vist i tabel 4.5.

Tabel 4.5  $\log(K_{oc})$  (l/kg) for to forurenede sedimenter på forskellige størrelsesfraktioner af sedimenterne (Wang et al., 2001).

Lokalitet		< 62 $\mu\text{m}$	62 – 125 $\mu\text{m}$	125 – 250 $\mu\text{m}$	> 250 $\mu\text{m}$
Fort Point Channel	$f_{oc}$ (-)	0,0540	0,0363	0,0522	0,139
Mississippi River	$f_{oc}$ (-)	0,0545	0,0486	0,0910	0,153
		$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$
Fort Point Channel	Phenanthren	5,21	5,23	5,46	5,69
	Fluoranthen	4,62	4,70	4,87	5,17
	Pyren	4,68	4,82	4,92	5,14
	Benz(a)pyren	6,01	6,15	6,12	6,33
Mississippi River	Phenanthren	5,17	5,15	5,42	5,65
	Fluoranthen	4,98	5,06	5,16	5,38
	Pyren	5,04	5,08	5,06	5,20
	Benz(a)pyren	5,90	5,90	5,75	5,83

Mitra et al. (1999a) estimerede fordelingen mellem jord og vand for to PAH-forurenede sedimenter ud fra samhørende målinger i porevand og sediment.  $\log K_{oc}$ -værdier blev estimeret for forskellige dybder i sedimenterne. Da værdierne kun er opgivet grafisk er der i Tabel 4.6 gengivet max- og min-værdierne for  $\log K_{oc}$  aflæst fra figurer.

Tabel 4.6  $f_{oc}$  og  $\log(K_{oc})$  (min- og maks-værdier aflæst fra figurer) for to forurenede sedimenter (Mitra et al., 1999a).

	Elisabeth River 1	Elisabeth River 2
$f_{oc}$ (-)	0,0137-0,022	0,0179-0,0403
	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$
Acenaphthen	3,8-5,1	5,2-6,1
Pyren	3,2-6,1	5,2-6,5
Benz(b)fluoranthen	4,1-7,1	5,8-7,1
Benz(a)pyren	3,0-6,0	4,5-7,1
Indino(1,2,3-cd)pyren	4-6,8	6,0-7,0
Dibenz(a,h)anthracen	2,5-6,1	5,6-6,4

McGroddy og Farrington (1995) estimerede fordelingen mellem jord og vand for PAH forurenede sedimentkerner ud fra samhørende målinger af porevand

og sediment. I Tabel 4.7 er opgivet målte  $f_{oc}$  - og estimerede  $\log(K_{oc})$ -værdier for sedimenterne.

Tabel 4.7  $f_{oc}$  og  $\log(K_{oc})$  (l/kg) for fire forurenede sedimentkerner (McGroddy og Farrington, 1995).

	Fort Point Channel 7-9 cm	Fort Point Channel 15-17 cm	Fort Point Channel 25-29 cm	Spectacle Island 14-16 cm
$f_{oc}$ (-)	0,0547	0,0519	0,0523	0,0334
	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{oc})$
Phenanthren	-	-	5,77	-
Pyren	5,51	5,34	5,31	7,43

I Miljøstyrelsen (2003) blev udført bestemmelse af fordelingen af PAH mellem sediment og porevand fra tre havne, hhv. ved udpresning af porevand fra intakte sedimentprøver under anaerobe forhold, udpresning af porevand efter iltning af sedimentet og ved udførsel af batchforsøg. I Tabel 4.8 er resultaterne fra disse tests opgivet som  $\log(K_{oc})$ -værdier for sedimenterne fra de tre havne. De estimerede  $\log(K_{oc})$ -værdier viste ingen entydig variation mellem de tre testbetingelser.

Tabel 4.8.  $\log(K_{oc})$  beregnet for sediment fra tre havne ud fra samhørende værdier af sediment og porevandskoncentrationen for PAH og fra batch-tests udført ved L/S = 10 l/kg (Miljøstyrelsen, 2003).

	Gilleleje Havn				Københavns Havn				Kalvehave Havn			
	A	A	B	C	A	B	B	C	A	A	B	C
$f_{oc}$ (-)	0,053				0,11				0,072			
	$\log(K_{oc})$				$\log(K_{oc})$				$\log(K_{oc})$			
Naphthalen	<2,6	3,0	4,3	4,7	3,9	5,7	5,7	>5,5	<3,7	3,7	>4,4	-
Acenaphthylen	-	>5,1	-	3,7	5,2	>5,4	>5,2	>5,3	-	-	>4,6	-
Acenaphthen	<4,3	4,6	4,0	4,2	5,1	>5,4	>5,2	>5,0	-	-	-	-
Fluoren	<4,5	4,7	4,5	4,2	5,5	>5,7	>5,6	5,0	-	-	-	-
Phenanthren	4,6	5,5	5,3	4,0	5,8	6,2	>6,2	5,8	5,3	-	>4,8	>5,1
Anthracen	<4,7	5,6	4,9	3,9	>5,5	5,6	>5,6	>5,5	-	-	>4,6	-
Fluoranthren	4,7	5,6	4,8	3,7	5,7	6,0	6,1	5,6	5,7	5,6	5,0	>5,7
Pyren	4,7	5,6	4,8	3,4	5,5	5,9	6,0	5,5	>5,6	>5,6	4,6	5,3
Benz(a)anthracen	5,1	6,0	4,9	3,4	5,5	>5,5	>5,9	5,7	>5,3	>5,3	>5,0	4,7
Chrysen	5,1	5,9	4,9	3,4	5,5	>5,5	>5,9	5,6	>5,2	>5,2	>4,9	>5,3
Benzo(b)fluoranthren	5,4	6,1	5,1	3,3	5,3	>5,5	>5,8	5,6	>5,4	>5,5	5,0	>5,5
Benzo(k)fluoranthren	>5,3	>6,0	5,2	3,4	5,2	>5,2	>5,6	5,5	>5,2	>5,2	>4,8	>5,3
Benzo(a)pyren	5,6	>6,3	5,3	3,4	5,3	>5,4	>5,8	5,4	>5,4	>5,4	>5,1	>5,5

Dibenzo(a,h)anthracen	>5,1	>5,9	>5,3	3,5	>5,2	-	>5,1	>5,1	>5,0	>5,0	>4,6	-
Benzo(g,h,i)perylene	>5,5	>6,2	5,9	3,0	5,1	>5,2	>5,6	5,5	>5,4	>5,4	>4,6	>5,4
Indeno(1,2,3-cd)pyren	>5,7	>6,3	5,6	3,4	5,3	>5,2	>5,7	5,4	>5,6	>5,6	5,1	>5,5

A: Resultater fra udpresning af porevand under anaerobe forhold.

B: Resultater fra batch-test (L/S = 10 l/kg).

C: Resultater fra udpresning af porevand under iltede forhold.

I DHI (2003) blev gennemført batch-forsøg (L/S = 2 l/kg) på sedimentprøver fra deponeringsanlæg for forurenede sediment ved Esbjerg Havn. I Tabel 4.9 er gengivet  $\log(K_d)$  og  $\log(K_{oc})$  for de tre sedimentprøver for hvilke, der blev gennemført batch-forsøg. Det organiske indhold i sedimenterne blev ikke specifikt bestemt for de tre sedimentprøver, men lå generelt for øvrige udtagne prøver omkring 0,9 % uden større variation. Et organisk indhold på 0,9 % er således brugt til at estimere  $K_{oc}$  ud fra  $K_d$ . Som det ses er variationen mellem de estimerede  $\log(K_{oc})$ -værdier for de tre sedimentprøver relativt beskedne.

Tabel 4.9.  $\log(K_d)$  (l/kg) og  $\log(K_{oc})$  estimeret fra batch-forsøg (L/S = 2 l/kg) for tre forurenede sedimentprøver fra deponeringsanlæg ved Esbjerg Havn (DHI, 2003).

	Sediment 1		Sediment 2		Sediment 3	
$f_{oc}$ (-)	0,009		0,009		0,009	
	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$
Naphthalen	2,5	4,5	2,4	4,4	2,4	4,4
Acenaphthylene	>4,4	>6,4	>4,3	>6,4	3,8	5,9
Acenaphthen	3,3	5,4	3,1	5,1	3,1	5,1
Fluoren	3,4	5,4	3,5	5,6	3,4	5,4
Phenanthren	4,0	6,1	4,1	6,2	4,1	6,2
Anthracen	4,0	6,0	4,1	6,1	4,1	6,2
Fluoranthren	5,0	7,1	4,8	6,8	4,9	7,0
Pyren	4,4	6,5	4,1	6,2	4,2	6,2
Benz(a)anthracen	4,6	6,6	4,4	6,4	4,5	6,6
Chrysen	4,1	6,2	3,8	5,9	3,8	5,9
Benzo-fluoranthener	>5,0	>7,0	>4,8	>6,9	>4,8	>6,8
Benzo(a)pyren	4,3	6,4	4,1	6,1	4,1	6,2
Dibenzo(a,h)anthracen	4,0	6,0	4,0	6,0	3,9	6,0
Benzo(g,h,i)perylene	4,3	6,3	4,2	6,2	4,2	6,3
Indeno(1,2,3-cd)pyren	4,3	6,4	4,1	6,1	4,1	6,2

Kröger & Carl Bro (2002) undersøgte bl.a. udvaskningen af PAH fra sediment fra Sydhavnen (Københavns Havn) ved udførsel af batch-tests (L/S = 2 l/kg). Der blev ikke målt indhold af organisk stof i sedimenterne og derfor er resultaterne gengivet i Tabel 4.10 som  $\log(K_d)$ -værdier.

Tabel 4.10  $\log(K_d)$  estimeret ud fra batch-tests (L/S = 2 l/kg) for sediment fra Sydhavnen, Københavns Havn (Kröger & Carl Bro, 2002)

	Sydhavnen, Københavns Havn
	$\log(K_d)$
Naphthalen	-
Acenaphthylene	-
Acenaphthen	-
Fluoren	-
Phenanthren	>4,3
Anthracen	>3,7

Fluoranthen	>4,6
Pyren	>4,6
Benz(a)anthracen	>4,3
Chrysen	>4,3
Benzo(b)fluoranthen	>4,6
Benzo(k)fluoranthen	>4,3
Benzo(a)pyren	>4,6
Dibenzo(a,h)anthracen	>3,9
Benzo(g,h,i)perylene	>4,5
Indeno(1,2,3-cd)pyren	>4,4

#### 4.2.1 Opsummering

I Tabel 4.11 er opsummeret de fundne  $\log(K_{oc})$ -værdier for de observationer, der er inddraget i denne rapport, opdelt mellem marine og ferske sedimenter og mellem undersøgelser udført ved batch-forsøg og ved udvinding af porevand fra sedimentet eller søjleforsøg. Grunden til opdelingen mellem batch-forsøg og udvinding af porevand/søjleforsøg er at der som tidligere nævnt kan være forskelle i resultater opnået ved de to fordelingsbestemmelser (se Afsnit 3.2.1). Man kan dog ikke ud af Tabel 4.11 udlede at der er forskel på sorptionen af PAH'er mellem ferske og marine sedimenter eller mellem resultater opnået ved hhv. batchtests og bestemmelser ved udvinding af porevand fra sedimenter.

Ved sammenligning med værdierne opgivet for jord og grundvand i Tabel 4.1 ser man, at værdierne ligger i samme størrelsesordener som for jord og grundvand; for nogen stoffer med højere værdier under marine forhold og for nogen stoffer med lavere.

Værdierne for  $K_{oc}$  for enkeltstofferne spænder typisk over 2-3 størrelsesordener. Variationen i de observerede  $K_{oc}$ -værdier kan til dels skyldes forskellige fremgangsmåder i udvindingen af porevandet fra sedimentet og evt. efterfølgende centrifugering af vandprøverne. Variationen dækker formentlig også over variationer i sammensætningen af det organiske stof i sedimentet og evt. også over forskellige redox-forhold i de forskellige sedimenter.

Der er generelt to kilder til de lave værdier for  $K_{oc}$ : den ene kilde er C-prøven (aerob porevandsudvinding) fra Gilleleje Havn i Tabel 4.8 (Miljøstyrelsen, 2003) og minimumsværdierne fra Elisabeth River 1 i Tabel 4.6 (Mitra et al., 1999a). På baggrund af værdierne i Tabel 4.11 er i Tabel 4.12 udarbejdet en tabel med typiske observerede intervaller for  $\log(K_{oc})$  i de referencer, som er præsenteret i nærværende rapport. Som det ses, opgives der nu intervaller for  $K_{oc}$  inden for 1-2 størrelsesordener, hvor de fleste af de refererede observationer ligger.

Tabel 4.11 Opsummering af  $\log(K_{oc})$ -værdier for marine sedimenter

Stof	Marine sedimenter		Ferske sedimenter		
	Batch-forsøg	Udvinding porevand/søjlefors øg	Batch- forsøg	Udvinding porevand/søjlefors øg	
Naphthalen	2,87 2,89 2,95 3,07 4,3	> 4,4 4,4 4,4 4,5 5,7	<2,6-4,7 3,7 3,9->5,5	2,86 2,86 2,88	
Acenaphthylen	>4,6 >5,2 5,9	>6,4 >6,4	3,7->5,1 5,2->5,3		
Acenaphthen	4,0 5,1 5,1	>5,2 5,4	3,8-6,1 4,2->4,3 >5,0-5,1	3,8-5,1 5,2-6,1	
Fluoren	4,5 5,4 5,4	5,6 >5,6->5,7	4,2-4,7 5,0-5,5		
Phenanthren	4,33 4,42 4,62 4,64 >4,8 5,13	5,3 5,70 6,1 6,2 6,2 6,2->6,2	4,0-5,5 5,21-5,69 >5,1-5,3 5,8	4,38 4,45 4,53	5,15-5,65 5,77
Anthracen	>4,6 4,9 5,6->5,6 5,77	6,0 6,1 6,15 6,2	3,9-5,6 >5,5		
Fluoranthren	4,8 5,0 5,73-5,85 5,76-5,88	6,0-6,1 6,8 7,0 7,1	3,7-5,6 4,62-5,17 5,6-5,7 5,6->5,7	4,98-5,38	
Pyren	4,99-5,20 5,04 5,12 5,23 5,24	5,45 6,2 6,2 6,5	3,4-5,6 4,68-5,14 5,5 5,3->5,6	5,14 5,22 5,23	5,04-5,20 3,2-6,1 5,2-6,5 5,31-5,51 7,43
Benz(a)anthracen	4,9 >5,5->5,9 >5,0	6,4 6,6 6,6	3,4-6,0 5,5-5,7 4,7->5,3		

Chrysen	4,9 >4,9 >5,5->5,9	5,9 5,9 6,2	3,4-5,9 >5,2->5,3 5,5-5,6		
Benzo(b)fluorant hen	6,03-6,38 5,1 >5,5->5,8 5,0		3,3-6,1 5,3-5,6 >5,4->5,5		4,1-7,1 5,8-7,1
Benzo(k)fluorant hen	6,27-6,56 5,2 >5,2->5,6 >4,8		3,4->6,0 5,2-5,5 >5,2->5,3		
Benzo(a)pyren	>5,1 5,3 >5,4->5,8 6,03-6,28	6,1 6,2 6,4	3,4->6,3 5,3-5,4 >5,4->5,5 6,01-6,33		5,75-5,90 3,0-6,0 4,5-7,1
Dibenz(a,h)antra cen	>4,6 >5,1 >5,3	6,0 6,0 6,0	3,5->5,9 >5,0 >5,1->5,2		2,5-6,1 5,6-6,4
Benzo(g,h,i)peryl en	>4,6 >5,6 5,9	6,2 6,3 6,3	3,0->6,2 5,1-5,5 >5,4		
Indeno(1,2,3- cd)pyren	5,1 >5,2->5,7 5,6	6,1 6,2 6,4	3,4->6,3 5,3-5,4 >5,5->5,6		4,0-6,8 6,0-7,0

Tabel 4.12 Angivelse af typiske intervaller for  $\log(K_{oc})$  for PAH'er ud fra de refererede værdier i Tabel 4.11

Stof	Typiske intervaller $\log(K_{oc})$ l/kg
Naphthalen	3-4,5
Acenaphthylen	5-6,5
Acenaphthen	4-5,5
Fluoren	4,5-5,5
Phenanthren	4,5-6
Anthracen	5,5-6,2
Fluoranthren	5-6,5
Pyren	5-6,2
Benz(a)anthracen	5-6,5
Chrysen	5-6
Benzo(b)fluoranthren	5-6,5
Benzo(k)fluoranthren	5,2-6,5
Benzo(a)pyren	5,3-6,4
Dibenzo(a,h)anthracen	5-6,4
Benzo(g,h,i)perylene	5,2-6,3
Indeno(1,2,3-cd)pyren	5,3-6,4

### 4.3 Nedbrydning af PAH

Langt de fleste PAH'er er biologisk nedbrydelige under aerobe forhold i jord og grundvand (Gibson og Supramanian, 1984, Smith 1990, Cerniglia, 1992, Miljøstyrelsen, 2001). Her vil der blive fokuseret på de særlige forhold, der eksisterer i marine sedimenter. Da forurenede marine sedimenter oftest er kraftigt reducerede vil den dominerende mekanisme for omsætning her være anerob nedbrydning. I forbindelse med udsivning fra deponeringsanlæggene kan der tænkes at opstå mindre reducerede forhold og muligvis i visse tilfælde aerob nedbrydning. I forhold til den biologiske nedbrydning i grundvand kan det forhøjede saltindhold medføre, at andre bakterier er dominerende end det er tilfældet i jord og grundvand, og det generelt relativt høje indhold af



organiske stoffer i havnesedimenter kan medføre at den bakterielle aktivitet i sedimentet er højere end man typisk vil se i jord.

#### 4.3.1 Nedbrydning af PAH i jord

Som reference for resultaterne fundet i litteratursøgningen om nedbrydning af PAH'er i havnesediment præsenteres i Tabel 4.13 en oversigt over hastigheden for den aerobe nedbrydelighed af PAH'er observeret i hhv. forurenede underjord, i miler med tjæreforurenede jord og i spildevandsslam udlagt på jord (Miljøstyrelsen 2001). Det ses, at halveringstiderne for de fleste af PAH'erne ligger i størrelsesordenen år.

Tabel 4.13 Halveringstider (år) for nedbrydning af PAH under aerobe forhold i jord ved naturlige forhold (Miljøstyrelsen, 2001).

Stof	Forsøg med forurenede underjord	Milekompostering m. tjæreforurenede jord	Spildevandsslam udlagt på jord
Naphthalen	1,2	-	< 2,1
Acenaphthylen	0,5	-	< 3,2
Acenaphthen	0,5	-	< 3,2
Fluoren	0,5	-	< 3,2
Phenanthren	0,5	1,7	5,7
Anthracen	0,5	2,6	7,9
Fluoranthren	0,4	2,7	7,8
Pyren	0,4	1,7	8,5
Benz(a)anthracen	0,4	-	8,1
Chrysen	0,4	1,5	8,1
Benzo(b)fluoranthren	4,7	-	9
Benzo(k)fluoranthren	-	-	8,7
Benzo(a)pyren	4,7	1,4	6
Dibenzo(a,h)anthracen	4,7	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	1,5	-	9,1
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1,5	-	-

#### 4.3.2 Nedbrydning af PAH'er under marine forhold

Shiaris (1989a) undersøgte den aerobe nedbrydning (mineralisering) af radioaktivt mærket phenanthren i sediment og vand fra tre forskellige lokaliteter med naturlig variation i saltindholdet i sedimentet (0 ‰, 15 ‰ og 30 ‰). Sedimentet blev taget fra en forurenede flod og blandet med vand fra samme lokalitet. For saltindhold på 30 ‰ blev phenanthren nedbrudt med en hastighed på 16 ng/(g TS h), ved et saltindhold på 15 ‰ var hastigheden 12 ng/(g TS h) og ved en saltindhold 0 ‰ var hastigheden 2 ng/(g TS h).

Shiaris (1989b) udvidede undersøgelsen, så den også inkluderede den aerobe nedbrydning (mineralisering) af naphthalen, phenanthren og benz(a)pyren i sediment/vand blanding fra en forurenede flod. Saltindholdet var på mellem 20

‰ og 33 ‰. Monitoringen forløb på den måde, at mineraliseringen blev undersøgt på tre steder over 15 måneder, så den på den måde kom til at indeholde årstidsvariationer af temperatur mm. De tre lokaliteter havde varierende indhold af forurening. Den højeste nedbrydning af PAH var på det mest forurenede lokalitet. For naphthalen var den maksimale omsætnings hastighed på ca. 200 ng/g/dag, for phenanthren på 370 ng/g/dag og for benz(a)pyren på ca. 50 ng/g/dag.

Rockne og Strand (1998) undersøgte anaerob nedbrydning i en reaktor inokuleret med tjæreforurenet marint sediment. Indløbskoncentrationerne for naphthalen var 4500 µg/l, for biphenyl 2500 µg/l, for phenanthren 600 µg/l og for dibenzofuran 2500 µg/l. Under både nitrat- og sulfat-reducerende forhold blev tre af tilsatte stoffer nedbrudt, dvs. naphthalen, biphenyl og phenanthren, hvorimod dibenzofuran ikke blev nedbrudt. Ved nitrat-reducerende forhold blev fjernet > 90 % af naphthalen, > 95 % af biphenyl og ca. 85 % af phenanthren. Ved sulfat-reducerende blev fjernet > 95 % af naphthalen, > 95 % af biphenyl og > 85 % af phenanthren.

Tam et al. (2002) isolerede tre aerobe bakteriekulturer (en blandings- og to renkulturer) fra forurenede mangrovesumpe. De kunne alle nedbryde phenanthren. Nedbrydningen af phenanthren afhang af saltindholdet. De nedbrød hurtigst ved 10 ‰ og langsommere ved 0 ‰ og 35 ‰. På 6 dage fjernede den hurtigste kultur 75 % phenanthren ved 10 ‰, 20 % ved 0 ‰ og 45 % ved 35 ‰. Det svarer til halveringstider på 3 dage ved 10 ‰, 18 dage ved 0 ‰ og 7 dage ved 35 ‰.

Da Silva et al. (2003) undersøgte evnen af 19 svampe isoleret fra marint sediment til aerobt at nedbryde pyren. De kunne alle nedbryde pyren i forskellig udstrækning. En af disse blev også testet for dens evne til at nedbryde andre PAH'er. I løbet af 8 dage nedbrød den 70 % phenanthren, 74 % pyren, 59 % anthracen og 38 % benz(a)pyren. Dette svarer til halveringstider for phenanthren på 5 dage, for pyren på 4 dage, for anthracen på 6 dage og for benz(a)pyren på 12 dage.

Herbes og Schwall (1978) undersøgte den biologiske nedbrydning (mineralisering) af forskellige PAH'er i forurenet sediment fra en flod under aerobe forhold i batchforsøg. Der blev observeret halveringstider for naphthalen på 7 timer, 17 dage for anthracen, 400 dage for benz(a)anthracen og 1250 dage for benz(a)pyren.

Hudak et al. (1988) undersøgte den biologiske nedbrydning (mineralisering) af bl.a. naphthalen og phenanthren i forurenet flodvand under aerobe forhold i batchforsøg. Vandets saltindhold var mellem 5 ‰ og 25 ‰ på de forskellige lokaliteter, hvorfra der blev taget prøver. Begyndelseskoncentrationen var 5 µg/l for både naphthalen og phenanthren. Naphthalen blev nedbrudt med en hastighed på mellem 19 og 170 % per dag, svarende til halveringstider mellem 0,4 og 3,4 dage. Phenanthren blev nedbrudt med en hastighed på mellem 1 og 87 % per dag, svarende til halveringstider mellem 0,3 og 69 dage.

Heitkamp og Cerniglia (1988) undersøgte den aerobe nedbrydning (mineralisering) af udvalgte PAH'er i en blanding af vand og sediment fra en saltholdig bugt vha. batchforsøg. Af naphthalen blev der mineraliseret 65 % på 8 uger, af phenanthren 42 %, af 2-methylnaphthalen 30 %, af pyren 10 % og af benz(a)pyren 3 %. Det svarer til halveringstider for naphthalen på 37 dage, for phenanthren på 71 dage, for 2-methylnaphthalen på 110 dage, for pyren på 370 dage og for benz(a)pyren på 1275 dage.

MacRae og Hall (1998) undersøgte nedbrydningen af PAH under nitrat-reducerende forhold i forurenede marint sediment. Forsøgene blev udført som batchforsøg med en blanding af sediment og vand. De undersøgte nedbrydningen af acenaphthen, fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, benz(a)anthracen, chrysen og benz(a)pyren. Efter 12 uger var nedbrydningen som følger: acenaphthen 71-90 %, fluoren 82-88 %, phenanthren 72-80 %, anthracen 44-53 %, fluoranthen 27-37 %, pyren 28-40 %, benz(a)anthracen 13-22 %, chrysen 7-28 % og benz(a)pyren 0-6 %. Det svarer til halveringstider for acenaphthen på 36 dage, for fluoren på 31 dage, for phenanthren på 41 dage, for anthracen 86 dage, for fluoranthen på 150 dage, for pyren på 140 dage, for benz(a)anthracen på 290 dage, for chrysen på 310 dage og for benz(a)pyren på 1900 dage.

Johnson og Ghosh (1998) undersøgte nedbrydningen af PAH under anaerobe forhold i forurenede afvandet marint sediment. Forsøgene blev udført som batchforsøg med en blanding af sediment og vand. De undersøgte nedbrydningen af 15 PAH'er fra naphthalen til benzo(ghi)perylene. Forsøgene blev udført med tilsætning af enten nitrat, sulfat eller et stof til stimulering af methanogene forhold. Disse blev sammenlignet med et forsøg uden tilsætning bare med de naturlige forhold i sedimentet. I forsøget med naturlige forhold blev der observeret følgende nedbrydning efter 50 dage: naphthalen 30 %, 2-methylnaphthalen 77 %, acenaphthen 79 %, fluoren 78 %, phenanthren 70 %, anthracen 68 %, fluoranthen 60 %, pyren 64 %, benz(a)anthracen 48 %, chrysen 45 %, benzo(b)fluoranthen 14 %, benzo(k)fluoranthen 28 %, benz(a)pyren 16 %, indeno(123cd)pyren 8 % og benzo(ghi)perylene 27 %. Dette svarer til halveringstider for naphthalen på 97 dage, for 2-methylnaphthalen på 23 dage, for acenaphthen på 22 dage, for fluoren på 23 dage, for phenanthren på 29 dage, for anthracen på 30 dage, for fluoranthen på 38 dage, for pyren på 34 dage, for benz(a)anthracen på 53 dage, for chrysen på 58 dage, for benzo(b)fluoranthen på 230 dage, for benzo(k)fluoranthen på 110 dage, for benz(a)pyren på 200 dage, for indeno(123cd)pyren på 420 dage og for benzo(ghi)perylene på 110 dage. Der var intet af det tilsatte, der havde en forbedrende effekt. Sedimentet indeholdt i forvejen meget jern og sulfat.

Coates et al. (1996 og 1997) undersøgte nedbrydningen af PAH under sulfat-reducerende forhold i meget forurenede havnesediment. Forsøgene blev lavet som batchforsøg. I løbet af 38 dage blev der observeret følgende mineralisering: naphthalen 120 %, methylnaphthalen 100 %, fluoren 80 %, phenanthren 95 %, fluoranthen 70 % og benz(a)pyren 0 %. Dette svarer til halveringstider for naphthalen på < 6 dage, for methylnaphthalen på < 6 dage, for fluoren 16 dage, for phenanthren på 9 dage, for fluoranthen på 22 dage og for benz(a)pyren på > 2600 dage.

Hayes et al. (1999) undersøgte den anaerobe nedbrydning/mineralisering af PAH i tre typer af forurenede marint havnesediment. Forsøgene blev udført som batchforsøg med blandinger af sediment og vand. Under de naturlige forhold i sedimentet skete der en mineralisering af både naphthalen og phenanthren i alle sedimenterne. Den hurtigste for naphthalen mineraliserede ca. 40 % på 80 dage og for phenanthren mineraliserede det samme sediment 40 % på 70 dage, hvilket svarer til halveringstider for naphthalen på 110 dage og for phenanthren på 95 dage. Der var indikationer på, at nedbrydningen foregik under sulfat-reducerende forhold.

Yamada et al. (2003) undersøgte den aerobe nedbrydning af PAH i et storskala forsøg. Hvert forsøg indeholdte 500 l havvand, hvori der var blandet vand, der havde været i ligevægt med benzin. Havvandet havde et saltindhold på ca. 30 ‰. I dette forsøg blev naphthalen og phenanthren komplet nedbrudt på 2 dage ved begyndelseskoncentrationer på henholdsvis 4,4 µg/l og 0,87 µg/l, hvilket svarer til en halveringstid på < 1 dag. I det samme forsøg blev der nedbrudt 80 % af pyren og chrysen på 6 dage ved begyndelseskoncentrationer på henholdsvis 0,049 µg/l og 0,0087 µg/l, hvilket svarer til halveringstider på 3 dage.

### 4.3.3 Opsummering

I Tabel 4.14 er opsummeret de fundne halveringstider for nedbrydning af PAH'er. Der skelnes mellem resultater fra referencer, hvor der er opretholdt aerobe forhold i sediment/vand, og referencer, hvor nedbrydningen er foregået uden tilsætning af ilt. Der skelnes endvidere mellem nedbrydning i fritstående vand (overfladevand) og i sediment. Datamaterialet er beskedent, og Tabel 4.14 viser variationer i halveringstiderne for nedbrydning i marint sediment på typisk en faktor 5-10.

Ved sammenligning med værdierne for halveringstider for aerob nedbrydning i jord/slam givet i Tabel 4.13 ser man, at de fundne halveringstider for nedbrydning under marine forhold generelt er lavere end for nedbrydningen i jord, undtagen for Benzo(a)pyren. Som nævnt i indledningen kan man forestille sig at andre typer af bakterier er dominerende i marine sedimenter end i jord og grundvand og at den bakterielle aktivitet er højere. De halveringstider, som der sammenlignes med for jord/grundvand er dog forhold, hvor man må antage en betydelig bakteriel aktivitet, oven i købet under forhold, hvor der er tilgang til ilt. De fundne resultater indikerer altså, at der eksisterer bedre forhold for nedbrydning af PAH'er under marine forhold end i jord og grundvand. For de referencer, hvor der er sammenlignet nedbrydning ved forskellige saliniteter, ses en tendens til, at saliniteter over 0 giver hurtigere nedbrydning.

Tabel 4.14 Halveringstider (dage) for nedbrydning af PAH i sedimenter/vand.

Halveringstider (dage)	Medie	Aerob	Anaerob
Naphthalen	vand	<1	-
	sediment	0,5	6
		0,5 37	80 97
2-methylnaphthalen	vand	-	-
	sediment	0,5 111	6 23
Acenaphthen	vand	-	-
	sediment	-	22 36
Fluoren	vand	-	-
	sediment	-	16 23 31
Phenanthren	vand	<1	-
	sediment	71	22 29 41 95
Anthracen	vand	-	-

	sediment	17	30 86
Fluoranthen	vand	-	-
	sediment	-	38 150
Pyren	vand	3	-
	sediment	370	34 140
Benz(a)anthracen	vand	-	-
	sediment	400	53 290
Chrysen	vand	3	-
	sediment		58 310
Benzo(b)fluoranthen	vand	-	-
	sediment	-	230
Benzo(k)fluoranthen	vand	-	-
	sediment	-	110
Benzo(a)pyren	vand	-	-
	sediment	1250 1275	200 1900 >2600
Indeno(1,2,3-cd)pyren	vand	-	-
	sediment	-	420

# 5 Metaller

I modsætning til organiske stoffer indgår metaller i et stort antal forskellige processer, der kan have betydning for deres mobilitet:

- redox processer,
- udfældning,
- opløsning,
- kompleksering,
- ionbytning,
- sorption.

Nedenfor er gennemgået de vigtigste processer for mobiliteten af de enkelte metaller i jord og grundvand som præsenteret i Miljøstyrelsen (1996a).

## 5.1 Sorption af metaller i jord og grundvand

### 5.1.1 Arsen

Arsen kan optræde i flere oxidationstrin, men de mest almindeligt forekommende i jord og grundvand er som  $\text{As}^{++++}$ ,  $\text{As}^{+++}$  og  $\text{As}^{--}$ . Under aerobe forhold er det som  $\text{As}^{++++}$ , under reducerede forhold som  $\text{As}^{+++}$  og under stærkt reducerende forhold som  $\text{As}^{--}$ .

For arsen findes der én undersøgelse, der kvantificerer dens sorption (Brannon & Patrick, 1987). Ved oxiderede forhold ( $E_h = 500$  mV) fandtes en  $K_d$ -værdi på 1875 l/kg ved pH 5,0, 500 l/kg ved pH 6,5 og 83 l/kg ved pH 8,0. Ved reducerede forhold ( $E_h = -150$  mV) fandtes en  $K_d$ -værdi på 31 l/kg ved pH 5,0, 23 l/kg ved pH 6,5 og 577 l/kg ved pH 8,0.

### 5.1.2 Bly

Bly optræder kun som  $\text{Pb}^{++}$  i jord og grundvand. Bly indgår i betydningsfulde udfældninger med bl.a. sulfider, karbonater, sulfater og hydroxider. Det, at bly udfælder så villigt, betyder, at det er svært at adskille sorptionen fra udfældning. Det medfører, at der er meget få undersøgelser af bly sorption.

Der findes én undersøgelse af  $K_d$  for bly på sandjord, som ved pH 5,5 resulterer i en  $K_d$  på 400 l/kg, hvilket er højt i forhold til  $K_d$  for cadmium, nikkel og zink (Nielsen & Christensen, 1987).

### 5.1.3 Cadmium

Cadmium optræder kun som  $\text{Cd}^{++}$  i jord og grundvand.

Bindingen til jorde som funktion af pH i området fra 5,5 til 7,5 kan beskrives med følgende udtryk (Anderson & Christensen, 1988):

$$\log(K_d) = 0,64 \cdot pH - 1,53$$

For danske akvifermaterialer kan følgende ligning benyttes i området fra 4,9 til 8,9 (Christensen et al., 1995):

$$\log(K_d) = 0,67 \cdot pH - 2,74$$

#### 5.1.4 Kobber

Kobber kan teoretisk optræde som både  $\text{Cu}^{++}$  og  $\text{Cu}^+$  i jord og grundvand.  $\text{Cu}^+$  er dog meget ustabil i vand og er derfor kun relevant som  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Der er kun to relevante undersøgelser til bestemmelse sorption af kobber. En af disse (McLaren et al., 1983) fandt  $K_d$  til 1000 l/kg for jorde med pH på mellem 5,1 og 6,5. En anden (Msaky & Calvet, 1990) fandt stigende  $K_d$ -værdier mellem 10 og 500 l/kg for jorde med pH imellem 4,0 og 5,5.

#### 5.1.5 Krom

Krom kan optræde i flere oxidationstrin, men de mest stabile og almindeligt forekommende i jord og grundvand er som  $\text{Cr}^{+++}$  og  $\text{Cr}^{+++++}$ .

For krom er der kun en undersøgelse (Puls et al., 1994) om  $K_d$  for  $\text{Cr}^{+++++}$ , hvor  $K_d$  fandtes at ligge mellem 1 og 8 l/kg for to jorde og to grundvandsmaterialer.

#### 5.1.6 Kviksølv

Kviksølv kan optræde i flere oxidationstrin, men de mest almindeligt forekommende i jord og grundvand er som Hg,  $\text{Hg}^+$  og  $\text{Hg}^{++}$ .  $\text{Hg}^{++}$  danner i stor udstrækning komplekser. Dette medfører, at det er meget svært at måle sorptionen i jord.

#### 5.1.7 Nikkel

Nikkel optræder kun som  $\text{Ni}^{++}$  i jord og grundvand.

Bindingen til jorde som funktion af pH i området fra 5,5 til 7,5 kan beskrives med følgende udtryk (Anderson & Christensen, 1988):

$$\log(K_d) = 0,60 \cdot pH - 1,59$$

For danske akvifermaterialer kan følgende ligning benyttes i området fra 4,9 til 8,9 (Christensen et al., 1995):

$$\log(K_d) = 0,72 \cdot pH - 3,03$$

#### 5.1.8 Zink

Zink optræder kun som  $\text{Zn}^{++}$  i jord og grundvand.

Bindingen til jorde som funktion af pH i området fra 5,5 til 7,5 kan beskrives med følgende udtryk (Anderson & Christensen, 1988):

$$\log(K_d) = 0,89 \cdot pH - 3,16$$

## 5.2 Sorption af metaller i marine sedimenter

I Miljøstyrelsen (1996b), er målt samhørende værdier af koncentrationen af metaller i sediment og porevandskoncentration til beregning af fordelingen af metallerne mellem sediment og porevand i kystnære områder. Undersøgelsen indeholdt sediment fra tre lokaliteter, hvor der på den ene blev taget prøver ud med to års mellemrum. Resultaterne fra undersøgelsen er vist i Tabel 5.1.

Tabel 5.1  $\text{Log}(K_d)$  (l/kg) beregnet udfra samhørende værdier af sediment og porevandskoncentrationen for metaller (Miljøstyrelsen, 1996b).

	Roskilde Fjord	Frederiksværk 1995	Frederiksværk 1993	Øresund
Bly	-	4,9	5,2	-
Cadmium	3,8	4,1	3,4	4,4
Kobber	4,0	5,0	4,4	4,6
Krom	4,8	4,5	5,3	4,8
Kviksølv	5,4	4,5	-	5,5
Nikkel	2,8	3,9	4,1	4,5
Zink	3,6	4,7	4,4	4,7

I Miljøstyrelsen (2003) blev udført bestemmelse af fordelingen af metaller mellem sediment og porevand fra tre havne, hhv. ved udpresning af porevand fra intakte sedimentprøver under anaerobe forhold, efter iltning af sedimentet og ved udførsel af batchforsøg. Fordelingen mellem sediment og porevand viste ingen entydig variation med testmetoden og resultaterne er givet som intervaller i Tabel 5.2.

Tabel 5.2  $\text{Log}(K_d)$  (l/kg) beregnet udfra samhørende værdier af sediment og porevandskoncentrationen for metaller samt karakterisering af sedimenterne (Miljøstyrelsen, 2003).

	Gilleleje Havn	Københavns Havn	Kalvehave Havn
$f_{oc}$ (-)	0,053	0,11	0,072
	$\text{log}(K_d)$	$\text{Log}(K_d)$	$\text{log}(K_d)$
Arsen	2,7-3,5	2,0-3,0	2,2-3,3
Bly	4,1-5,3	3,2-5,2	3,9-5,2
Cadmium	3,7-4,1	2,0-4,5	3,4-4,4
Kobber	3,6-4,4	3,3-4,6	4,0-5,1
Kviksølv	1,7-5,0	3,9-5,9	3,7-4,8
Nikkel	3,0-3,2	2,4-3,5	2,7-3,4
Zink	2,9-4,2	2,1-4,1	3,1-4,1

I Brannon et al. (1980) blev  $K_d$  for fire metaller estimeret på baggrund af målinger fra forskellige havnesedimenter i USA (26 prøver). I Tabel 5.3 er gengivet middelværdi og variationsinterval for de estimerede  $K_d$ -værdier.



Tabel 5.3 Middel  $K_d$ -værdier og variationsintervaller for fire metaller baseret på 26 prøver fra havnesedimenter i USA (Brannon et al. 1980).

	Middel $K_d$ (l/kg)	Variationsinter- val (l/kg)
Bly	13.300 $\log(K_d) = 4,1$	180-74.000
Cadmium	2.500 $\log(K_d) = 3,4$	40-17.000
Kobber	58.000 $\log(K_d) = 4,8$	1.500-460.000
Kviksølv	200 $\log(K_d) = 2,3$	10-600

DHI (2003) har ud fra udvaskningsforsøg med havnesediment beregnet  $K_d$ -værdier for 3 sedimenter fra Esbjerg havn. Resultatet er vist Tabel 5.4.

Tabel 5.4  $\log(K_d)$ -værdier for tre steder i Esbjerg havn beregnet ud fra batch-forsøg ( $L/S = 2$  l/kg) (DHI, 2003).

Lokalitet	Sediment 1	Sediment 2	Sediment 3
	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$
Metal	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)
Bly	5,0	3,6	5,5
Cadmium	3,0	2,7	3,1
Kobber	2,4	2,2	2,4
Krom	> 5,8	> 5,9	> 5,8
Kviksølv	> 3,1	2,5	> 3,0
Nikkel	2,3	2,3	2,4
Zink	3,5	3,0	3,5

Krüger & Carl Bro (2002) undersøgte bl.a. udvaskningen af metaller fra sediment fra Sydhavnen (Københavns Havn) for Købehavns Havn A/S ved udførsel af batch-tests ( $L/S = 2$  l/kg). Resultaterne fra disse batch-tests, i form af  $\log(K_d)$ -værdier, er gengivet i Tabel 5.5.

Tabel 5.5  $\log(K_d)$  estimeret ud fra batch-tests ( $L/S = 2$  l/kg) for sediment fra Sydhavnen, Købehavns Havn (Krüger & Carl Bro, 2002)

	Sydhavnen, Københavns Havn
	$\log(K_d)$
Metal	(l/kg)
Arsen	>2,2
Bly	>3,4
Cadmium	>2,4
Kobber	>4,2
Krom	>3,7
Kviksølv	>6,1
Nikkel	>3,0
Zink	4,4

### 5.3 Sorption af metaller i ferske sedimenter

Davis (2002) undersøgte forureningen ved et mine tailing spild på Filippinerne. Der blev udtaget 15 kerner, hvoraf én blev analyseret for metaller i både porevand og på sediment i forskellige dybder. Estimerede  $K_d$ -værdier er vist i Tabel 5.6. pH i porevandet var mellem 7,1 og 7,3.

Tabel 5.6  $\log(K_d)$ -værdier som funktion af dybde beregnet ud fra samhørende værdier af porevand og sediment på prøver fra mine tailing (Davis, 2002).

Dybde (cm)	0-2,5	2,5-5	5-10	5-10	10-15	10-15	15-20	15-20
	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$
Metal	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)
Bly	2,1	2,1	1,6	1,6	2,5	2,5	2,4	2,4
Kobber	4,0	> 4,0	2,1	2,1	> 3,9	> 3,9	> 3,9	> 3,9
Zink	> 3,1	> 3,2	2,0	2,0	2,5	2,5	2,5	2,6

Todorovic et al. (2001) præsenterer sammenhørende værdier for bly i sediment og porevand fra tre forskellige sø-sedimenter fra det tidligere Jugoslavien. De estimerede  $K_d$ -værdier for bly er vist i Tabel 5.7.

Tabel 5.7  $\log(K_d)$ -værdier for sedimenter fra tre søer i Jugoslavien beregnet ud fra samhørende værdier af porevand og sediment (Todorovic et al., 2001). Fra den ene sø er der taget prøver af på tre forskellige tidspunkter.

Lokalitet	Veternica	Veternica	Veternica	Vuji potok	Besilka dolina
	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$	$\log(K_d)$
Metal	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)
Bly	2,4	3,5	3,0	3,3	3,6

USGS (2001) undersøgte indholdet af metaller i sedimenter og flodvand udtaget fra en del forskellige lokaliteter i Utah. På baggrund af sammenhørende værdier af koncentration i sediment og flodvand er der i Tabel 5.8 præsenteret estimerede fordelingskoefficienter mellem sediment og flodvand. pH i flodvandet varierede mellem 7,3 og 8,9. De estimerede fordelingskoefficienter er ikke egentlige  $K_d$ -værdier, da der ikke er tale om fordeling mellem sediment og porevand.

Tabel 5.8 Fordelingskoefficienter (Fe) mellem flodvand og sediment for to floder i Utah, USA.

I begge floder er der taget prøver ud på to forskellige steder.

Lokalitet	Silver Creek over Richardson	Silver Creek ved Wanship	Weber River tæt på Wanship	Weber River ved Coalville
	$\log(\text{Fe})$	$\log(\text{Fe})$	$\log(\text{Fe})$	$\log(\text{Fe})$
Metal	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)
Bly	6,6	6,0	>4,2	>6,2

Cadmium	5,0	>4,5	>2,6	>4,2
Kobber	5,1	4,7	>4,2	>5,1
Nikkel	4,1	>4,2	>4,2	>4,2
Zink	4,0	4,5	3,2	5,8

USGS (2003) undersøgte metaller i sedimenter og flodvand udtaget fra en række forskellige lokaliteter i Tayler Slough, Florida. På baggrund af sammenhørende værdier af koncentration i sediment og flodvand er der i Tabel 5.9 præsenteret estimerede fordelingskoefficienter mellem sediment og flodvand. pH i flodvandet varierede mellem 7,3 og 8,9. De estimerede fordelingskoefficienter er ikke egentlige  $K_d$ -værdier, da der ikke er tale om fordeling mellem sediment og porevand.

Tabel 5.9 Tabel 5.8 Fordelingskoefficienter (Fe) mellem flodvand og sediment i Tayler Slough, Florida, USA, beregnet ud fra samhørende værdier af flodvand og sediment (USGS., 2003).

Lokalitet	1	2	3	4	5
	log(Fe)	log(Fe)	log(Fe)	log(Fe)	log(Fe)
Metal	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)
Bly	>4,9	4,5	4,3	>4,7	>4,6
Kobber	4,2	3,9	3,9	3,7	4,6
Krom	4,7	4,3	4,1	4,5	3,9
Nikkel	3,7	3,2	3,3	3,4	2,5
Zink	3,7	4,0	3,7	3,9	3,6

#### 5.4 Opsummering

I Tabel 5.11 er variationsintervallet for  $K_d$ -værdierne for metaller i hhv. marine sedimenter og sø-sedimenter og mine tailings angivet. Informationen fra Tabel 5.3 er kun medtaget i form af middelværdierne angivet i Tabel 5.3.

Tabel 5.10 Variation på  $\log(K_d)$ -værdierne for metaller på havnesedimenter.

Metal	Marine sedimenter – variationsinterval	Marine sedimenter – typisk interval	Sø-sedimenter og mine tailings
	log( $K_d$ )	log( $K_d$ )	log( $K_d$ )
	(l/kg)	(l/kg)	(l/kg)
Arsen	2,0-3,5	2,0-3,5	-
Bly	3,2-5,3	3,6-5,3	1,6-3,6
Cadmium	2,0-4,5	2,0-4,5	-
Kobber	2,2-5,1	3,0-5,1	2,1 - >4,0
Krom	>3,7 - >5,9	4,0-6,0	-
Kviksølv	1,7-6,1	1,7-6,1	-
Nikkel	2,3-4,5	2,3-4,5	-
Zink	2,1-4,7	2,9-4,7	2,0- >3,2

Det ses, at der er stort variationsinterval for  $K_d$ -værdierne, hvilket også ses af anden kolonne i Tabel 5.3. I Tabel 5.11 er i anden kolonne frasorteret enkelte ekstrem-værdier for  $K_d$  og variationsintervallet bliver lidt smallere. For de fleste metaller opretholdes dog et variationsinterval på mindst en faktor 100 og for kviksølv er variationen stadig en faktor  $10^4$ . Det skal dog understreges at

datamaterialet er spinkelt. Observationerne fra sø-sedimenter og minetailings ligger generelt i den lave ende af observationerne for de marine sedimenter. Den store variation i  $K_d$ -værdierne for metallerne kan bl.a. skyldes variation af pH og indholdet af organisk stof. For de fleste undersøgelser er disse værdier dog ikke opgivet, hvorfor denne forklaringsmodel ikke kan testes.

Det er relevant at sammenligne  $K_d$  for jorde ved f.eks. pH 7 med  $K_d$  for sedimenter for at undersøge, om saltindholdet har en effekt på sorptionen af metaller. Benyttes sammenhænge for  $\log(K_d)$  som funktion af pH for nikkel, cadmium og zink givet i Afsnit 5.1, fås følgende værdier: For cadmium er  $\log(K_d)$  3,0, for nikkel 2,6 og for zink 3,0. Disse ligger indenfor intervallet for de marine sedimenter, så saltholdigheden giver ikke anledning til tydeligt afvigende værdier i forhold til jord og grundvand. Det skal dog understreges at datamaterialet for sorption i jord og grundvand også er spinkelt. En undersøgelse af Kuwabara et al. (1989) bekræfter den ringe betydning af saltindholdet på  $K_d$ , idet  $\log(K_d)$  faldt med 0,2, når saltindholdet steg fra 20 ‰ til 33 ‰. Faldet skyldes øget konkurrence om sorptionspladser ved stigende saltindhold.

## 6 Konklusion

For alle de undersøgte stoffer er der fundet stor variation i udvaskningen fra marine sedimenter, og der er ikke på nuværende tidspunkt et tilfredsstillende forklaringsgrundlag for disse udsving. Da variationen i udvaskningen som minimum ligger omkring en faktor 10 kan dette have stor betydning for en konkret risikovurdering. Ud fra den foretagne undersøgelse og mængden af indsamlet data konkluderes det generelt, at der i forbindelse med en konkret risikovurdering bør gennemføres en testning af udvaskningen fra det pågældende sediment. Testningen bør udformes, så den bedst muligt repræsenterer forholdene for den konkrete deponering og herved bliver så repræsentativ for den reelle udvaskning fra deponeringsanlægget som muligt.

Der er endnu ikke fastlagt metoder til bestemmelse af udvaskningen fra marine sedimenter. Der findes standardiserede metoder for udvaskningstests for uorganiske komponenter fra granulært affald, jord og slam, men disse er ikke verificerede for marine sedimenter. Med hensyn til udvaskning af organiske komponenter er metoder under udvikling for forurenede jord. Disse metoder vil formentlig kunne tillempes til anvendelse på marine sedimenter. Udpresning af porevand kan ligeledes tænkes at være en brugbar metode til kvantificering af fordelingen af stof mellem fast og vandig fase og dermed af udvaskningen fra sedimenterne, især hvis fastholdelse af de naturlige redoxforhold er vigtigt for korrekte testresultater. Uanset hvilken af disse metoder der måtte blive anvendt i en given situation kan testning af udvaskning udføres relativt hurtigt (selve testningen vil ca. tage et døgn, hertil kommer tid til kemisk analyse af eluatet) og for relativt lave omkostninger. Ved udførelse af sådanne testninger vil der efterhånden kunne opbygges et betydeligt datamateriale omkring udvaskningen af de pågældende stoffer.

Med hensyn til kvantificering af sorption i forbindelse med udsivningen gennem de omgivende dæmningsmaterialer kan testning i forbindelse med konkrete risikovurderinger være mere udfordrende. Dette skyldes, at stofmængderne i det udsivende vand er relativt lave, og at de fleste af komponenterne er så stærkt sorberende, at tests derfor kan blive meget langvarige, hvis de skal give retvisende resultater. For nuværende anbefales det at anvende eksisterende viden omkring sorption til jord ved risikovurderinger. Samtidig anbefales det, at datamaterialet omkring sorptionen af både sporelementer/metaller og organiske stoffer udbygges.

For vurdering af nedbrydning er udførelse af tests i konkrete risikovurderinger betydeligt mere omfattende på grund af de høje halveringstider for hhv. TBT og PAH'er. Ved inddragelse af nedbrydning i risikovurderingen bør man derfor forlade sig på det foreliggende datamateriale, som til gengæld specielt for PAH'erne bør styrkes.

Nedenfor er opsummeret de vigtigste konklusioner for de tre stofgrupper i undersøgelsen.

### **TBT:**

Sorption: De fleste af de opgivne  $\log(K_{oc})$ -værdier ligger i intervallet fra 5-6. Det skal dog bemærkes, at undersøgelserne fra det forurenede sediment i tre

danske havne (Miljøstyrelsen, 2003) ligger i den lave ende af de fundne værdier ( $\log K_{oc}$  3,8-5,2), mens værdierne for Esbjerg Havn (DHI, 2003) ligger i den høje ende af intervallet ( $\log K_{oc}$  5,3-6,6). Der kan ikke umiddelbart gives nogen forklaring på forskellen mellem de danske og de internationale undersøgelser, udover mulige forskelle i testmetoder og i sammensætningen af de undersøgte sedimenter.

For sorption af TBT i materialer med lavt indhold af organisk stof ( $f_{oc} < \text{ca. } 0,3 \%$ ) viser undersøgelserne at  $K_d$ -værdier for sorption ligger i intervallet 2-200 l/kg og således er betydeligt lavere end sorptionen til sedimenterne. Dette vil være relevant ved vurderingen af sorptionen af TBT i dæmningsmaterialer omkring deponeringsanlæg.

Nedbrydning: For nedbrydning af TBT i sediment viser undersøgelserne, at halveringstiden for nedbrydning af TBT under forhold, som de må forventes at være i deponeringsanlæg, ligger i intervallet 1-10 år med en middelværdi omkring 3 år. Undersøgelser fra to danske spulefelter viser, under visse antagelser, halveringstider på 5 år og 3,5 år. Datamaterialet for nedbrydning af TBT i sediment er relativt stærkt og yderligere undersøgelser vil næppe kunne sikre en væsentligt bedre afgrænsning af værdier til anvendelse ved risikovurderinger. Der er ikke fundet undersøgelser, hvor resultaterne kan henføres til de forhold, som måtte eksistere under udsivning fra deponeringsanlæg gennem omkringliggende dæmninger.

For nedbrydning af opløst TBT i overfladevand viser undersøgelser udført med lysindfald halveringstider i intervallet 1-50 dage med en middelværdi på ca. 10 dage, mens undersøgelser udført uden lysindfald viser halveringstider i intervallet 7-245 dage.

De opgivne halveringstider for TBT er bestemt under varierende temperaturforhold. For nedbrydning i overfladevand er halveringstiderne bestemt under relativt høje temperaturer sammenlignet med naturlige danske forhold. De reelle halveringstider for TBT i vandfasen under danske forhold vil således nok ligge i den høje ende af de fundne intervaller. Man skal dog også være opmærksom på, at lys spiller en stor rolle for nedbrydningen i overfladevand. For nedbrydning i sediment vurderes de opgivne intervaller at være repræsentative også for danske forhold. Specielt ligger undersøgelserne for de danske spulefelter pænt i midten af de opgivne intervaller.

#### PAH'er:

Sorption: Variationen i de fundne værdier for  $\log(K_{oc})$  for PAH'erne er stor, typisk 2-3 størrelsesordener, og datamaterialet er meget beskedent for en del af enkeltstofferne. Ved fravalg af værdier fra to enkeltundersøgelser kunne produceres en tabel (Tabel 4.12) med typiske observationer fra de citerede referencer, hvor variationen i  $K_{oc}$  lå inden for 1-2 størrelsesordener. Der var ingen entydig forskel mellem  $K_{oc}$ -værdier fundet for ferske og marine sedimenter og de fundne  $K_{oc}$ -intervaller overlappede med intervaller fundet for jord og grundvand.

Nedbrydning: Datamaterialet for vurdering af nedbrydningen af PAH'er er meget beskedent. Ved sammenligning med værdier for nedbrydning i jord og grundvand, hvor datamaterialet også er beskedent, er der dog indikationer af at nedbrydningen af PAH'er i marine sedimenter går hurtigere end i jord. Den

hurtigere nedbrydning kan skyldes forskelle i dominerede bakteriekulturer og bakterieaktivitet, men der kan ikke umiddelbart gives nogen sikker forklaring på denne observation.

### **Metaller:**

Datamaterialet for vurdering af sorption af metaller til marine sedimenter og dæmningsmateriale er beskedent og variationen i det fundne materiale er stor; i størrelsesordenen en faktor 100-1000. Det fundne datamateriale for sorption af metaller under marine forhold afslørede ingen tydelige afvigelser fra sorption i jord/grundvand, hvilket underbygges af en enkelt undersøgelse hvor sorptionen af tre metaller blev undersøgt ved to forskellige saltindhold (Kuwabara et al. 1989).





## 7 Referencer

Adelman, D.; Hinga, K. R.; Pilson, M. E. (1990) Biochemistry of butyltins in an enclosed marine ecosystem. *Environmental Science and Technology*. 24 (7), 1027-1032.

Amouroux, D.; Tessier, E.; Donard, O. F. X. (2000) Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environments. *Environmental Science and Technology*. 34 (6), 988-995.

Anderson, P.R. & Christensen, T.H. (1988). Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *Journal of Soil Science*, 39, 15-22.

Barakat, A. O.; Kim, M.; Qian, Y.; Wade, T. L. (2001) Butyltin compounds in sediments from the commercial harbour of Alexandria City, Egypt. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20 (12), 2744-2748.

Basheer, C.; Tan, K. S.; Lee, H. K. (2002) Organotin and Irgarol-1051 contamination in Singapore coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*. 44 (7), 697-703.

Behra, P.; Lecarme-Théobald, É.; Bueno, M.; Ehrhardt, J.-J. (2003) Sorption of tributyltin onto a natural quartz sand. *Journal of Colloid and Interface Science*. 263 (1), 4-12.

Berg, M.; Arnold, C. G.; Müller, S. R.; Mühlenmann, J.; Schwarzenbach, R. P. (2001) Sorption and desorption behaviour of organotin compounds in sediment-pore water system. *Environmental Science and Technology*. 35 (15), 3151-3157.

Bernat, P.; Dlugoski, J. (2002) Degradation of tributyltin by the filamentous fungus *Cunninghamella elegans* with involvement of cytochrome P-450. *Biotechnology Letters*. 24 (23), 1971-1974.

Brack, K. (2000) Metylkviksilver och TBT i sediment från Göteborgs hamn. Geologi, Geovetärcentrum, Göteborgs universitet.

Brack, K. (2002) Organotin compounds in sediment from the Göta älv estuary. *Water, Air and Soil Pollution*. 135 (4), 131-140.

Brannon, J.M. & Patrick, W.J. (1987). Fixation, transformation and mobilization of arsenic in sediments. *ES&T*, 20, 450-459.

Brannon, J.M., Plumb, R.H. Jr., and Smith, I. Jr. (1980). Long term release of heavy metals from sediments. *Contaminants and sediments, Vol. 2. Analysis, Chemistry, Biology*. Ed. Robert A. Barker. Ann Arbor Science Publishers.

Bueno, M; Astruc. A.; Astruc, M.; Behra, P. (1998) Dynamic sorptive behaviour of tributyltin on quartz sand at low concentration levels: effect of pH, flow rate and monovalent cations. *Environmental Science and Technology*. 32 (24), 3919-3925.

Cerniglia, C. E. (1992) Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation*. 3 ( ), 351-368

Chaumery, C. J.; Michel, P. (2001) Seasonal variations in degradation of tributyltin in the Brest naval harbour waters in relation to water temperature and isolation. *Environmental Technology*. 22 (2), 175-181.

Chin, Y.-P.; Gschwend, P. M. (1992) Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine porewater organic colloids. *Environmental Science and Technology*. 26 (8), 1621-1626.

Chiu, G. T.; McGroddy, S. E.; Kile, D. E. (1998) Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environmental Science and Technology*. 32 (2), 264-269.

Christensen, T.H., Lehmann, N., Jackson, T., and Holm, P.E. (1995). Cadmium and nickel distribution coefficients in aquifer material. *J. Contaminant Hydrol.*

Coates, J. D.; Anderson, R. T.; Lovley, D. R. (1996) Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons under sulphate-reducing conditions. *Applied and Environmental Microbiology*. 62 (3), 1099-1101.

Coates, J. D.; Woodward, J.; Allen, J.; Philp, P.; Lovley, D. R. (1997) Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. *Applied and Environmental Microbiology*. 63 (9), 3589-3593.

da Silva, M.; Cerniglia, C. E.; Pothuluri, J. V.; Canhos, V. P.; Esposito, E. (2003) Screening filamentous fungi isolated from estuarine sediments for the ability to oxidise polycyclic aromatic hydrocarbons. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. 19 (4), 399-405.

Dahab, O. A.; El-Sabrouti, A.; Halim, Y. (1990) Tin compounds in sediments of Lake Maryut, Egypt. *Environmental Pollution*. 63 (4), 329-344.

Davis, C. P. (2002) Heavy metals concentrations in marine sediments impacted by a mine-tailings spill, Marinduque Island, Philippines. *Environmental Geology*. 42, 955-965.

de Mora, S. J. (1996) Tributyltin: Case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press.

de Mora, S. J.; Fowler, S. W.; Cassi, R.; Tolosa, I. (2003) Assessment of organotin compounds in marine sediments and biota from the Gulf and adjacent region. *Marine Pollution Bulletin*. 46 (4), 401-409.

de Mora, S. J.; King, N. G.; Miller, M. C. (1989) Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and the apparent rate of TBT degradation. *Environmental Technology Letters*. 10, 901-908.

de Mora, S. J.; Stewart, C.; Phillips, D. (1995) Sources and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland New Zealand. *Marine Pollution Bulletin*. 30 (1), 50-57.

DHI (2002). Eksponeringsrisici ved deponering af forurenede havnesediment. Rapport for Miljøstyrelsen, foreløbig udgave.

DHI (2003) Miljøvurdering af udledning fra planlagt depotplads 3 ved Esbjerg Havn. Rapport udført for Kystdirektoratet af DHI – Institut for Vand & Miljø.

Díez, S.; Ábalos, M.; Bayona, J. M. (2002) Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Research*. 36 (4), 905-918.

Dowson, P. H.; Bubb, J. M.; Lester, J. N. (1993) Depositional profiles and relationships between organotin compounds in freshwaters and estuarine cores. *Environmental Monitoring and Assessment*. 28, 145-160.

Dowson, P. H.; Bubb, J. M.; Williams, T. P., Lester, J. N. (1993) Degradation of tributyltin in freshwaters and estuarine sediments. *Water Science and Technology*. 28, 133-137.

Dowson, P. H.; Bubb, J. M.; Lester, J. N. (1996) Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwaters and estuarine sediments. *Estuarine Coastal and Shelf Sciences*. 42, 551-562.

Fent, K.; Huhn, J. (1991) Phenyltins in water, sediment, and biota of freshwaters marinas. *Environmental Science and Technology*. 25 (5), 956-963.

Gibson, D. T.; Supramanian, V. (1984) Chapter 7: Microbial degradation of aromatic compounds. In: *Microbial degradation of organic compounds*. Marcel Dekker Inc, New York.

Godia, A. F. L.; Montone, R. C.; Santiago-Silva, M. (2003) Determination of butyltin compounds in surface sediments from the Su Paola state coast (Brazil) by gas chromatography – pulsed flame photometric detection. *Journal of Chromatography A*. 985 (1-2), 205-210.

Gomez-Ariza, J. L.; Morales, E.; Giraldez, I. (1998) Spatial distribution of butyltin and phenyltin compounds on the Huelva coast. *Chemosphere*. 37 (5), 937-950.

Gui-bin, J.; Qun-fang, Z.; Ji-yan, L.; Di-jing, W. (2001) Occurrence of butyltin compounds in the waters of selected lakes, rivers, and coastal environments from China. *Environmental Pollution*. 115 (1), 81-87.

Guruge, K. S.; Tanaba, S. (2001) Contamination by persistent organochlorides and butyltin compounds in the West coast of Sri Lanka. *Marine Pollution Bulletin*. 42 (3), 179-186.

Harino, H.; Fukushima, M.; Kurokawa, Y.; Kawai, S. (1997a) Susceptibility of bacterial populations to organotin compounds and microbial degradation of organotin compounds in environmental waters. *Environmental Pollution*. 98 (2), 157-162.

- Harino, H.; Fukushima, M.; Kurokawa, Y.; Kawai, S. (1997b) Degradation of the tributyltin compounds by the microorganisms in water and sediment collected from the harbour area of Osaka City, Japan. *Environmental Pollution*. 98 (2), 163-167.
- Harino, H.; Fukushima, M.; Yamamoto, Y.; Kurokawa, Y.; Kawai, S. (1998) Organotin compounds in water, sediment, and biological samples from the port of Osaka, Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 35 (4), 558-564.
- Hattori, Y.; Kobayashi, A.; Nonaka, K.; Sugimae, A.; Nakamoto, M. (1988) Degradation of tributyl tin and dibutyl tin compounds in environmental waters. *Water Science and Technology*. 20 (7/8), 71-76.
- Hayes, L. A.; Nevin, K. P.; Lovley, D. R. (1999) Role of prior exposure on anaerobic degradation of naphthalene and phenanthrene in marine harbour sediment. *Organic Geochemistry*. 30 (8), 937-945.
- Heitkamp, M. A.; Cerniglia, C. E. (1987) Effects of chemical structure and exposure on the microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwaters and estuarine ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 6, 535-546.
- Herbes, S. K.; Schwall, L. R. (1978) Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in pristine and petroleum-contaminated sediments. *Applied and Environmental Microbiology*. 35 (2), 306-316.
- Hoch, M.; Alonso-Azcarate, J.; Lischick, M. (2002) Adsorption behaviour of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 21 (7), 1390-1397.
- Hoch, M.; Alonso-Azcarate, J.; Lischick, M. (2003) Assessment of adsorption behaviour of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). *Environmental Pollution*. 123 (2), 217-227.
- Hudak, J. P.; McDaniel, J.; Lee, S.; Fuhrman, J. A. (1988) Mineralization potentials of aromatic hydrocarbons by estuarine microorganisms: variations with seasons, location, and bacterioplankton production. *Marine Ecology – Progress Series*. 47, 97-102.
- Hwang, H. M.; Oh, J. R.; Kahng, S.-H.; Lee, K. W. (1999) Tributyltin compounds in mussels, oysters and sediments of Chimhae bay, Korea. *Marine Environmental Research*. 47 (1), 61-70.
- Høisæter, Å. (2003) Nedbrytningsmekanismer for tributyltin i vann fra Nordbruddet, Langøya. Teknisk notat fra NGI til NOAH A/S, d. 27/3 2003.
- Inoue, H.; Takimura, O.; Kawaguchi, K.; Nitoda, T.; Fuse, H.; Murakami, K.; Yamaoka, Y. (2003) Tin-carbon cleavage of organotin compounds by pyoverdine from *Pseudomonas chloraphis*. *Applied and Environmental Microbiology*. 69 (12), 878-883.
- Inoue, H.; Takimura, O.; Fuse, H.; Murakami, K.; Kamimura, K.; Yamaoka, Y. (2000) Degradation of triphenyltin by a fluorescent *Pseudomonad*. *Applied and Environmental Microbiology*. 66 (8), 3492-3498.

- Johnson, K.; Ghosh, S. (1998) Feasibility of anaerobic biodegradation of PAHs in dredged river sediments. *Water Science and Technology*. 38 (7), 41-48.
- Kan-Atireklap, S.; Tanabe, S.; Sanguansin, J. S. (1997) Contamination by butyltin compounds in sediments from Thailand. *Marine Pollution Bulletin*. 34 (11), 894-899.
- Karageorgis, A. P.; Nikolaidis, N. P.; Karamanos, H.; Skoulikidis, N. (2002) Water and sediment assessment of the Axios River and its coastal environment. *Nearshore and Coastal Oceanography*. Accepted.
- Kawai, S.; Kurokawa, Y.; Harino, H.; Fukushima, M. (1998) Degradation of tributyltin by a bacterial strain isolated from polluted river water. *Environmental Pollution*. 102 (2-3), 259-263.
- Keizer, T. J. S.; Middeldorp, P. F.; Alphen, M. van; Linde, P. R. van der; Loch, J. P. G. (2002) Desorption behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in harbour sediments from the port of Rotterdam, the Netherlands. *Water, Air and Soil Pollution*. 136 (4), 361-385.
- Krüger & Carl Bro (2002). Københavns Havn. Forbedring af vandmiljøet, fase 2. Bundsedimenterenes fysisk-kemiske egenskaber. Rapport for Københavns Havn A/S, juni 2002.
- Kuwabara, J. S.; Chang, C. C. Y.; Cloern, J. E.; Fries, T. L.; Davis, J. A.; Luoma, S. N. (1989) Trace metals associations in the water column of south San Francisco Bay, California. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 28, 307-325.
- Laughlin, R. B.; Guard, H. E.; Coleman, W. M. (1986) Tributyltin in seawater: speciation and octanol-water partition coefficient. *Environmental Science and Technology*. 20 (2), 201-204.
- Lee, R. F.; Valkirs A. O.; Seligman, P. F. (1989) Importance of microalgae in the biodegradation of tributyltin in estuarine waters. *Environmental Science and Technology*. 23 (12), 1515-1518.
- Ma, H.; Dai, S.; Huang, G. (2000) Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms. *Water Research*. 34 (10), 2829-2841.
- MacRae, J. D.; Hall, K. J. (1998) Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in marine sediments under denitrifying conditions. *Water Science and Technology*. 38 (11), 177-185.
- Madhusree, B.; Tanabe, S.; Öztürk, A. A.; Tatsukawa, R.; Miyazaki, N.; Özdamar, E.; Aral, O.; Samsun, O.; Öztürk, B. (1997) Contamination by butyltin compounds in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*. 359 (3), 244-248.
- Maguire, R. J. (1984) Butyltin compounds and inorganic tin in sediments in Ontario. *Environmental Science and Technology*. 18 (4), 291-294.

- Maguire, R. J.; Carey, J. H.; Hale, E. J. (1983) Degradation of tri-n-butyltin species in water. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 31, 1060-1065.
- Maguire, R. J.; Tkacz, R. J. (1985) Degradation of tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto harbour. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 33, 947-953.
- Maguire, R. J.; Tkacz, R. J.; Chau, Y. K.; Bengert, G. A.; Wong, P. T. S. (1986) Occurrence of organotin compounds in water in Canada. *Chemosphere*. 15 (3), 253-273.
- McGroddy, S. E.; Farrington, J. W. (1995) Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environmental Science and Technology*. 29 (6), 1542-1550.
- McLaren, R.G., Williams, J.G., and Swift, R.S. (1983). The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations. *Geoderma*, 31, 97-106.
- Miljøstyrelsen (1996a) Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand: Bind 1 og 2. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, Nr. 20. Miljø- og Energiministeriet.
- Miljøstyrelsen (1996b) Fordelingen af udvalgte metaller i sediment og vand. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 70, Miljø- og Energiministeriet.
- Miljøstyrelsen (1998) Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark. Miljøprojekt Nr. 384, Miljø- og Energiministeriet.
- Miljøstyrelsen (1999) Tributyltin. Miljøprojekt nr. 451, Miljø- og energiministeriet.
- Miljøstyrelsen (2000) Udvikling af metode til testning af udvaskning af organiske stoffer fra jord og restprodukter. Miljøprojekt nr. 579. Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening, Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.
- Miljøstyrelsen (2001) Naturlig nedbrydning af PAH'er i jord og grundvand. Miljøprojekt nr. 582. Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening, Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.
- Miljøstyrelsen (2003) Vurdering af udvaskning fra havnesedimenter under forskellige redox forhold. Arbejdsrapport nr. 19, Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.
- Miljøstyrelsen (2004). Udvasningstest til organiske stoffer fra jord og restprodukter. Rapport for Miljøstyrelsen udarbejdet af DHI, foreløbig udgave.
- Mitra, S.; Dickhut, R. M.; Kuehl, S. A.; Kimbrough, K. L. (1999a) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) source, sediment deposition pattern, and particle geochemistry as factors influencing PAH distribution coefficients in sediments of the Elisabeth River, VA, USA. *Marine Chemistry*. 66 (1-2), 113-127.

- Mitra, S.; Dickhut, R. M. (1999b) Three-phase modelling of polycyclic aromatic hydrocarbon association with pore-water-dissolved organic carbon. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 18 (6), 1144-1148.
- Msaky, J.J. & Calvet, R. (1990). Adsorption behaviour of copper and zinc in soils: Influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Science*, 150, 513-522.
- Nemani, T. M.; Levskovšek, H.; Horvat, M.; Vrišer, B.; Bolje, A. (2002) Organotin compounds in the marine environment of the bay of Piran, Northern Adriatic sea. *Journal of Environmental Monitoring*. 4, 426-430.
- Nielsen, B.G. & Christensen, T.H. (1987). Bly og grundvandsforurening. *Miljø og Teknologi*, 2, 61-85.
- OECD (1981) OECD guideline for testing of chemicals, section 3: degradation and accumulation. Paris.
- Puls, R.W., Clark, J.P., and Vardy, J. (1994). Environmental chemistry of hexavalent chromium through soils and into groundwater. *Journal of Soil Contamination*, 3, 203-224.
- Rajendran, R. B.; Tao, H.; Miyazaki, A.; Ramesh, R.; Ramachandran, S. (2001) Determination of butyl-, phenyl-, octyl-, and tributylmonomethyltin compounds in a marine environment (Bay of Bengal, India) using gas chromatography-inductive coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Environmental Monitoring*. 3, 627-634.
- Rambøll (2003). Rapport fra Rambøll til Aalborg Havn om måling af TBT i sediment fra spulefelt ved Rærup. December, 2003.
- Ritsema, R.; de Smaele, T.; Moens, L.; de Jong, A. S.; Donard, O. F. X. (1998) Determination of butyltins in harbour sediment and water by GC-ICP-MS and hydride generation GC-AAS. *Environmental Pollution*. 99 (2), 271-277.
- Rockne, K. J.; Strand, S. E. (1998) Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic sediments. *Environmental Science and Technology*. 32 (24), 3962-3967.
- Sarradin, P.-M.; Astruc, A.; Desauziers, V.; Pinel, R.; Astruc, M. (1991) Butyltin pollution in the surface sediments of Arcachon bay ten years after of restricted use of TBT – based paints. *Environmental Technology*. 12, 537-543.
- Sarradin, P.-M.; Lapaquellerie, Y.; Astruc, A.; Latouche, C.; Astruc, M. (1995) Long term behaviour and degradation kinetics of tributyltin in a marina sediment. *The Science of the Total Environment*. 170 (1-2), 59-70.
- Seligman, P. F.; Valkirs A. O.; Lee, R. F. (1986) Degradation of tributyltin in San Diego, California, waters. *Environmental Science and Technology*. 20 (12), 1229-1235.
- Seligman, P. F.; Valkirs A. O.; Stang, P. M.; Lee, R. F. (1988) Evidence for rapid degradation of tributyltin in a marina. *Marine Pollution Bulletin*. 19 (10), 531-534.

- Shiaris, M. P. (1989a) Phenanthrene mineralization along a natural salinity gradient in a urban estuary, Boston harbour, Massachusetts. *Microbial Ecology*. 18, 135-146.
- Shiaris, M. P. (1989b) Seasonal biotransformation of naphthalene, phenanthrene, and benz(a)pyrene in surficial estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*. 55 (6), 1391-1399.
- Shim, W. J.; Hong, S. H.; Yim, U. H.; Kim, N. S.; Oh, J. R. (2002) Horizontal and vertical distribution of butyltin compounds in sediments from shipyards in Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 43 (3), 277-283.
- Smith, M. R. (1990) The biodegradation of aromatic hydrocarbons. *Biodegradation*. 1, 191-206.
- SFT (2002) Pilotprosjekt – Horten Havn, TBT-forurensede serdimerter. Oppdragsrapport – 2002. Et samarbejdsprosjekt mellom Norconsult og Jordforsk for Statens forurensningstilsyn, Norge.
- Stewart, C.; Thomson, A. J. (1997) Vertical distribution of butyltin residues in sediments of British Columbia harbour. *Environmental Technology*. 18, 1195-1202.
- Strand, J. A.; Asmund, G. (2000) TBT in marine sediments and blue mussels (*Mytilus edulis*) from central-west Greenland. *The Science of the Total Environment*. 245 (1-3), 131-136.
- Takahashi, S.; Tanabe, S.; Takeuchi, I.; Miyazaki, N. (1999) Distribution and specific bioaccumulation of butyltin compounds in a marine ecosystem. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 37 (1), 50-61.
- Tam, N. F. Y.; Chong, A. M. Y.; Wong, Y. S. (2002) Removal of tributyltin (TBT) by live and dead microalgal cells. *Marine Pollution Bulletin*. 45 (1-12), 361-371.
- Tam, N. F. Y.; Guo, C. L.; Yau, W. Y.; Wong, Y. S. (2002) Preliminary study on biodegradation of phenanthrene by bacteria isolated from mangrove sediments in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*. 45 (1-12), 316-324.
- Todorovic, Z.; Polic, P.; Djordjevi, D.; Antonijevi, S. (2001) Lead distribution in water and its association with sediment constituents of the "Barje" lake (Leskovac, Yugoslavia). *Journal Serbian Chemistry Society*. 66, 697-708.
- Tolosa, I.; Readman, J. W.; Blaevoet, A.; Ghilini, S.; Bartocci, J.; Horvat, M. (1996) Contamination of Mediterranean (Côte d'Azur) coastal waters by organotin and irarol 1051 used in antifouling paints. *Marine Pollution Bulletin*. 32 (6), 335-341.
- Tsang, C. K.; Lau, P. S.; Tam, N. F. Y.; Wong, Y. S. (1999) Biodegradation capacity of tributyltin by two *Chlorella* species. *Environmental Pollution*. 105 (3), 289-297.



Unger, M.A., MacIntyre, W.G, and Hugget, R.J (1987). Equilibrium sorption of tributyltin chloride by Chesapeake Bay sediments. In " Oceans 87 Proceedings: The Ocean, An International Workplace. Halifax, NS, Canada.

USGS (2001) Trace metals concentrations in sediment and water and health of aquatic macroinvertebrate communities of streams near Park City, Summit Country, Utah. Water resources investigations report 01-4213, U.S. Department of the interior, U.S. Geological Survey.

USGS (2003) Regional geochemistry of metals in organic rich sediments, sawgrass and surface water from Tayler Slough, Florida. Water resources investigations report OFR-00-327, U.S. Department of the interior, U.S. Geological Survey.

Wang, X.-C.; Zhang, Y.-X.; Chen, R. F. (2001) Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbour, United States. *Marine Pollution Bulletin*. 42 (11), 1139-1149.

Weidenhaupt, A, Arnold, C., Müller, R., Haderlein, S.B., and Schwarzenbach, R.P (1997). Sorption of organotinbiocides to mineral surfaces. *ES&T* 31 (9), 2603-2609.

Wuertz, S.; Miller, M. E.; Doolittle, M. M.; Brennan, J. F.; Cooney, J. J. C. (1991) Butyltins in estuarine sediments two years after tributyltin use was restricted. *Chemosphere*. 22 (12), 1113-1112.

Yamada, M.; Takada, H.; Toyoda, K.; Yoshida, A.; Shibata, A.; Nomura, H.; Wada, M.; Nishimura, M.; Okamoto, K.; Ohwada, K. (2003) Study of the fate of petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the effect of chemical dispersant using an enclosed mesocosm. *Marine Pollution Bulletin*. 47 (1-6), 105-113.

Yonezawa, Y.; Fukui, M.; Yoshida, T.; Ochi, A.; Tanaka, T.; Noguti, Y.; Kowata, T.; Sato, Y.; Masunaga, S.; Urushigawa, Y. (1994) Degradation of tri-n-butyltin in Ise bay sediment. *Chemosphere*. 29 (6), 1349-1356.