

Nedbrydning af dieselolie i umættet jord

Laboratorieundersøgelser

Lindhardt, Bo; Jacobsen, Jens; Andersen, Erik Meldgaard

Publication date:
1991

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):

Lindhardt, B., Jacobsen, J., & Andersen, E. M. (1991). Nedbrydning af dieselolie i umættet jord: Laboratorieundersøgelser. (Lossepladsprojektet. Rapport; Nr. A2).

DTU Library Technical Information Center of Denmark

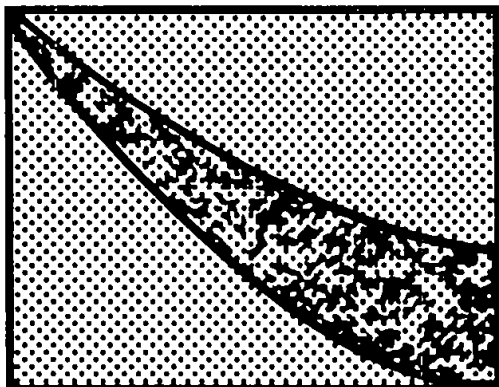
General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Bo Lindhardt, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, DTH
Jens Jacobsen, COWiconsult
Erik Meldgaard Andersen, Dansk Teknologisk Institut



**NEDBRYDNING AF DIESELOLIE
I UMÆTTET JORD:
Laboratorieundersøgelser**

RAPPORT A2 NOVEMBER 1991

LOSSEPLADSPROJEKTET

FORORD

Som led i oprensning af jordforurening med dieselolie på en tankstation i Hedehusene opstod der ønske om at gennemføre in-situ oprensningen ved at ventilere formationen med atmosfærisk luft. Der forelå kun begrænset dokumentation for, at denne metode inden for en rimelig tidshorisont kunne reducere jordens indhold af olie ned til et acceptabelt niveau. For at kunne belyse, om in-situ oprensning er muligt, blev det besluttet at gennemføre en række laboratorieforsøg, som skulle vise om det er muligt at fremme nedbrydningen af dieselolie i en sandjord ved forceret iltning. Forsøgene er gennemført i samarbejde mellem COWIconsult A/S og Dansk Teknologisk Institut. Laboratorieforsøgene er finansieret af Lossepladsprojektet under programmet for afværgeudviklingsprojekter.

Bo Lindhardt

SAMMENFATNING

Ved laboratorieforsøg er det undersøgt om iltning med atmosfærisk luft af sandjord forurenet med dieselolie alene vil fremme den mikrobielle nedbrydning af olien, eller om det er nødvendigt at tilsætte næringssalte for at få en acceptabel nedbrydningshastighed for olien. Det er undersøgt, hvorvidt det er tilstrækkeligt kun at tilsætte kvælstof før iltningen, eller om der også skal tilsættes phosphor og mikronæringsalte for at fremme den mikrobielle nedbrydning.

Forsøgsbetingelserne er tilstræbt at svare til de forhold, der forventes af forekomme i en umættet sandjord, således at resultaterne kan danne grundlag for design af forsøg med in-situ oprensning af en umættet sandformation. Til forsøgene er der anvendt forurenet sandjord fra en tankstation, hvor spildet med dieselolie antageligt er sket for mere end 8 år siden. Efter homogenisering er koncentrationen af dieselolie i den anvendte sandjord mellem 4.800 og 6.400 mg/kg.

Forsøgene er opbygget af forsøgsserier, der hver består af en række selvstændige søjler. En forsøgsserie består maksimalt af 10 søjler. For hver måling nedtages der én søjle pr. forsøgsserie. Søjlerne er 10 cm høje og 5 cm i diameter. Selve jordsøjlerne er ca. 6,4 cm høje. Jorden er pakket, så den oprindelige volumenvægt på $1,6 \text{ g/cm}^3$ er opnået. Tilsætning af næringssalte er sket ved at infiltrere gødningsholdigt vand, efter at jorden er pakket i søjlerne. Det infiltrerede vandvolumen svarer til ca. 4 porevoluminer. Efter tilsætning af gødningsvand er jorden afdrænet. Jorden er gennemblæst med atmosfærisk luft under hele forsøgsperioden. Det tilførte luftvolumen svarer til, at poreluften er udskiftet 10 gange pr. time. Forsøgene er gennemført ved 9°C .

Forsøgene viser, at der kun sker en væsentlig mikrobiel nedbrydning af dieselolie i sandjorden, når der samtidig tilsættes både nitrat og phosphat. Når der tilsættes nitrat og phosphat, reduceres koncentrationen af dieselolie med ca. 50% i løbet af forsøgsperioderne på mellem 50 og 192 dage. I kontrolserierne sker der kun en reduktion i indholdet af dieselolie på 20%. I de forsøgsserier, hvor der er tilsat nitrat og phosphat, er forholdet mellem det kulstof, som er bundet i olien, og nitrat i jorden i størrelsesorden 25:1 og forholdet mellem kulstof og det udvaskelige phosphat 150:1.

At der er tale om mikrobiel nedbrydning af olie underbygges af tre forhold. For det første stiger den aktive biomasse i jorden, udtrykt ved jordens indhold af ATP, i de forsøgsserier, hvor der sker en forøget reduktion af jordens indhold af olie. Efter en kort lagfase på ca. 8 dage stiger indholdet af ATP fra en udgangskoncentration på mellem 30 og 160 ng/g til et niveau for det

videre forløb på mellem 270 og 940 ng/g. Der ses ingen ændring i jordens indhold af ATP i de øvrige forsøgsserier. For det andet ses der kun en ændring i oliens sammensætning i de forsøgsserier, hvor der sker en forøget reduktion i indholdet af dieselolie. Oliens indhold af n-alkaner reduceres fra at udgøre mellem 12 og 15% af olien til ca. 3 og 6%. Efter iltning i 16 dage er det muligt at registrere ændringen i forholdet mellem pristan og n-C₁₇. Forholdet mellem pristan og n-alkanen C₁₇ stiger fra ca. 0,5 til mellem 1,5 og 1,8 inden for forsøgsperioderne. En tilsvarende udvikling ses i forholdet mellem phytan og n-alkanen C₁₈. For det tredje viser målinger af kulbrinter i afkastluften, at der kun fjernes i størrelsesorden 1-2% af jordens olieindhold med afkastluften. Det indikerer, at den fysiske fjernelse af olien er ubetydelig.

Tilsætning af mikronærings salt til gødningsvandet vurderes at have en beskedent positiv effekt på den mikrobielle omsætning af olien. Det er ikke muligt at se nogen effekt på total koncentrationen af olie, mens der ud fra ændringen i sammensætningen af olien ses en forøget effekt.

Under antagelse af, at nedbrydningen forløber efter en 0.ordens kinetik er der ved tilsætning af nitrat og fosfat en nedbrydningshastighed på mellem 0,014 og 0,061 g/(kg·døgn). I litteraturen er der refereret nedbrydningshastigheder for olie i jord på mellem 0,02 og 0,4 g/(kg·døgn).

Inden for rammerne af disse laboratorieforsøg er jordens indhold af dieselolie maksimalt blevet reduceret til 50% af udgangskoncentrationen, d.v.s. til mellem 2.500 og 3.600 mg/kg. Det er endnu uklart, hvor lang tid der kræves for at få nedbrudt de sidste 50% af olien. Forsøgene viser, at indholdet af samtlige identificerede stoffer reduceres ved iltningen.

Ændringen i oliens sammensætning, henholdsvis andelen af n-alkaner og forholdet mellem pristan og n-C₁₇, samt forholdet mellem phytan og n-C₁₈ vurderes at være velegnede parametre til at følge det indledende forløb af den mikrobielle nedbrydning af dieselolie, da disse parametre er uafhængige af total koncentrationen.

SUMMARY

Lindhardt, B., Jacobsen, J. and Andersen, E.M. (1991): Degradation of diesel oil in unsaturated soil. Losspladsprojektet, report A2, juli 1991

Laboratory experiments were conducted to investigate the possibility to promote microbial degradation of diesel oil in a sandy soil only by aerating, or if it would be necessary to add nutrients to achieve an acceptable biodegradation rate. Investigations have been carried out to examine whether it is sufficient adding only nitrogen before oxidation, or if phosphate and micro nutrients should be added as well to promote the microbial degradation process.

It was attempted to obtain experimental conditions corresponding to those in natural unsaturated, sandy soils. The results will constitute a basis for designing experiments with in-situ cleaning of unsaturated sand formations. Sandy soil from a filling station, where diesel oil spills occurred probably more than 8 years ago, was used in the experiments. After homogenization, the concentration of diesel oil in the soil was between 4,800 and 6,800 mg/kg.

The experiments are comprised of experimental series containing rows of independent columns. Each experimental series contains a maximum of 10 columns. One column at a time is taken out of the experimental series for measurement. The columns are 10 cm high and 5 cm in diameter. Each soil column is 6.4 cm high. The soil is packed so that the original bulk density of 1.6 g/cm³ is obtained. The addition of nutrients is done by infiltrating water containing fertilizer after the soil has been packed into columns. The infiltrated volume of water corresponds to approx. 4 pore volumes. After addition of the fertilized water, the soil is drained. The soil is aerated throughout the whole experiment. The infusion of air per hour corresponds to 10 times the soil air volume. The experiments are carried out at 9°C.

The experiments show that a substantial microbial degradation of diesel oil in sandy soil only happens when there is added both nitrate and phosphate. With the addition of nitrate and phosphate, the concentration of diesel oil is reduced by about 50% during the experimental period of between 50 and 192 days. In the control series only about 20% of the diesel oil is reduced. In the experimental series, where nitrate and phosphate are added, the ration between carbon in the oil and the nitrate in the soil reaches 21:1, and the ration between carbon and the leachable phosphate reaches 150:1.

Microbial degradation can be supported by three facts. Firstly there is an increase of active biomass expressed by the content of ATP in the soil, in those experimental series where the content of oil in the soil is rapidly reduced. After a short lag period of approx. 8 days, the content of ATP increased from between 30 and 160 ng/g to between 270 and 940 ng/g. There

is no change in content of ATP in the soil in the other experimental series. Secondly, there is only change in composition of the oil, where there are add nitrate and phosphate to the soil. In these experimental series the content of n-alkanes in the oil is reduced from between 12 and 15% of oil to 3 and 6%. After 16 days of aeration, it is possible to register changes in the ration between pristane and n-alkanes C_{17} . Ration between pristane and n- C_{17} increase from 0.5 to 1.5 and 1.8 during the experimental period. A corresponding development is noticeable in the ration between phytane and n-alkanes C_{18} . Thirdly, measurements of hydrocarbons in the effluent air show that only 1-2% of the content in the soil removed. This indicates that physical removal of oil is significant.

Addition of micro nutrients to the fertilized water is estimated to have a modest positive effect on the microbial degradation of oil. It is not possible to see any effect on the total concentration of oil while there is an increased effect in the change of the composition of oil.

Assuming a first-order kinetic for oil biodegradation, the addition of nitrate and phosphate will cause a degradation rates of between 0.014 and 0.061 g/(kg·day). A degradation rate for oil in soil is referred in literature as being between 0.02 and 0.4 g/(kg·day).

In these laboratory experiments, the content of diesel oil in soil has been reduced to a maximum of 50% of the outset concentration, which is between 2,500 and 3,600 mg/kg. It is still uncertain how long time will be needed to degradation the remaining 50% of oil. The experiments show that the content of all identified substances is reduced by biodegradation.

Changes in the composition of the oil, the ration of n-alkanes and the ration between pristane and n- C_{17} , together with the ration between phytane and n- C_{18} , respectively, are estimated to be appropriate parameters for following the introductory microbial degradation of diesel oil, because these parameters are independent of the total concentration of oil.

INDHOLDSFORTEGNELSE

1. INDLEDNING.....	1
2. NEDBRYDNING AF DIESELOLIE.....	3
2.1 S sammensætningen af dieselolie.....	3
2.2 Nedbrydning af kulbrinter.....	5
2.2.1 Nedbrydning af enkeltstoffer.....	5
2.2.2 Nedbrydningshastighed af olie i jord.....	6
2.2.3 Nedbrydning af dieselolie i jord.....	7
2.3 Faktorer, der påvirker nedbrydningen.....	8
2.4 Sammenfatning.....	9
3. UDFØRTE LABORATORIEFORSØG.....	11
4. MATERIALE OG FORSØGSDESIGN.....	15
4.1 Udtagning af jord.....	15
4.2 Forsøgsdesign.....	17
5. RESULTATER.....	19
5.1 Antallet af bakterier i jord.....	19
5.2 Indhold af dieselolie i udgangsmaterialet.....	19
5.3 Indhold af vand og næringssalte.....	20
5.4 Udviklingen i jordens pH.....	22
5.5 Udviklingen i koncentrationen af dieselolie i jorden.....	23
5.5.1 Udviklingen i jordens indhold af dieselolie.....	23
5.5.2 Udviklingen i oliens indhold af n-alkaner.....	23
5.5.3 Forholdet mellem pristan og n-C ₁₇ , samt forholdet mellem phytan og n-C ₁₈	27
5.5.4 Fordampning af kulbrinter.....	30
5.5.5 Udvaskning af dieselolie og TOC.....	30
5.6 Jordens indhold af ATP.....	33
6. DISKUSSION.....	37
7. KONKLUSION.....	45
LITTERATURELISTE.....	47

BILAG 1: Boreprofiler fra boring B15, B16, B17 og B18.....	49
BILAG 2: Bestemmelse af vandindhold, rumvægt og kornfordeling.....	55
BILAG 3: Analysemetoder.....	59
Bilag 3.1 Bestemmelse af olie, nitrat, fosphat, tørstof og TOC.....	61
Bilag 3.2 Bestemmelse af antallet af bakterier i jord.....	63
Bilag 3.3 Bestemmelse af ATP i jord.....	65
BILAG 4: Resultater.....	67
Bilag 4.1 Vandmætningen (%) efter afdræning af gødningsvand.....	69
Bilag 4.2 Indhold af nitrat i jord og drænvand.....	70
Bilag 4.3 Indhold af ortho-phosphat i jord og drænvand.....	71
Bilag 4.4 C:N-forholdet beregnet ud fra indholdet af nitrat i jord og drænvand.....	72
Bilag 4.5 C:P-forholdet beregnet ud fra indholdet af fosphat i jord og drænvand..	73
Bilag 4.6 Indhold af dieselolie i jord.....	74
Bilag 4.7 Indhold af ATP i jord.....	75
Bilag 5: Mikrotox-test.....	77
Bilag 6: Identifikation af prøverne I, II og III.....	83

1. INDLEDNING

På tankstationer og ligende steder, hvor der er sket forurening med dieselolie, forekommer ofte en væsentlig del af olien i den umættede zone. I de tilfælde, hvor forureningen forekommer dybt eller tæt ved og under bygninger, kan det være vanskeligt og omkostningsfyldt at bortgrave den forurenede jord. I sådanne tilfælde vil det være ønskeligt at kunne gennemføre oprensning af den forurenede jord in-situ.

Anvendelse af forceret ventilering til oprensning af jord forurenede med dieselolie er ikke realistisk på grund af oliens lave damptryk. Hovedparten af de stoffer, dieselolie består af, har et damptryk på mindre end 0,1 kPa. Fjernelse af dieselolie ved udvaskning er ej heller realistisk, da opløseligheden af olien i vand er lille, mellem 2 og 20 mg/l.

Forcering af den biologiske nedbrydning anses for at være en mulig metode til in-situ oprensning af olieforurenede jord i den umættede zone. Jord, der er forurenede med dieselolie renses i dag, efter at den er gravet op, ved udnyttelse af mikroorganismernes evne til at nedbryde olien, f.eks. ved landfarming. Mange af de konstaterede forureninger med dieselolie i den umættede jordzone er relative gamle, d.v.s. over 10 år. Dette indikerer, at den mikrobielle omsætning af olie i en naturlig formation er kraftigt hæmmet. Den optimale mikrobielle omsætning af komponenterne i dieselolie sker under aerobe forhold, hvor der er tilstrækkelige mængder af næringsstoffer og vand. I hvilket omfang det er mangel på ilt og/eller næringsstoffer, der er begrænsende for omsætningen af dieselolie, er vanskeligt at vurdere på forhånd for den enkelte lokalitet.

En metode til in-situ oprensning af jord forurenede med dieselolie, kunne være en forceret ventilering af den forurenede jordmatrice med atmosfærisk luft, efter at der eventuelt er infiltreret vand med de nødvendige næringsstoffer.

Ventilering af den umættede jordzone er en kendt og afprøvet teknik. Den anvendes ved oprensning af flygtige organiske stoffer som f.eks. chlorerede opløsningsmidler og benzin. Spørgsmålet er, om iltning af forurenede jord alene vil fremme den mikrobielle omsætning af dieselolien i tilstrækkeligt omfang, eller om det er nødvendigt at tilsætte næringsstoffer for at få en acceptabel omsætningshastighed.

Foreliggende rapport er en afrapportering af et laboratorieforsøg, hvis formål er at undersøge om det ovenfor skitserede koncept til in-situ nedbrydning af dieselolie i en umættet jord kan anvendes. Det overordnede formål med laboratorieforsøget er at estimere en realistisk nedbryd-

ningshastighed og hermed en tidshorizont inden for hvilken, det vil være muligt at få reduceret koncentrationen af dieselolie til et acceptabelt niveau. Det er tillige undersøgt, i hvilket omfang iltning af forurenede jord alene vil kunne fremme den mikrobielle nedbrydning af dieselolie, eller om der skal tilsættes næringssalte for at få en rimelig nedbrydningshastighed. Det er undersøgt, om det er tilstrækkeligt kun at tilsætte kvælstof, i form af nitrat, eller om der også skal tilsættes fosfat, samt mikronæringssalte for at få forceret den mikrobielle nedbrydning af dieselolien.

Laboratorieforsøget er første skridt i at gennemføre et pilotforsøg med in-situ oprensning af jord forurenede med dieselolie på en tankstation i Hedehusene.

2. NEDBRYDNING AF DIESELOLIE

Den mikrobielle nedbrydning af et olieprodukt vil afhænge af sammensætningen af selve produktet, af de tilstedeværende mikroorganismer og deres vækstbetingelser, så som temperatur, elektronacceptorer og tilgængelige næringssalte.

2.1 SAMMENSÆTNINGEN AF DIESELOLIE.

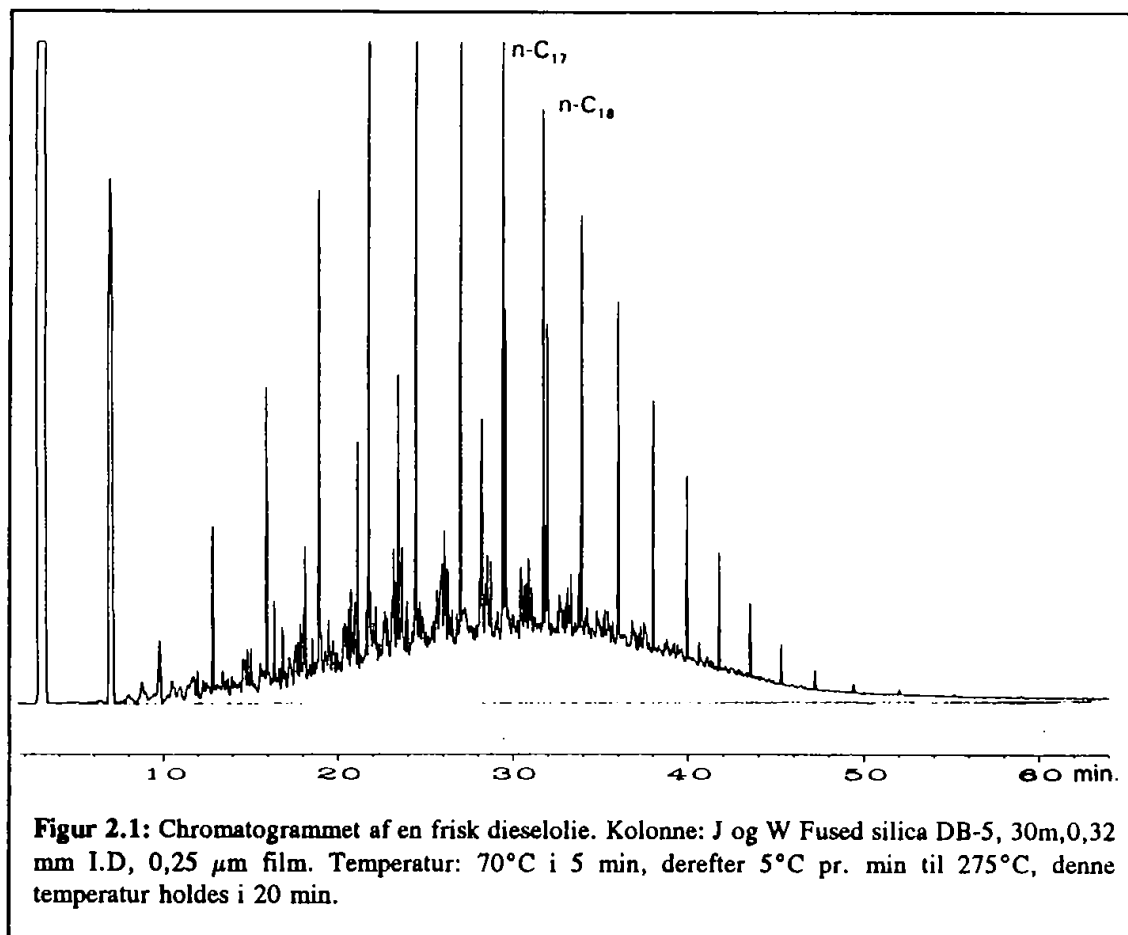
Dieselolie er fremstillet ved destillation af råolie og består som følge heraf af en blanding af flere hundrede forskellige kulbrinter. Den eksakte sammensætning af dieselolie afhænger af den råolie, som anvendes til fremstillingen og den anvendte fremstillingsmetode. Destillationsintervallet for dieselolie angives oftest til 180-360°C (Christensen et al., 1987). Kulbrinterne i dieselolie kan opdeles i 3 hovedfraktioner efter deres struktur : 1) alifatiske, 2) alicycliske og 3) aromatiske. Disse hovedgrupper kan så igen opdeles i en række undergrupper efter bindingstyper. Inden for hver gruppe findes der utallige kombinationer af forgrenede forbindelser. Herudover indeholder dieselolie mindre mængder af organiske forbindelser, som indeholder svovl og kvælstof. I tabel 2.1 er der angivet en oversigt over stofgrupper, samt den relative andel af hver hovedgruppe i en typisk dieselolie (Christensen et al., 1987).

Tabel 2.1: Strukturelle grupper af kulbrinter som findes i dieselolie samt fordelingen af disse i en typisk dieselolie (Christensen et al 1987).

Fraktion	Type	Molekylær struktur		Fordelingen %
		Atomar struktur	Bindingstyper	
Alifatiske	alkaner	åben kæde	mættede	ca. 30
	alkener	åben kæde	umættede	
Alicycliske	cycloalkaner	ring	mættede	ca. 45
	cycloalkener	ring	umættede	
Aromatisk		aromatisk ring	umættede	ca. 25

Jord forurennet med dieselolie vil oftest indeholde forskellige sammensætninger af oliekomponenter. For udover, at der kan have været forskel på den oprindelige olie, kan olien i forskelligt omfang være mere eller mindre nedbrudt ved udvaskning eller på grund af biologiske aktivitet i jorden.

Identifikation og kvantificering af de enkelte stoffer og/eller stofgrupper kræver et omfattende analysearbejde. Ved forureningsundersøgelser bestemmes indholdet af dieselolie i en eventuel forurennet jord oftest ved simpel ekstraktion med et organisk opløsningsmiddel, f.eks. svovlkulstof, efterfulgt af en gaschromatografisk analyse af det ikke-fraktionerede ekstrakt på en non-polær kapillar kolonne. Ved en sådan metode fremtræder frisk dieselolie med et karakteristisk mønster af n-alkaner samt en pukkel af uopløste toppe. Det er umiddelbart muligt at identificere n-alkaner fra $n\text{-C}_{10}$ til $n\text{-C}_{26}$, idet de fremtræder som separate toppe på chromatogrammet. På figur 2.1 er der vist et chromatogram af en frisk dieselolie. Et yderligere karakteristikum, som fremtræder ved den gaschromatografiske analyse, er, at det er muligt at identificere to forgrenede alkaner. Det drejer sig om henholdsvis pristan (2,6,10,14 tetramethylpentadecan) som forekommer umiddelbart efter C_{17} n-alkanen og phytan (2,6,10,14 tetramethylhexadecan) der forekommer umiddelbart efter C_{18} n-alkanen.



Cycloalkanerne og de aromatiske forbindelser er vanskelige at identificere ved den beskrevne analysemetode, idet dieselolie indholder mange strukturelt tæt beslægtede forbindelser. Disse stoffer danner en pukkel af uopløste toppe på chromatogrammet. Ud fra pukkelens retentionstid forventes det, at de stoffer, der danner "pukkel", er alkylbenzen, methylerede cycloalkaner og 2-3 ringede polyaromatiske forbindelser, som er forgrenede i forskelligt omfang.

2.2 NEDBRYDNING AF KULBRINTER

Der er udført en lang række undersøgelser af nedbrydningen af de enkelte kulbrinter og forskellige olieprodukter, samt de sandsynlige nedbrydningsveje for de enkelte komponenter. Der foreligger flere sammenfatninger af disse undersøgelser (Atlas, 1981, McGill, 1981, Bossert and Bartha, 1984 og Jensen et al., 1987) .

2.2.1 Nedbrydning af enkeltstoffer.

Undersøgelserne af den mikrobielle nedbrydning af de enkelte komponenter som dieselolie består af viser, at de er nedbrydelige under aerobe forhold. Der er forskel på, hvor let de enkelte stoffer nedbrydes. Under aerobe forhold forventes de enkelte stoffer inden for de samme stofgrupper at være rimeligt ens med hensyn til nedbrydelighed.

Singer og Finnerty (1984) har sammenstillet undersøgelser af nedbrydningen af n-alkaner og forgrenede alkaner under aerobe forhold. Disse undersøgelser viser, at n-alkanerne generelt er let bionedbrydelige. Der er set nedbrydning af n-alkaner med op til 44 kulstofatomer. Den mikrobielle nedbrydning af n-alkanerne sker ved oxidation af det endestillede kulstofatom, hvorved der dannes en primær alkohol. Herefter sker der en videre oxidation til aldehyd og videre til carboxylsyre. Carboxylsyren nedbrydes videre ved β -oxidation, hvorved der sker en dannelse af acetatsyre. En lang række mikroorganismer kan tillige danne dicarboxylsyre ved nedbrydningen af alkaner, der videre kan nedbrydes som monocarboxylsyrerne. Der kan også ske en oxidation af ikke endestillede kulstofatomer, hvorved der dannes en sekundær alkohol og videre en keton. Ketonerne kan undergå videre bionedbrydning.

Forgrening af alkaner øger generelt modstanden mod bionedbrydelighed. Men selv højt forgrenede stoffer som pristan og phytan er vist at være bionedbrydelige. De undergår β - og ω -oxidation, hvorved der dannes dicarboxylsyre, der nedbrydes ved videre β -oxidation (Singer and Finnerty, 1981).

Cycloalkanerne er relativt svært bionedbrydelige under aerobe forhold og er blandt de mest persistente komponenter i olieprodukter. Flere undersøgelser har dog vist, at såvel substituerede

som ikke substituerede cycloalkaner enten direkte kan oxideres eller co-oxideres. Når først ringsstrukturen er brudt, foregår den videre bionedbrydning relativt let (Atlas, 1981).

Aerob nedbrydning af monoaromatiske forbindelser som benzen, toluen og xylener er velbeskrevet. Dette gælder også for de to- og tre-ringede aromatiske forbindelser, som naphthalen og phenanthren (Jensen et al., 1987). Disse er alle letnedbrydelige under aerobe forhold. Methyleringer af forbindelserne er viset at hæmme nedbrydningen (Atlas, 1981).

Atlas (1981) refererer en række undersøgelser, der har forsøgt at afdække den relative nedbrydningshastighed for de forskellige stoffer, når de forekommer i olieprodukter. De fleste undersøgelser viser, at n-alkaner er den stofgruppe, der nedbrydes hurtigst. I en undersøgelse er fundet, at den relative nedbrydningshastighed var følgende: hexadecan > naphthalen > pristan > benzantracene. En anden undersøgelse viste, at nedbrydningen foregik hurtigst for hexadecan > naphthalen > toluen > cyclohexan. Nedbrydningen af de mere komplekse forbindelser i olie, som de forgrenede og cykliske forbindelser, foregår antageligt ved co-oxidation, idet mikroorganismene kan anvende en række af de letnedbrydelige stoffer i olien som primærsubstrat (Atlas, 1981).

Biologisk nedbrydning af dieselolie vil derfor betyde, at forholdet mellem de forskellige stofgrupper ændrer sig, efterhånden som nedbrydningen skrider frem. I flere undersøgelser (Oudat et al., 1989 og Halmö, 1985) er ændringen i forholdt mellem pristan og n-C₁₇, samt phytan og n-C₁₈, anvendt som et relativt mål for den biologiske nedbrydning af olie. Hvis olie udsættes for udvaskning, eller der sker en fordampning, vil disse forhold ikke ændre sig væsentligt, da stoffernes vandopløselighed og damptryk er relativt ens.

2.2.2 Nedbrydningshastigheden af olie i jord.

Nedbrydningshastigheden af olie og olieslam i jord er bestemt i en række undersøgelser. Nedbrydningen er primært bestemt ved ændringen i totalkoncentrationen af kulbrinter under nedbrydningsforløbene. En sammenfatning af resultaterne er vanskelig, idet der er tale om forskellige olieprodukter, forskellige behandlingsformer, samt forskellige analysemetoder. Bosseret og Bartha (1984) har dog forsøgt at omregne en række resultater til en fælles enhed. Under forudsætning af, at nedbrydningen foregår efter en 0. ordens kinetik, fandt de nedbrydningshastigheder i jord fra 0,02 til over 0,4 g/(kg·dag) (gram olie pr. kg jord pr. dag), med 0,09 til 0,14 g/(kg·dag) som et middelfterval. Flertallet af undersøgelserne i denne sammenstilling omhandlede råolie. En enkelt undersøgelse omfattede fuel oil, der er den olietype, som mest svarer til dieselolie, her blev der fundet en nedbrydningshastighed på 0,05 g/(kg·dag). Resultaterne viste, at tilsætning af uorganiske næringsstoffer, specielt kvælstof og phosphor, havde en væsentlig effekt på nedbrydningen. Iltning og temperaturen, hvorved nedbrydningen

forløb, var også væsentlige faktorer for nedbrydningshastigheden.

2.2.3 Nedbrydning af dieselolie i jord.

Mikrobiel nedbrydning af dieselolie og mineralolie i jord ved landfarming er et velbeskrevet fænomen (MacGill et al., 1981, Bossert and Bartha, 1984, Staps, 1988, Oudot et al., 1989, Eastcott et al., 1989, Payne and Floyd, 1990, Wang and Bartha, 1990 og Morgan and Watkinson, 1990). Samstemmende viser disse undersøgelser, at dieselolie nedbrydes i jord under aerobe forhold.

Undersøgelser har vist, at der i jord, som bliver forurenede med et olieprodukt, vil udvikle sig en mikroflora, som kan udnytte olie som substrat (Atlas, 1981). Dette er ikke overraskende, da de stoffer, olie består af, i forvejen forekommer i naturen.

Der er ingen indikationer på, at alifatiske kulbrinter er toksiske over for jordens mikroflora (Jensen, 1987). Der er set mikrobiel nedbrydning af dieselolie i jord, hvor koncentrationen af olie har været på 20.000 mg olie pr. kg jord (Oudot et al., 1989).

I enkelte undersøgelser er dieselolien opdelt i mættede-, aromatiske og polære forbindelser, hvor grupperne er analyseret gaschromatografisk. Af disse undersøgelser ses, som forventet, at det er n-alkanerne, der først nedbrydes, men der sker også en nedbrydning af de ikke identificerede stoffer, der udgør pukkelen på chromatogrammerne (Oudot et al., 1989 og Eastcott et al., 1989). I de foreliggende undersøgelser har der ved forsøgenes afslutning ved den gaschromatografiske undersøgelse stadig kunne identificeres en pukkel af "uopløste" toppe på chromatogrammerne. I et forsøg med tilsætning af olie til jord i et lysimeter, blev der genfundet 17,4 % efter 3 år (Oudot et al., 1989).

Der foreligger meget lidt litteratur om in-situ nedbrydning af dieselolie. I en enkelt undersøgelse (Staps, 1988) refereres til nedbrydning af mineralolie ved recirkulation af vand gennem den umættede jordzone. Vandet er iltet og tilsat kvælstof og fosfat. Efter 8 uger var mellem 5 og 56% af olien nedbrudt, begyndelseskoncentrationen var ca. 10.000 mg/kg. Recirkulering af vand er tillige undersøgt i en anden undersøgelse (Ellis et al., 1990). I dette forsøg er olien lokaliseret under grundvandsspejlet. Her blev der tillige tilsat overfladeaktive stoffer og adapterede mikroorganismer til det vand, der blev recirkuleret. Koncentrationen af olie i jorden blev reduceret fra 186 mg/kg til 26 mg/kg i løbet af 15 uger.

I laboratorieforsøg er nedbrydningen af en blanding af n-decan (94,3%), n-hexadecan (1,9%), pristan (1,9%) og naphthalen (1,9%) undersøgt, ved at gennemblæse jorden med atmosfærisk luft (Lund, 1990). I løbet af 57 dage var indholdet reduceret med 47 % som følge af bioned-

brydning, begyndelseskoncentrationen var omkring 8.900 mg/kg.

2.3 FAKTORER, DER PÅVIRKER NEDBRYDNINGEN

Mikrobiel nedbrydning af olie er som alle andre enzymatiske processer stærkt afhængig af temperaturen. I marine systemer er fundet, at nedbrydningshastigheden af olie stiger 2-3 gange, når temperaturen stiger 10°C i intervallet fra 6-26°C. Undersøgelser af nedbrydningshastigheden i olieslam har vist at den øges til ca. det dobbelte, når temperaturen stiger fra 10°C til 20°C (Dibble and Bartha, 1979a). Mikrobiel nedbrydning af olieprodukter er set ved temperaturer under 5°C (Atlas, 1981).

Jordens vandindhold har indflydelse på den mikrobielle aktivitet i jorden. Vandindhold på 10-20% af mætning forventes at være tilstrækkeligt for mikroorganismene (Bossert and Bartha, 1984). Den øvre grænse for det acceptable vandindhold i jorden afhænger af de øvrige parametre, som har indflydelse på iltningen af jorden. Ved for højt vandindhold vil der opstå anaerobe forhold i jorden. Det maksimale vandindhold i jorden for en aerob omsætning er mellem 80-90% af vandmætning.

Jordens pH vil ligeledes påvirke mikroorganismernes evne til at nedbryde olie. Det optimale pH for mikroorganismer er mellem 5,5 og 8,5 (Sims et al., 1990). Undersøgelser af bionedbrydeligheden af octadecan og naphthalen viser et maksimum ved pH 8,0 i forhold til pH 6,5 og 5,0 (Bossert and Bartha, 1984). Ved pH 8,5 er der set en væsentlig hæmning af den mikrobielle omsætning af olie (Dibble and Bartha, 1979a).

De fleste undersøgelser af mikrobiel nedbrydning af olie i jord har vist, at tilsætning af næringsstofferne kvælstof og phosphor har en væsentlig indflydelse på nedbrydningshastigheden. Oftes angives der et C:N forhold på 10:1 og et C:P forhold på 100:1 for at disse næringsalte ikke skal være begrænsende for den mikrobielle nedbrydning. I forsøg med landfarming af olieslam er der fundet en optimal nedbrydning ved et C:N forhold på 60:1 og et C:P forhold på 800:1 (Dibble and Bartha, 1979a). I enkelte undersøgelser er der ikke fundet nogen effekt af tilsætningen af næringsalte på nedbrydning af olien (Bossert and Bartha, 1984). Wang og Bartha (1990) har undersøgt nedbrydningen af dieselolie i lysimeter, hvor det blev fundet at tilsætningen af kvælstof og phosphat gav en beskedent forøget nedbrydningshastighed. Der var tilsat næringsalte, så C:N og C:P forholdene blev henholdsvis 200:1 og 1000:1.

De få undersøgelser, der har belyst betydningen af at tilsætte mikronæringsstoffer til jord for at fremme nedbrydningen af olie, har vist, at der ikke er nogen effekt ved at tilsætte mikronæringsstoffer. (Dibble and Bartha, 1979a og Pettersen et al., 1989).

2.4 SAMMENFATNING

En gennemgang af litteraturen viser, at dieselolie kan nedbrydes mikrobielt under aerobe forhold. Tilsætning af næringsstofferne kvælstof og phosphor vil fremme nedbrydningen, men det er ikke altid nødvendigt at tilsætte disse for at få fremmet nedbrydningen. Den mikroflora, der findes i jord, kan nedbryde oliekomponenterne efter en vis adaptationstid. Nedbrydningshastigheden er vanskelig at vurdere ud fra litteraturen, da oplysninger om olietype, jordtype og vækstbetingelser for mikroorganismene ofte er vanskelige at sammenligne undersøgelserne imellem. Der er meget få referencer på in-situ nedbrydning af dieselolie. Disse har vist, at det er muligt at fremme nedbrydningen af olien ved at recirkulere ilt og næringsholdigt vand gennem den forurenede jord. Forcering af den mikrobielle nedbrydning af olie i jord ved iltning med atmosfæriske luft, er undersøgt i laboratorieforsøg. Forsøget viste, at konceptet fremmede den mikrobielle nedbrydning af en kunstig dieselolie.

Udfra litteraturen må man forvente, at dieselolie kan nedbrydes mikrobielt i jord ved forceret iltning med atmosfærisk luft. Det er vanskeligt at estimere en realistiske nedbrydningshastighed. Det er ikke muligt på det foreligge grundlag at afgøre om det er nødvendigt at tilsætte kvælstof og/eller fosfat til jorden for at opnå en acceptabel nedbrydningshastighed.

3. UDFØRTE LABORATORIEFORSØG

Formålet med laboratorieforsøgene er at undersøge om iltning af sandjord forurennet med dieselolie alene vil fremme den mikrobielle nedbrydning af olien, eller om det er nødvendigt at tilsætte næringssalte for at få en acceptabel nedbrydningshastighed af olien. Det undersøges, i hvilket omfang nedbrydningen fremmes ved kun at tilsætte kvælstof før iltningen, i forhold til både at tilsætte kvælstof, fosfat og mikronæringssalte.

Laboratorieforsøgene er udført som søjleforsøg, hvor der er blæst atmosfærisk luft op gennem jorden. Næringsstofferne er tilsat inden iltningen er begyndt, ved at infiltrere gødningsholdigt vand gennem jorden. Der er gennemført 3 forsøg. De er tidsmæssigt udført i forlængelse af hinanden. Forsøgene er udført som parallelle forsøgsserier, som hver består af en række selvstændige søjler. Forsøgene består af henholdsvis 2 eller 4 forsøgsserier. En forsøgsserie består af maksimalt 10 søjler. For hver måling nedtages der én søjle pr. forsøgsserie. Materialer og forsøgsdesign er beskrevet i kapitel 4.

Formålet med forsøg A er dels at undersøge om der sker en nedbrydning af olien under optimale vækstbetingelser, og hermed give en indikation af den maksimale nedbrydningshastighed. Formålet er tillige at undersøge om jordens olieindhold er så homogent, at nedbrydningsforløbet i to forsøgsserier kan sammenlignes og hermed om det opstillede forsøgskoncept er anvendeligt. Forsøget omfatter to forsøgsserier, hvor jorden i begge serier er behandlet ens. Der er tilsat nitrat og fosfat til jorden og den iltet med atmosfærisk luft. Forsøget er igangsat d.29.1.90. Forsøget forløb over 50 dage, der er i hver forsøgsserie udtaget 7 prøver gennem forsøget.

I forsøg B er det undersøgt, hvilken betydning tilsætning af nitrat og fosfat har på nedbrydningshastigheden, når jorden gennemblæses med atmosfærisk luft. Forsøget omfatter 4 forsøgsserier. I tabel 3.1 er angivet hvilken behandling jorden har fået i hver enkelt forsøgsserie. I forsøgsserie B1 er der tilsat nitrat og fosfat til jorden. Behandlingen svarer til forsøgsserierne A1 og A2. I forsøgsserie B2, er der kun tilsat nitrat til jorden, mens der i forsøgsserie B3 hverken er tilsat nitrat eller fosfat. Forsøgsserie B4 er en kontrolserie, hvor jorden er gennemblæst med kvælstof i stedet for atmosfærisk luft. I de to sidste forsøgsserier,

Tabel 3.1: Oversigt over gennemførte forsøg

FORSØG A	FORSØG B	FORSØG C
A1 : Ilt, N og P	B1 : Ilt, N og P	C1 : Ilt, N og P
A2 : Ilt, N og P	B2 : Ilt og N	C2: Ilt, N, P og pH
	B3 : Ilt	C3: Ilt, N , P, pH og mikro
	B4 : Kontrol	C4: Kontrol

Table 3.2: Oversigt over udførte analyser i de 3 forsøg.

FORSØG A										
TID [Dag]	1	2	4	8	16	34	50			
Jord:										
Olie	x	x	x	x	x	x	x			
ATP	x	x	x	x	x	x	x			
Nitrat	x						x			
Orto-phosphat	x						x			
VAND:										
Olie	x									
Nitrat	x									
Orto-Phosphat	x									
LUFT:										
Olie	x					x	x			
FORSØG B										
TID [Dag]	1	4	8	16	32	48	84	120	156	192
JORD:										
Olie	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ATP	x	x	x		x	x		x	x	
Nitrat	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Orto-phosphat	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
VAND:										
Olie	x			x			x			x
TOC	x			x			x			x
Nitrat	x			x			x			x
Orto-phosphat	x			x			x			x
LUFT:										
Olie		x		x		x		x		x
FORSØG C										
TID [Dag]	1	16	32	38	54	70				
JORD										
Olie	x	x	x	x	x	x				
ATP	x	x	x	x	x	x				
Nitrat	x	x		x	x	x				
Orto-phosphat	x	x		x	x	x				
pH	x	x		x	x	x				
VAND:										
Olie	x		x	x		x				
TOC	x		x	x		x				
Nitrat	x		x	x		x				
Orto-phosphat	x		x	x		x				
pH	x		x	x		x				
Mikrotox	x		x			x				

Analysemetoderne fremgår af bilag 3.

hvor der ikke er tilsat næringsalte, er der infiltreret den samme mængde vand som i de to første forsøgsserier, således af den fysiske påvirkning af jorden er den samme. Forsøget er igangsat d.1.5.90 og forløb over 192 dage. Der er udtaget 10 prøver pr. forsøgsserie.

I forsøg C, er nedbrydningen af dieselolien forsøgt optimeret ved justering af pH og tilsætning af mikronæringsstoffer til gødningsvandet. I tabel 3.1 er der givet en oversigt over forsøgsserierne. Dette forsøg omfatter ligeledes 4 forsøgsserier. I forsøgsserie C1 behandles jorden ligesom i forsøgsserierne A1, A2 og B1. I forsøgsserie C2 er gødningsvandets pH justeret til pH 7 ved hjælp af en fosfat buffer. I forsøgsserien C1 er pH i gødningsvandet 8.2. Forsøgsserie C3 svarer til C2, men der er derudover tilsat mikronæringsstoffer. Forsøgsserie C4, er kontrol og er behandlet lige som B4. Forsøget er startet d.10.3.91 og forløb over 70 dage. I forsøg C er der udtaget 7 prøver pr. forsøgsserie.

Udviklingen i jordens olieindhold er fulgt gennem forsøgene, ligesom den mikrobielle aktivitet i jorden er fulgt ved måling af ATP i jorden.

I forsøg A og B er mængden af kulbrinter, som fjernes med den luft, der sendes gennem jorden målt.

I forsøg B og C er ændringen i mængden af udvaskelige organiske stoffer undersøgt på udvalgte tidspunkter. Drænvandet er analyseret for indhold af dieselolie og total organiske kulstof (TOC). I forsøg C er der tillige udført Mikrotox test på drænvandet.

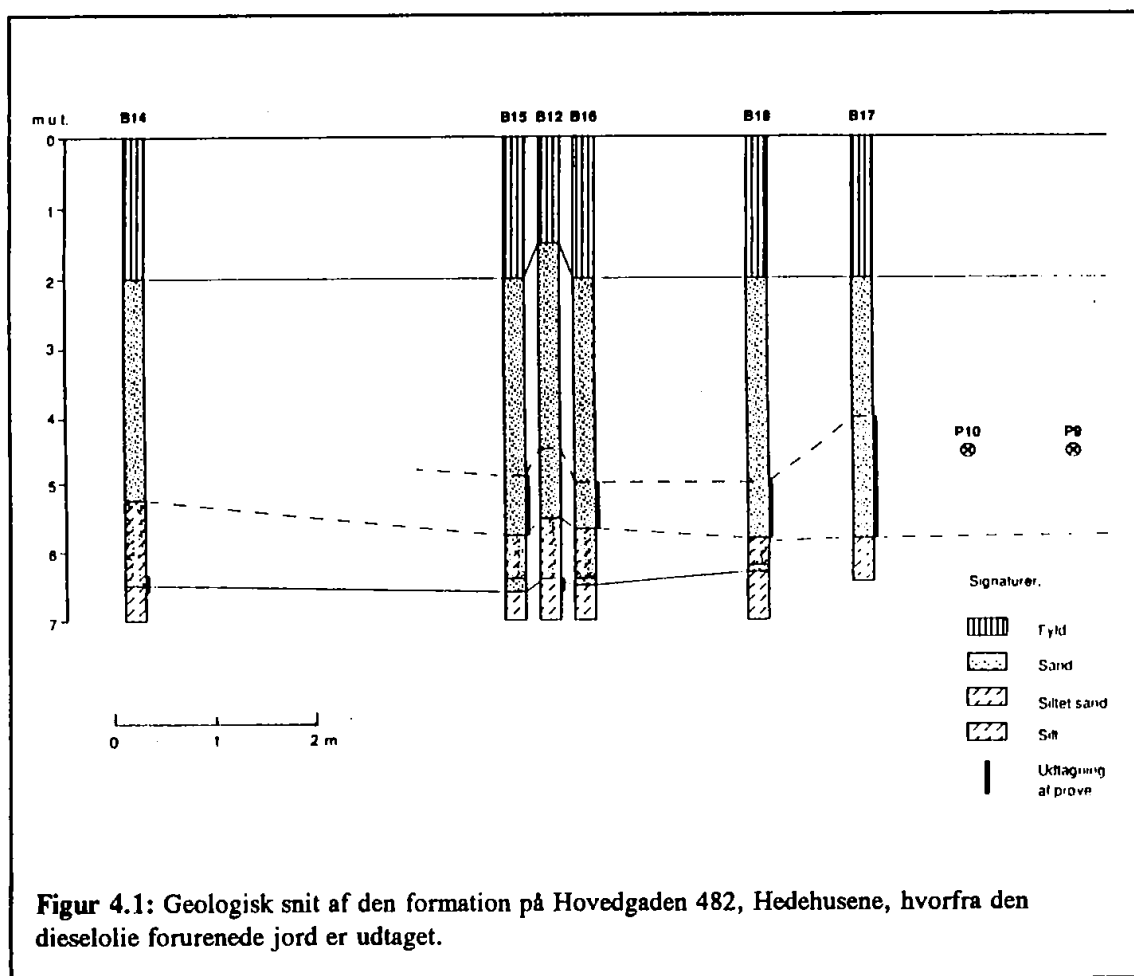
I tabel 3.2 er der givet en oversigt over hvilke parametre, der er målt til hvilke tidspunkter.

4. MATERIALER OG FORSØGSDESIGN

4.1 UDTAGNING AF JORD.

Til laboratorieforsøgene er der anvendt forurenede sandjord fra den lokalitet, hvor pilotforsøget påtænkes udført. Herved fås en oliesammensætning og mikroflora, som svarer til den, der eksisterer på den lokalitet, der skal oprenses. Jorden er udtaget på tankstationen Hovedgaden 482, Hedehusene.

Forureningen forekommer i en sandet formation fra 3 til 7 m.u.t. Under sandlaget forekommer et siltlag, hvor kun den øverste 0,5 meter er forurenet. På figur 4.1 er der gengivet et geologisk snit af formationen. Der forekommer ikke noget sekundært grundvandsspejl. Det primære grundvandspejl forekommer 20 m.u.t. Forureningen med dieselolie stammer sandsynligvis fra et ældre tankanlæg, der blev renoveret i 1982. Det formodes derfor, at olieforureningen er mere



Tabel 4.1: Indhold af dieselolie i jorden fra de 4 boringer på Hovedgaden 482, Hedehusene, samt i tidligere udtaget prøver fra samme formation.

	mg/kg
B15	< 10
B16	480
B17	7.500
B18	3.400
P9	5.500
P10	4.200
B12/6,5 m.u.t.	17.000
B14/6,5 m.u.t.	100

Tabel 4.2: Volumenvægt og vandindhold for den anvendte jord, fra Hovedgaden 482, Hedehusene.

	B18/4,0 m.u.t.	B18/5,0 m.u.t.
Volumenvægt (g/cm ³)	1,69	1,64
Vandindhold (% w/w)	6,4	6,0

end 8 år gammel. Det antages at olien er strømmet ned gennem sandformationen som rent produkt, hvorfor der er sket en meget begrænset ændring i oliens sammensætning under transporten ned gennem jorden. Det forurenede areal var befæstet mens udsivningen skete og er det forsat. Det må derfor forventes, at der kun er sket en meget begrænset udvaskning af olien.

Jorden er udtaget d.4.1.1990. Der er anvendt 6" sneglebor ved prøvetagningen. Jorden er opsamlet i 10 l metalspande med tætsluttende låg.

Der er udtaget jord fra 4 boringer. Disse er benævnt B15, B16, B17 og B18. Den indbyrdes placering af boringerne fremgår af figur 4.1. På figuren er optegnet et geologisk snit af den formation, hvorfra jorden er taget, samt angivet i hvilket interval, der er udtaget prøvemateriale fra. De enkelte boreprofiler findes i bilag 1. Boringerne B12, B14, P9 og P10 er udført i forbindelse med kortlægningen af forureningen i november 1989. De angivne boringer på figur 4.1 ligger på en linie, inden for en 1 meter.

Jorden er udtaget fra intervallet 4-5,8 m.u.t.. Jorden fra boring B16, B17 og B18 er ved feltbedømmelsen vurderet som værende forurenede med dieselolie. Om jorden fra B15 tillige er forurenede var ikke til at afgøre med sikkerhed ved prøvetagningen.

Jorden fra den enkelte boring er opbevaret særskilt. Der er analyseret én prøve fra hver af

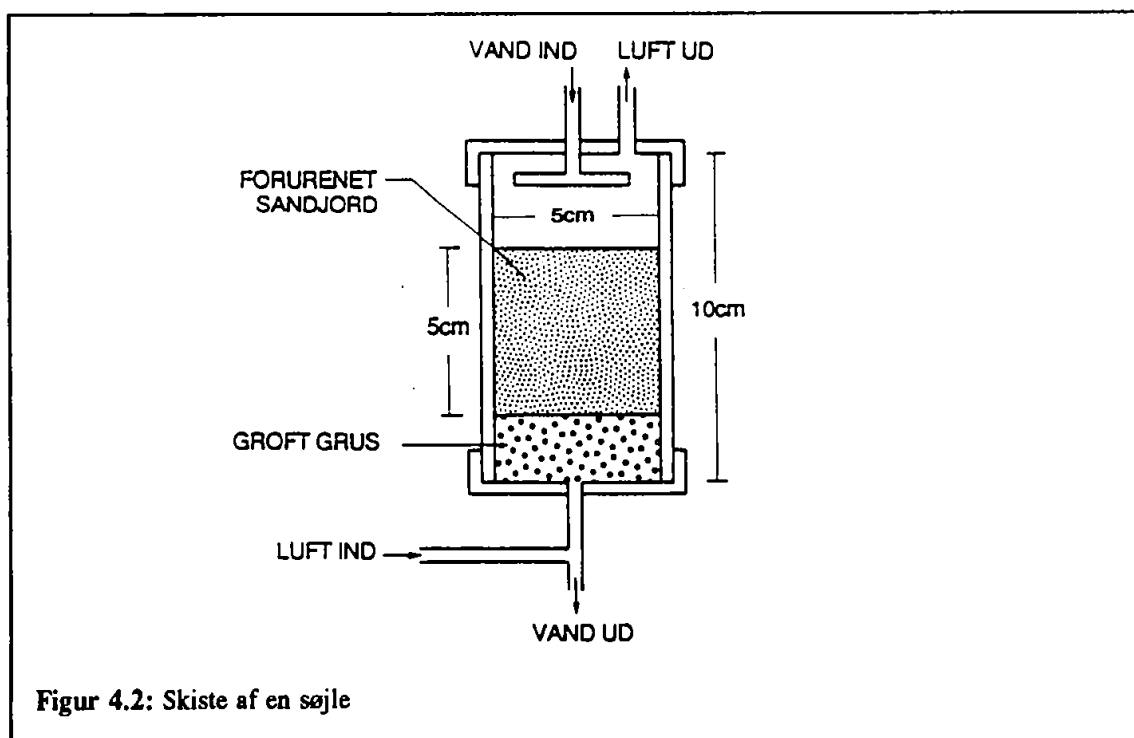
boringerne. Resultaterne fremgår af tabel 4.1. I tabel 4.1 er endvidere medtaget analyseresultater fra kortlægningen af forureningen (COWIconsult, 1990). Det ses, at der er en betydelig variation i koncentrationen af dieselolie inden for relativt korte afstande. Den jord, der er udtaget til forsøgene, anses for at være repræsentativ for den formation, hvorfra den er udtaget.

Der er udtaget to intaktprøver til bestemmelse af jordens volumenvægt og vandindhold. Prøverne er taget fra boring B18, henholdsvis 4,0 og 5,0 m.u.t. Resultaterne er gengivet i tabel 4.2. På en prøve fra den samme boring er der udført en sigteanalyse. Jorden er bestemt som enskornet fin sand (bilag 2).

4.2 FORSØGSDESIGN

Forsøgsbetingelserne er i så høj grad, som det er praktisk muligt, tilstræbt at svare til de faktiske forhold, der forventes at forekomme i en umættet sandjord.

Søjlerne er opbygget af et rustfrit stålør, med en indre diameter på 4,8 cm og en højde på 10 cm. Endestykkerne er fremstillet af PVC. På figur 4.2 ses en skitse af en søjle. I bunden af søjlerne er der anbragt ca. 1 cm småsten (26 g, størrelse 2-4 mm). Mellem småstenene og prøvejorden er der lagt et trådnæt (masker 1 mm). I toppen og bund af søjlerne er der anbragt et tilsvarende net. Småsten og trådnæt er glødet inden ibrugtagningen. Søjlerne er affødet med tetrachlorkulstof inden ibrugtagningen.



Figur 4.2: Skitse af en søjle

Til hver søjle er der afvejet 200 g jord, våd vægt. For at opnå den samme volumenvægt som oprindelig, er det tilstræbt at pakke jorden, så højden af prøven er 6,4 cm.

Tilsætning af næringstoffer er sket i form af vandige opløsninger af næringssalte, efter at jorden er pakket i søjlerne. Der er tilsat 100 ml næringssaltopløsning til hver søjle, dog kun 60 ml i Forsøg A. De søjler, hvor der ikke er tilsat næringssalte, er der tilsat et tilsvarende volumen destilleret vand. Søjlerne henstår 1 døgn til dræning efter tilsætning af vand, hvorefter der sættes svagt overtryk på toppen af søjlerne, indtil der ikke afdrænes mere vand. Jordens vandindhold, efter tilsætning af næringssaltopløsning, er bestemt ved at veje søjlerne med jorden før og efter tilsætning af vand.

Nitrat er tilsat i form af KNO_3 , koncentrationen i gødningsvandet er 1.250 mg N/l. I forsøg A1 og A2, B1 og C1 er phosphaten tilsat i form af Na_2HPO_4 , mens den i forsøgsserierne C2 og C3 er tilsat i form af Na_2HPO_4 og KH_2PO_4 (1:1). I alle tilfælde er koncentrationen 400 mg P/l. I forsøg C3 er der udover KNO_3 , Na_2HPO_4 og KH_2PO_4 tilsat $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,2g/l), CaCl_2 (10 mg/l), $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3 mg/l), $\text{MnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mg/l), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mg/l), H_3BO_3 (0,5 mg/l), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,25 mg/l), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,25 mg/l), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25 mg/l) og KJ (0,25 mg/l).

Aerobe forhold i jorden er tilstræbt opnået ved at gennemblæse jorden med atmosfærisk luft. Hver søjle er gennemblæst med 200 ml luft pr. time. Herved udskiftes poreluften i jorden minimum 10 gang i timen. Der er anvendt atmosfærisk luft fra trykflaske. Luften der blæses gennem jorden renses gennem et kulfilter og mættes efterfølgende med vand, inden det sendes ind gennem jorden. Luftflowet gennem hver søjle er jævnlige kontrolleret og om nødvendigt justeret.

Søjlerne er opstillet i svalesskab, hvor det er tilstræbt at holde en temperatur på 10°C . Temperaturen er målt kontinuert gennem forsøgsperioderne. Den faktiske temperatur har ligget på mellem 8 og 10°C .

I forsøg B og C er der i udvalgte søjler infiltreret 100 ml destilleret vand efter nedtagningen og inden jorden er taget ud af søjlerne. Vandet har afdrænet ca. et døgn.

De anvendte analysemetoder fremgår af bilag 3.

5. RESULTATER

5.1 ANTALLET AF BAKTERIER I JORDEN

Indledningsvis er det undersøgt om der er mikrobiel aktivitet i den forurenede jord. Dette er undersøgt ved en bestemmelse af antallet af levende aerobe bakterier i jorden. Antallet af bakterier er bestemt ved en pladespredningsmetode. Der er anvendt et medium, som giver optimale vækstbetingelser for jordbakterier, se bilag 3.2. Inkubationen foregik ved 30°C i 5 døgn. Som reference blev antallet af bakterier i en almindelig havejord bestemt.

Indholdet af bakterier i den olieforurenede jord er bestemt til $3,5 \cdot 10^6$ CFU/g jord, mens indholdet i referencejorden er $1,8 \cdot 10^6$ CFU/g jord. Indholdet i jord forventes at ligge mellem 10^7 - 10^9 CFU/ g jord (Bossert and Bartha, 1984). Dette resultat indikerer, at der er en aktiv mikroflora i den forurenede jord, som potentielt vil kunne nedbryde olien, under optimale vækstbetingelser.

5.2 INDHOLD AF DIESELOLIE I UDGANGSMATERIALE

Til forsøg A og B er der udtaget jord fra den batch af jord, der fremkom ved at blande jorden fra boring B17 og B18. Til forsøg C er der tilsat jord fra boring B16 til den rest, der var af blandingen fra boring B17 og B18. Delmængderne, der er udtaget til de enkelte forsøg, er homogeniseret umiddelbart inden de er anvendt til forsøgene.

Efter at søjlerne er pakket er der tilsat gødningsvand, som har afdrænet natten over. Herefter er der sat overtryk på toppen af søjlerne, indtil der ikke kunne afdrænes mere vand. Efter afdræningen af gødningsvandet er den første søjle i hver forsøgsserie nedtaget, denne prøve

Tabel 5.1: Indhold og sammensætning af dieselolie i jorden til de 3 forsøg, samt i jorden fra de 3 borer, hvor jorden er udtaget. Sammensætningen af den dieselolie der er anvendt som standard ved GC-analysen er tillige angivet.

	B16	B17	B18	Forsøg A	Forsøg B	Forsøg C	Stan- dard
Indhold af diescolie [mg/kg]	480	7.500	3.400	6.400	5.400	4.800	
n-alkaner [% af olie indhold]	16,4	13,8	12,8	15,5	14,8	12,9	11,8
Pristan/n-C ₁₇	0,40	0,49	0,50	0,54	0,51	0,51	0,62
Phytan/n-C ₁₈	0,51	0,59	0,59	0,67	0,59	0,62	0,52

betegnes som dag 1.

Det gennemsnitlige indhold af dieselolie i jorden fra de søjler, der er nedtaget dag 1, antages at repræsentere udgangskoncentrationen i det enkelte forsøg. Koncentrationen af dieselolie i udgangsmaterialet i de tre forsøg var mellem 4.800 og 6.400 mg/kg, se tabel 5.1. Til bestemmelse af olieindholdet er der fra hver søjle udtaget 3 delprøver af 25 g. Spredningen i koncentrationen af dieselolie i disse 3 delprøver inden for hver søjle er under 5% for 60 af de 80 søjler, som er analyseret i hele forsøget, og mellem 5 og 10% i 15 af søjlerne, mens spredningen er mindre end 25% for resten. Spredningen på den gennemsnitlige koncentration af dieselolie i jorden mellem de søjler, som er nedtaget dag 1, er under 3% i alle 3 forsøg.

Til en kvalitativ beskrivelse af oliens sammensætning er andelen af n-alkaner fra n-C₁₃ til n-C₂₆ i forhold til det totale indhold af dieselolie i jorden, forholdet mellem pristan og n-C₁₇, samt forholdet mellem phytan og n-C₁₈ bestemt. N-alkanerne udgør mellem 12,9 og 15,5% af det totale indhold af identificerede kulbrinter i udgangsmaterialet til de tre forsøg. Forholdet mellem n-alkaner og forgrenede alkaner er ligeledes det samme i udgangsmaterialet til de tre forsøg. Forholdet mellem pristan og n-C₁₇ er mellem 0,51 og 0,54, mens forholdet mellem phytan og n-C₁₈ er mellem 0,62 og 0,67. Forskellen i det absolutte indhold af dieselolie i jorden til de tre forsøg tilskrives den variation, der er i koncentrationen af olie i de tre batche, der er anvendt til at blande forsøgsjorden. Andelen af n-alkaner og forholdet mellem pristan og n-C₁₇, samt phytan og n-C₁₈ indikerer, at der ikke er sket nogen mikrobiel nedbrydning af olien under opbevaringen. Jorden til forsøg B og C er opbevaret henholdsvis 4 og 14 måneder længere end jorden til forsøg A.

5.3 INDHOLD AF VAND OG NÆRINGSSALTE

Vandindholdet i søjlerne efter tilsætning af gødningsvand er bestemt ved vejning af søjlerne før og efter tilsætning af vandet. Søjlerne er tillige vejnet inden nedtagning, således at ændringen i vandindholdet kunne registreres. Jordens vandindhold i forsøg A og B er mellem 65 og 80% af vandmætning, i gennemsnit henholdsvis 77 og 72 %, se bilag 4.1. I forsøg C er vandmætningen mellem 75 og 100 %, med et gennemsnit på 93%. Der er umiddelbart ikke nogen forklaring på, hvorfor vandmætningen er højere i forsøg C.

I forsøg C er der på grund af en fejl, dag 32 infiltreret 100 ml vand gennem de søjler, der ikke skulle nedtages på det tidspunkt. For at kompensere for udvaskning af næringssalte er der tilsat næringssalte til disse søjler dag 38, ved at der er infiltreret 100 ml gødningsholdigt vand pr. søjle.

I forsøg A og B har ændringen i jordens vandindhold været under 13%. I forsøg C er der ikke

estimeret nogen ændring, på grund af vandtilsætning dag 38.

Koncentrationerne af nitrat og fosfat i jord og drænvand er gengivet i bilag 4.2 og 4.3. Forholdet mellem jordens indhold af kulstof, i form af dieselolie og nitrat-N og orto-fosfat-P er beregnet for hver søjle. Der er anvendt en bruttoformel for dieselolien på $(CH_2)_n$. For de søjler, hvor der ikke er infiltreret vand inden nedtagningen, er forholdet mellem C:N og C:P beregnet ud fra koncentrationen af næringssalte i jorden. For de søjler, hvor der er infiltreret vand inden nedtagningen, er der beregnet et forhold mellem kulstof i jorden og den mængde næringssalte, som er udvasket. I tabel 5.2 er der gengivet de gennemsnitlige forhold i hver forsøgsserie mellem kulstof i dieselolien og nitrat-N, og forholdet mellem kulstof og fosfat-P. Inden for den enkelte forsøgsserie er disse forhold rimeligt ens, se bilag 4.4 og bilag 4.5.

I de forsøgsserier, hvor der er tilsat nitrat (A1, A2, B1, B2, C1, C2 og C3), ligger den gennemsnitlige koncentration i de enkelte forsøgsserier mellem 120 og 170 mg N/(kg våd jord). Det giver et C:N forhold på mellem 11 og 34. Der fås det samme forhold mellem kulstof og nitrat-N, hvad enten det beregnes ud fra koncentrationen af nitrat i jord eller ud fra den udvaskelige mængde nitrat. I de forsøgsserier, hvor der ikke er tilsat nitrat, er den gennemsnitlige koncentration af nitrat under 1 mg N/(kg våd jord), hvilket giver et C:N-forhold større end 2.000.

Tabel 5.2: Det gennemsnitlige indhold af nitrat og fosfat i jord i de enkelte forsøgsserier. Henholdsvis udtrykt ved C:N og C:P forholdene beregnet ud fra indholdet af de to næringsstoffer i jorden ("Jord") og i drænvandet ("Vand").

	C:N		C:P	
	"Jord"	"Vand"	"Jord"	"Vand"
FORSØG A				
A1: Ilt, N og P	34		35	
A2: Ilt, N og P	34		38	
FORSØG B				
B1: Ilt, N og P	27	21	30	160
B2: Ilt og N	26	25	46	>30.000
B3: Ilt	>2.000	>2.000	47	>30.000
B4: Kontrol	>2.000	>2.000	39	>30.000
FORSØG C				
C1: Ilt, N og P	20	15	23	200
C2: Ilt, N, P og pH	19	16	24	140
C3: Ilt, N, P, pH og mikro	18	11	23	130
C4: Kontrol	>2.000	>2.000	40	>30.000

Indholdet af orto-phosphat i jorden i de forsøgsserier, hvor der er tilsat phosphat (A1, A2, B1, C1, C2 og C3), er mellem 250 og 340 mg P/(kg våd jord), hvilket giver et C:P forhold på mellem 23 og 40. I de serier, hvor der ikke er tilsat phosphat, er der målt en orto-phosphat koncentration på mellem 200 og 220 mg P/(kg våd jord). Det giver et C:P forhold på 40 og 47. C:P-forholdet, beregnet på baggrund af den udvaskelige mængde phosphat, er derimod mellem 130 og 200 i de forsøgsserier, hvor der er tilsat phosphat og større end 30.000 i de serier, hvor der ikke er tilsat phosphat. Det viser, at der er væsentlig forskel på forholdet mellem kulstof og phosphat i forsøgsserierne, alt efter om det beregnes ud fra phosphatindholdet i jorden eller den udvaskelige mængde phosphat.

I forsøg C, hvor der er anvendt to forskellige phosphatopløsninger, er der ikke registreret nogen forskel i C:P forholdet.

5.4 UDVIKLINGEN I JORDENS pH

I forsøg C er jordens pH målt hen gennem forsøget. Jordens pH er bestemt ved at jorden er opslemmet i destilleret vand (lige dele jord og vand (w/w), hvorefter pH er målt i vandfasen). I tabel 5.3 er resultaterne angivet, samt pH i gødningsvandet, der er tilsat dag 1. Målingerne fra dag 1 og 16 er fejlbehæftet, idet jorden ved disse bestemmelse ved en fejl er udrystet med postevand, hvorfor de ikke er medtaget.

Inden forsøg C blev sat op, blev jordens pH bestemt til 8,1. I perioden fra dag 32 til dag 70 er jordens pH mellem 8,1 og 9. Der ses ingen tydelig forskel i jordens pH i de 4 forsøgsserier som følge af tilsætning af gødningsvand med forskellig pH, hverken for dag 1 eller for de øvrige dage. Målingerne udviser ej heller nogen tydelig udvikling i jordens pH mellem dag 32 og dag 70.

Tabel 5.3: Udviklingen i jordens pH i de enkelte forsøgsserier i forsøg C.

Tid [Dag]	Gød. vand	16	32	38	54	70
C1: Ilt, N og P	8,2		8,7	8,3	8,8	9,0
C2: Ilt, N, P og pH	6,8		8,6	8,3	8,5	8,9
C3: Ilt, N, P, pH og mikro	6,7		8,4	8,2	8,4	8,5
C4: Kontrol	7,1		8,5	8,6	8,0	8,6

5.5 UDVIKLINGEN I KONCENTRATIONEN AF DIESELOLIE I JORDEN

5.5.1 Udviklingen i jordens indhold af dieselolie

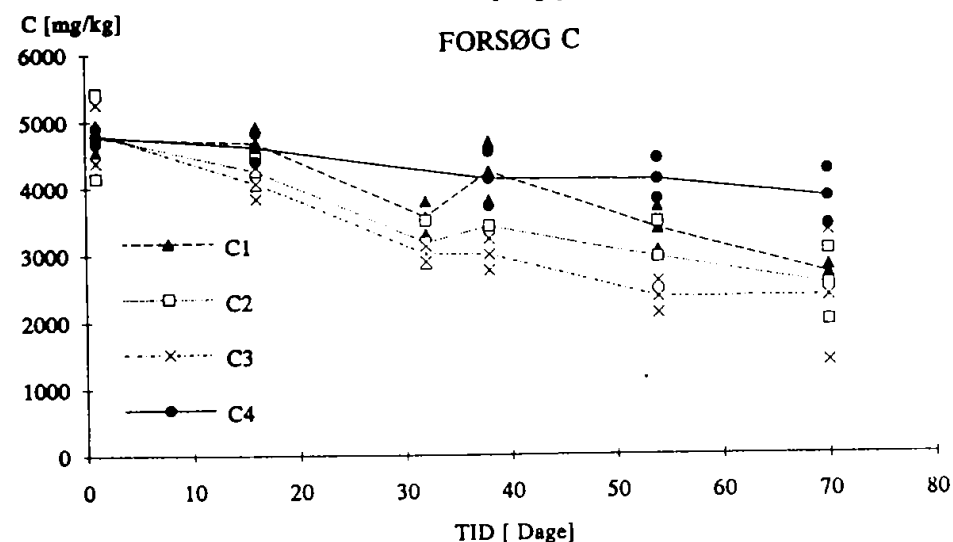
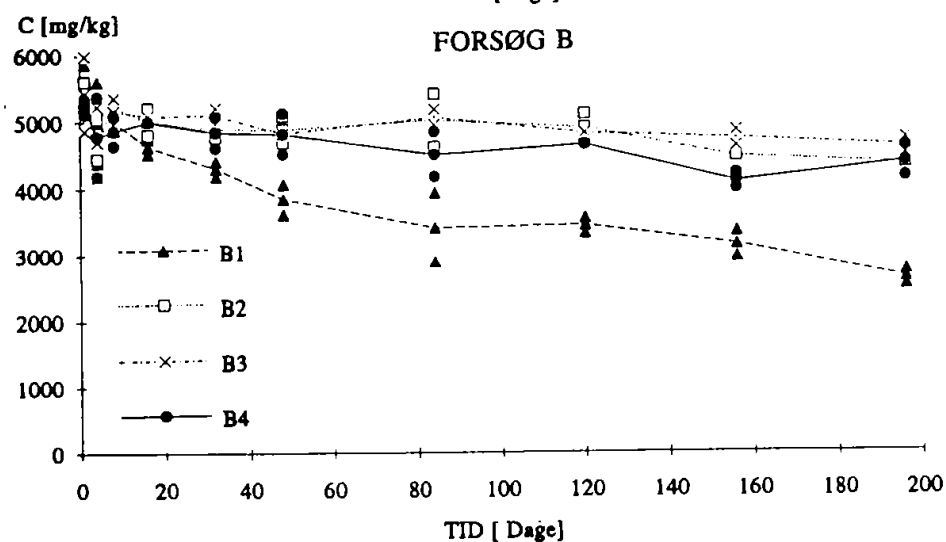
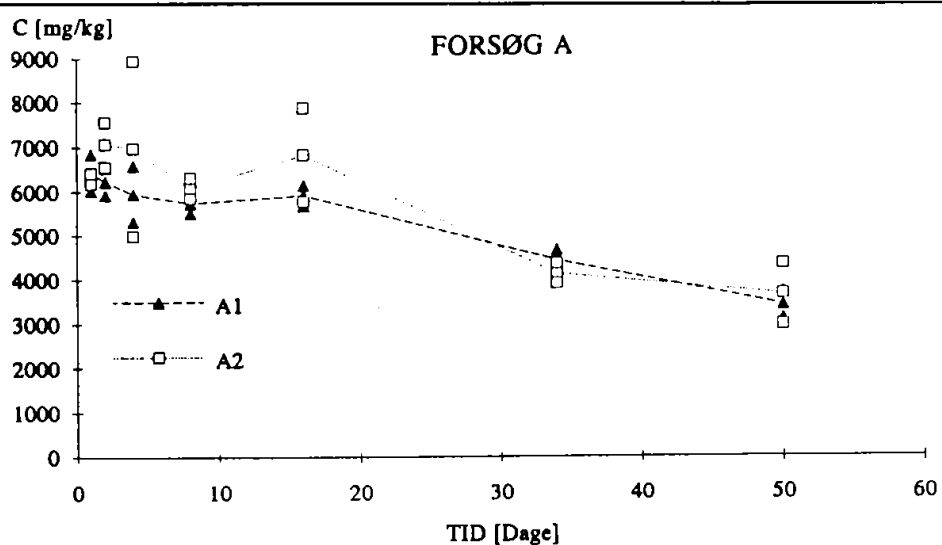
Udviklingen i koncentrationen af dieselolie i de enkelte forsøgsserier er afbilledet i figur 5.1. De målte koncentrationer af dieselolie i jorden er gengivet i bilag 4.6.

I forsøg A1 og A2, hvor der i begge forsøgsserier er iltet og tilsat såvel nitrat som foshat, er koncentrationen af dieselolie i udgangsmaterialet 6.800 mg/kg. I løbet af de første 16 dage af forsøgsperioden sker der ikke nogen signifikant ændring i koncentrationen af dieselolie i jorden. Efter at jorden er beluftet i 34 døgn er oliekoncentrationen reduceret til henholdsvis 4.400 mg/kg og 4.100 mg/kg. Efter 50 dage er koncentrationen yderligere reduceret til henholdsvis 3.400 mg/kg og 3.600 mg/kg, svarende til henholdsvis 53% og 57% af udgangskoncentrationen.

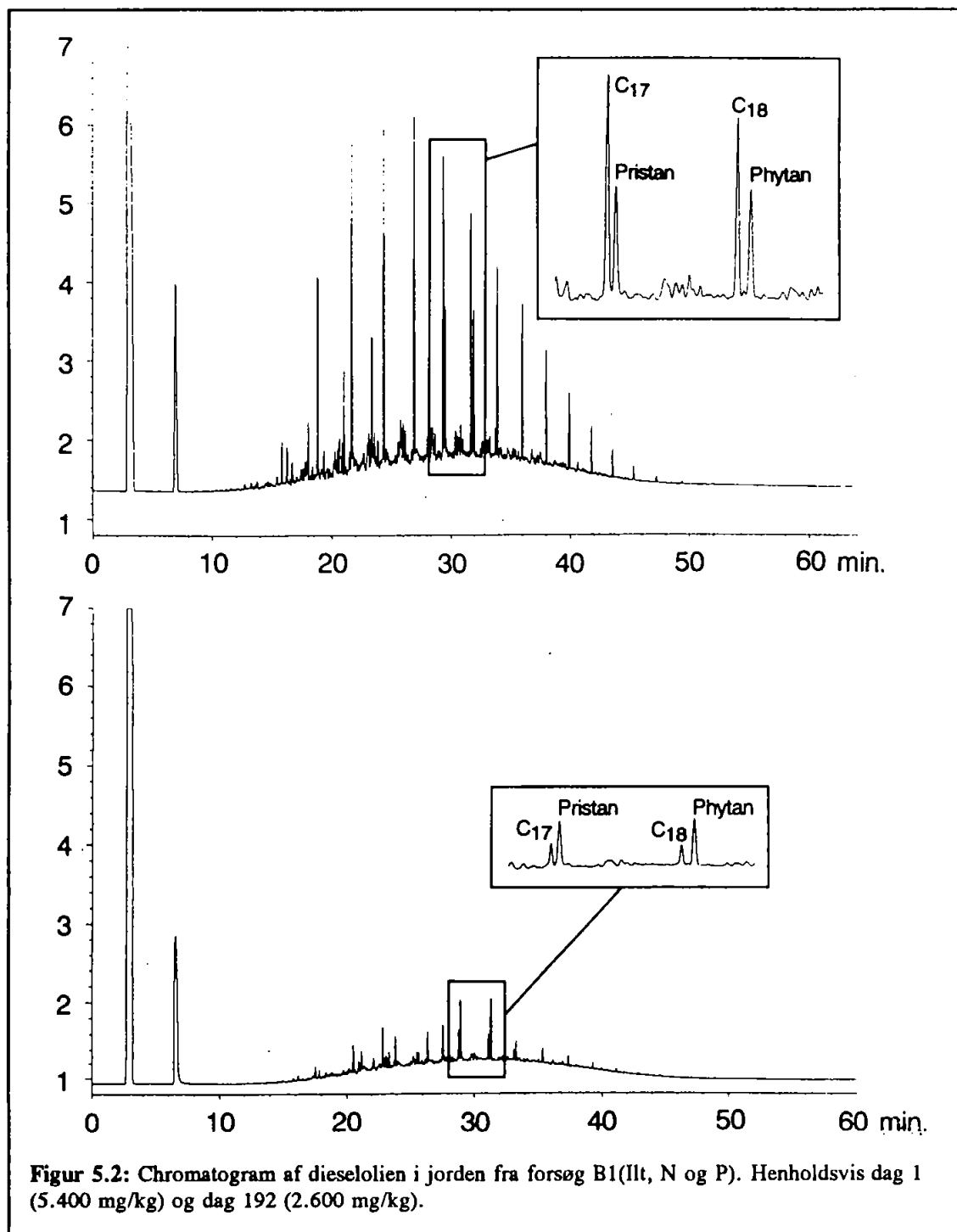
I forsøg B er udgangskoncentrationen 5.400 mg/kg. I de første 8 dage af forsøget sker der ikke nogen registrerbar ændring i jordens indhold af dieselolie i nogen af de 4 forsøgsserier. Efter døgn 16 begynder der at ske en reduktion i indholdet af dieselolie i forsøgsserie B1 (Ilt, N og P), efter 48 dage er koncentrationen reduceret til 3.900 mg/kg og efter 192 dage yderligere til 2.600 mg/kg, hvilket svarer til henholdsvis 71 og 48% af koncentrationen i udgangsmaterialet i forsøg B. I figur 5.2 er der gengivet chromatogrammer af dieselolien i jorden, fra dag 1 og fra dag 192. Det ses tydeligt, at oliens sammensætning har ændret sig. De tydelige toppe af n-alkaner, der ses dag 1, genfindes kun svagt efter 192 dage. Pukkelen af uopløste toppe er ligeledes reduceret under nedbrydningen.

I de 3 andre forsøgsserier i forsøg B er indholdet efter 192 dage mellem 81 og 85 % af koncentrationen i udgangsmaterialet. Forsøgsserie B2 (Ilt og N) og B3 (Ilt) forløber parallelt med kontrolserien B4.

I forsøg C er koncentrationen af dieselolie i udgangsmaterialet 4.800 mg/kg. I alle de 3 forsøgsserier, hvor der er tilsat nitrat og fosfat, er der efter 70 dage sket en reduktion, således at koncentrationen er mellem 2.400 og 2.700 mg/kg, hvilket svarer til mellem 49 og 56% af indholdet af dieselolie i jorden ved forsøgets start. Spredningen på tripelbestemmelserne er relativ stor i dette forsøg, hvorfor det ikke er muligt at registrere nogen forskel i nedbrydningsforløbet mellem de 3 serier. I kontrolserien, C4, er koncentrationen af dieselolie efter 70 dage, 80% af koncentrationen i udgangsmaterialet.



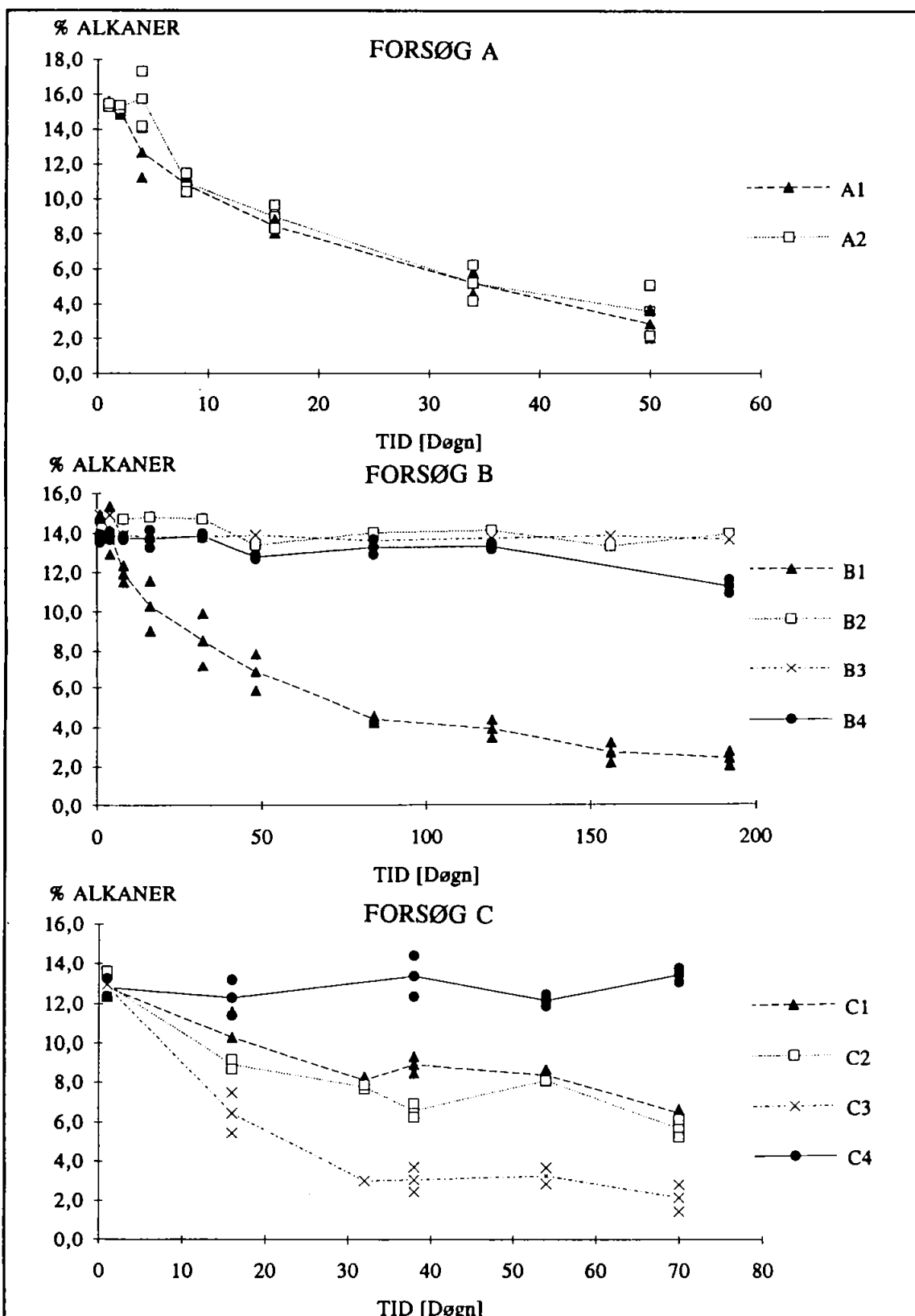
Figur 5.1: Ændring i koncentrationen af dieselolie i jorden [mg/kg] i de 3 forsøg. Gennemsnit og 90% konfidensinterval for hver søjle er gengivet. Bemærk, at akseindelingen ikke er den samme på de 3 figurer.



Figur 5.2: Chromatogram af dieselolien i jorden fra forsøg B1(Ilt, N og P). Henholdsvis dag 1 (5.400 mg/kg) og dag 192 (2.600 mg/kg).

5.5.2 Udviklingen i oliens indhold af n-alkaner

Det relative indhold af n-alkaner, fra C_{13} til C_{26} , i dieselolie er beregnet i de 3 forsøg. Resultaterne er gengivet på figur 5.3.



Figur 5.3: Udviklingen i det relative indhold af n-alkaner, fra $n\text{-C}_{13}$ til $n\text{-C}_{26}$, i forhold til totalindholdet af dieselolie i jorden i de 3 forsøg. Gennemsnit og 90% konfidensinterval for hver søjle er gengivet. Bemærk at der er forskel på akseinddelingen.

Indholdet af n-alkaner i olien ved begyndelsen af de 3 forsøg har været relativt ens, mellem 12,9 og 15,5 %. I forsøg A1 og A2 falder andelen af n-alkaner til ca. 3 % efter 50 dage. I forsøgsserie B1 (Ilt, N og P) sker der igennem forsøgsperioden en tilsvarende reduktion i n-alkanernes andel af olien. Indholdet af dieselolie reduceres i disse forsøg til 53 og 58 % af udgangskoncentrationen. I de 3 øvrige forsøgsserier i forsøg B sker der ikke nogen ændring i oliens indhold af n-alkaner.

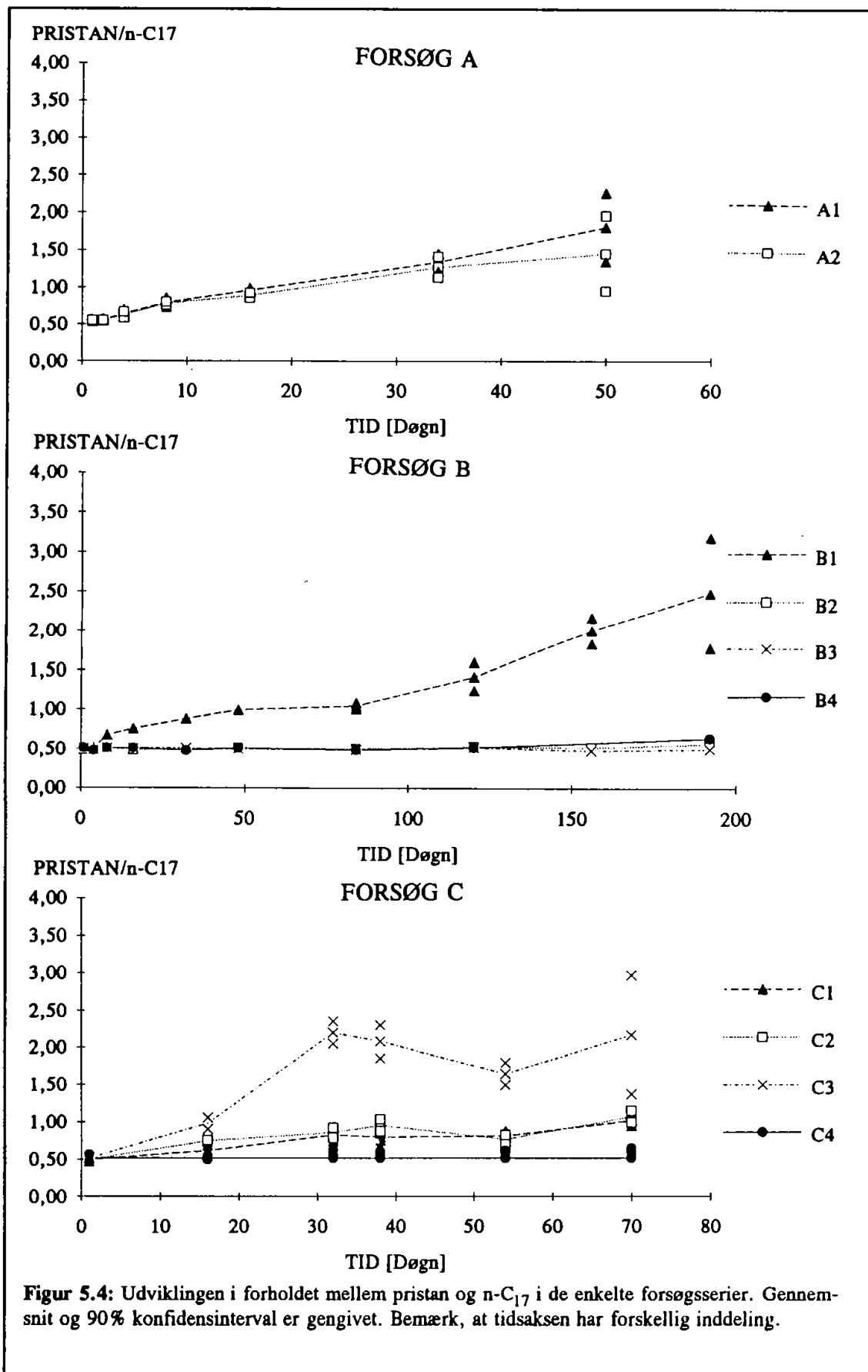
I forsøgsserie C1 (Ilt, N og P) reduceres n-alkanernes andel af olien fra 12,9 til 6,5% i løbet af 70 dage. Indholdet af dieselolie reduceres til ca. 56% af udgangskoncentrationen i denne forsøgsserie. I forsøgsserie C2 (Ilt, N, P og pH) foregår udviklingen parallelt med udviklingen i C1. I forsøgsserie C3 reduceres andelen af n-alkaner i løbet af de første 32 dage til 3% af olien. I løbet af disse 32 dage er indholdet af dieselolie i jorden reduceret til 63 % af udgangskoncentrationen. I resten af forsøgsperioden sker der ikke yderligere ændring i n-alkanernes andel af olien, til trods for at olieindholdet i jorden reduceres til 49%. Der er stor spredning på bestemmelsen af dieselolie dag 70, i forhold til de øvrige søjler i forsøgsserien. Der ses ikke en tilsvarende forøget spredning på bestemmelsen af andelen af n-alkaner. I kontrol forsøgsserien sker der ikke nogen ændring.

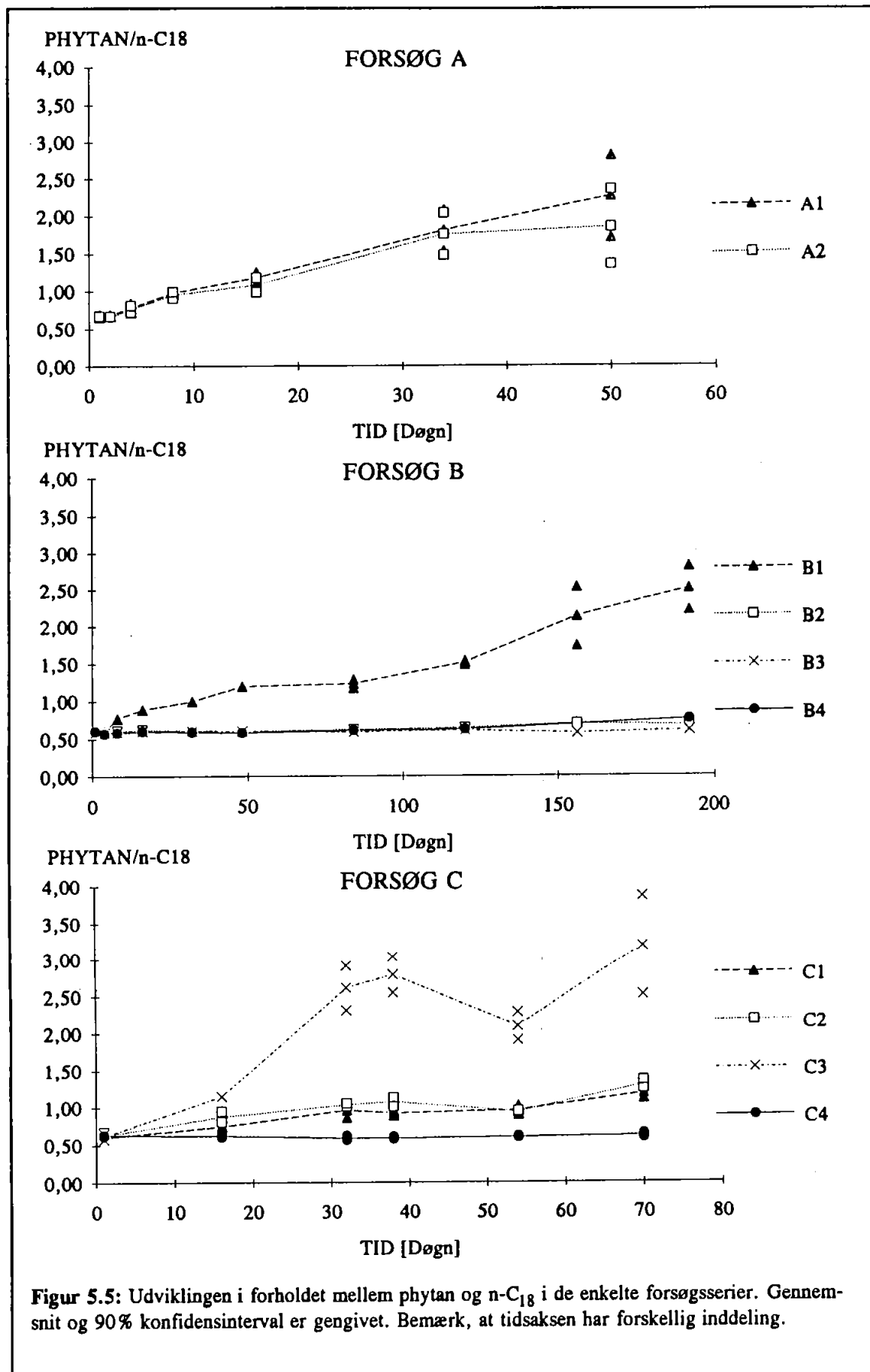
5.5.3 Forholdet mellem pristan og n-C₁₇, samt forholdet mellem phytan og n-C₁₈

Udviklingen i forholdet mellem pristan og n-C₁₇ er gengivet i figur 5.4 for de enkelte forsøgsserier. I figur 5.5 er gengivet forholdet mellem phytan og n-C₁₈ for de enkelte forsøgsserier. I forsøgsserierne A1 og A2 ses en parallel udvikling i forholdet mellem pristan og n-C₁₇, samt i forholdet mellem phytan og n-C₁₈. Forholdet mellem pristan og n-C₁₇ stiger fra 0,54 til henholdsvis 1,80 og 1,45, mens forholdet mellem phytan og n-C₁₈ stiger fra 0,68 og 0,66 til henholdsvis 2,27 og 1,85. Her igennem forløbet stiger spredningen på bestemmelsen af disse forhold. Der er ikke nogen signifikant forskel i udviklingen i de to forhold i de to forsøgsserier.

I forsøg B ses, at det kun er i forsøgsserie B1 (Ilt, N og P), at der sker en ændring i de to forhold i forsøgsperioden, forholdet mellem pristan og n-C₁₇ stiger fra 0,51 til 2,48 efter 192 dage, og forholdet mellem phytan og n-C₁₈ stiger fra 0,59 til 2,15. I de tre øvrige forsøgsserier er de to forhold gennem forsøget mellem 0,49 og 0,64 for forholdet mellem pristan og n-C₁₇ og mellem 0,57 og 0,75 for forholdet mellem phytan og n-C₁₈. I kontrolserien, dag 156, er forholdene dog henholdsvis 1,03 og 1,30. Der er ikke umiddelbart nogen forklaring på denne afvigelse.

I forsøg C ses en parallel udvikling i de to forhold i forsøgsserie C1 (Ilt, N og P) og C2 (Ilt, N, P og pH). Forholdet mellem pristan og n-C₁₇ stiger fra henholdsvis 0,50 til 1,02 og 1,07





og forholdet mellem phytan og $n\text{-C}_{18}$ stiger fra 0,60 og 0,63 til 1,19 og 1,31. Forskellen mellem de to forsøgsserier ligger inden for usikkerheden. I forsøgsserie C3 (Ilt, N, P, pH og mikro) stiger de to forhold væsentligt mere, henholdsvis fra 0,52 til 2,17 og fra 0,62 til 3,19. I kontrolserien er forholdet mellem pristan og $n\text{-C}_{17}$ konstant 0,51, mens forholdet mellem phytan og $n\text{-C}_{18}$ er mellem 0,57 og 0,63.

5.5.4 Fordampning af kulbrinter

I forsøg A og B er der målt den mængde kulbrinter, som fjernes fra jorden med den luft, der blæses gennem søjlerne.

I forsøg A er afstrippingen af kulbrinter målt i perioderne dag; 0-1, dag; 0-34 og dag; 0-50. På de søjler, der er nedtaget på sluttidspunkterne, er afkastluften blevet sendt gennem et kulrør. Mængden af kulbrinter, der er opsamlet på kulrørene er angivet i tabel 5.4. Fra de to søjler, som er nedtaget dag 1, er mængden af kulbrinter på kulrørene under detektionsgrænsen på 0,1 mg/rør. Efter 34 og 50 dage er der i gennemsnit fjernet 4,6 mg/søjle. Den mængde, der er fjernet med afkastluften, er under 1% af den samlede mængde dieselolie i jorden.

I forsøg B er indholdet af kulbrinter i afkastluften målt i 5 perioder i løbet af forsøgsperioden. Af tabel 5.4 fremgår inden for hvilke tidsintervaller kulbrinterne i afkastluften er opsamlet på kulrør og mængden af kulbrinter pr. rør. Det akkumulerede afkast i de 4 forsøgsserier gennem hele forsøgsperioden er estimeret til at være mellem 0,5 og 1,7% af den mængde dieselolie, der har været i udgangsmaterialet. Det er kulbrinter, der svarer til alkaner med 9-14 kulstofatomer, der er registeret i afkastluften.

Tabel 5.4: Mængden af kulbrinter opsamlet fra afkastluften i forsøg A og B. Mængderne er angivet som mg kulbrinter pr. rør. Exponeringstiden for hver opsamling er tillige angivet.

FORSØG A					
Opsamlingsperioder [Dage]	0-1	0-34	0-50		
A1: Ilt, N og P	-	6,5	4,1		
A2: Ilt, N og P	-	4,9	3,9		
FORSØG B					
Opsamlingsperioder [Dage]	0-4	0-16	38-48	110-120	182-192
B1: Ilt, N og P	-	6,6	0,3	0,3	-
B2: Ilt og N	-	2,8	0,1	0,4	-
B3: Ilt	-	-	-	1,9	-
B4: Kontrol	-	0,1	0,48	0,4	-

- : Under detektionsgrænsen på 0,1 mg/rør

5.5.5 Udvaskning af dieselolie og TOC.

Inden jorden er udtaget af de søjler, som er nedtaget dag 16, 84 og 192 i forsøg B og dag 32 og 70 i forsøg C, er der infiltreret 100 ml vand. Indhold af dieselolie og total organisk kulstof (TOC) i dette drænvand, samt i drænvandet fra tilsætningen af gødning dag 1. er målt og resultaterne fremgår af tabel 5.5 og 5.6.

Koncentrationen af dieselolie i drænvandet udviser betydelige variation, der er således registreret koncentrationer fra 3 til 400 mg/l. Den højeste koncentration er målt i drænvandet fra gødningstilsætningen i forsøg A dag 1. I forsøg B er den gennemsnitlige koncentration af dieselolie 34 mg/l (90% konfidensinterval: 28-41 mg/l). I tabel 5.5 er gennemsnitskoncentrationen for hver forsøgsserie gengivet. Der er ingen registrerbar forskel i koncentrationen af dieselolie i drænvandet fra de enkelte forsøgsserier eller udvaskningstidspunkter. I forsøg C er den gennemsnitlige koncentration af dieselolie i drænvandet 89 mg/l (90% konfidensinterval: 58-120 mg/l). Der er ikke nogen signifikant forskel i koncentrationen fra de enkelte forsøgsserier. Koncentrationen af dieselolie i drænvandet fra dag 1 er 9 mg/l i gennemsnit for de 4 forsøgsserier, hvilket er væsentligt lavere end koncentrationen i drænvandet fra de øvrige 3 udvaskningstidspunkter, hvor gennemsnittet er 73 mg/l.

Koncentrationen af TOC i drænvandet udviser også en væsentlig variation, fra 27 til 540 mg/l. Variationen er mere systematisk end for koncentrationen af dieselolie. I drænvandet fra gødningstilsætningen dag 1 er der registreret den samme koncentration af TOC i forsøg B og C. Koncentrationen af TOC er mellem 230 og 280 mg/l, med et fælles gennemsnit på 260 mg/l. I forsøg B ses et forhøjet indhold af TOC i drænvandet fra forsøgsserie B1 (Ilt, N og P), fra udvaskningen dag 16, 84 og 192. Den gennemsnitlige koncentration ved disse 3 udvaskninger er 380 mg/l, mens det tilsvarende gennemsnit for de 3 øvrige forsøgsserier i forsøg B er mellem 75 og 110 mg/l. I forsøg C er der ikke den samme tydelige forskel mellem koncentrationen af TOC fra de forskellige forsøgsserier. Ved udvaskningen dag 32 og 70 er der en lavere koncentration fra forsøgsserie C4, hvor gennemsnittet af disse to målinger er 55 mg/l. For forsøgsserie C1 og C2 er gennemsnittet h.h.v. 130 og 120 mg/l, mens det for forsøgsserie C3 er 210 mg/l. Variationerne i TOC-koncentrationen i drænvandet i forsøgsserie C1, C2 og C3 er så store, at det ikke er meningsfyldt at vurdere, om den registrerede forskel skulle være signifikant.

I forsøg B udgør indholdet af dieselolie i drænvandet fra udvaskningen dag 1 14% af den målte koncentration af TOC. I drænvandet fra de øvrige udtagningstidspunkter i forsøgsserie B1, B2 og B3 udgør dieselolien mellem 4 og 33 % af det registrerede TOC. I drænvandet fra forsøg B4 udgør dieselolien derimod mellem 98 og 150% af den målte TOC. I forsøg C udgør dieselolien 3% af TOC'en i drænvandet fra udvaskningen dag 1. I drænvandet fra dag 32 udgør

Tabel 5.5: Koncentrationen af dieselolie [mg/l] i drænvandet.

FORSØG A					
Tid [Dag]	1				
A: Ilt, N og P	400				
FORSØG B					
Tid [Dag]	1	16	84	192	gen(1-192)
B1: Ilt, N og P	36	30	21	72	40
B2: Ilt og N	36	3	11	-	17
B3: Ilt	53	26	17	-	32
B4: Kontrol	55	53	140	-	62
FORSØG C					
Tid [Dag]	1	32	38	70	Gen(1-192)
C1: Ilt, N og P	8	66	79	160	78
C2: Ilt, N, P og pH	9	90	120	45	66
C3: Ilt, N, P, pH og mikro	9	55	21	34	106
C4: Kontrol	9	30	200	180	105

Tabel 5.6: Koncentrationen af total organisk kulstof (TOC) [mg/l] i drænvandet

FORSØG B					
Tid [Dag]	1	16	84	192	Gen(16-192)
B1: Ilt, N og P	260	180	540	430	383
B2: Ilt og N	260	70	86	16	105
B3: Ilt	270	80	79	65	75
B4: Kontrol	280	54	97	80	77
FORSØG C					
Tid [Dag]	1	32	38	70	Gen(32-70)
C1: Ilt, N og P	250	170		94	132
C2: Ilt, N, P og pH	270	170		78	124
C3: Ilt, N, P, pH og mikro	270	290		120	205
C4: Kontrol	230	83		27	55

∴ Under detektionsgrænsen på 2 mg/l.

dieselolien mellem 19 og 41 % af TOC indholdet. I drænvandet fra udvaskningen dag 70 er der målt en højere koncentration af dieselolie end TOC, hvilket indikerer fejl ved analyserne fra denne dag, eller i de anvendte metoder. Koncentrationen af dieselolie er relativt høj, mens de målte koncentrationer af TOC er relativt lave.

Til at belyse, om det forøgede indhold af TOC i drænvandet, som er registreret i forsøgserie B1 (Ilt, N og P), hvor der er sket nedbrydning af dieselolie, repræsenterer toksiske nedbrydningsprodukter, er der i forsøg C udført Mikrotoxtest på drænvandet. I tabel 5.7 er resultaterne gengivet. Analysemetoden og resultaterne findes i bilag 5. Drænvandet fra dag 1 har identisk indhold af dieselolie og TOC, hvorfor det må forventes, at responset ved Mikrotoxtesten skulle være den samme. Den koncentration af drænvand, der giver en 20 %

Tabel 5.7: Koncentrationen af drænvandet fra forsøg C, som giver en 20% hæmming (EC_{20}) ved Mikrotox-testning. I parentes er 95% konfidensintervallet angivet.

Tid [Dag]	1	32	38	70
	ml prøve/l			
C1: Ilt, N og P	248* (238-258)	145 (125-164)		179 (167-192)
C2: Ilt, N, P og pH	169 (116-221)	226 (208-242)		196 (181-210)
C3: Ilt, N, P, pH og mikro	250-500*	129 (119-138)		116 (102-129)
C4: Kontrol	100* (80-118)	294 (257-324)		348 (318-374)

* : Disse prøver er usikkert identificeret, se bilage 6.

hæmning, varierer mellem 100 og 500 ml drænvand pr.l. for drænvandet fra dag 1.

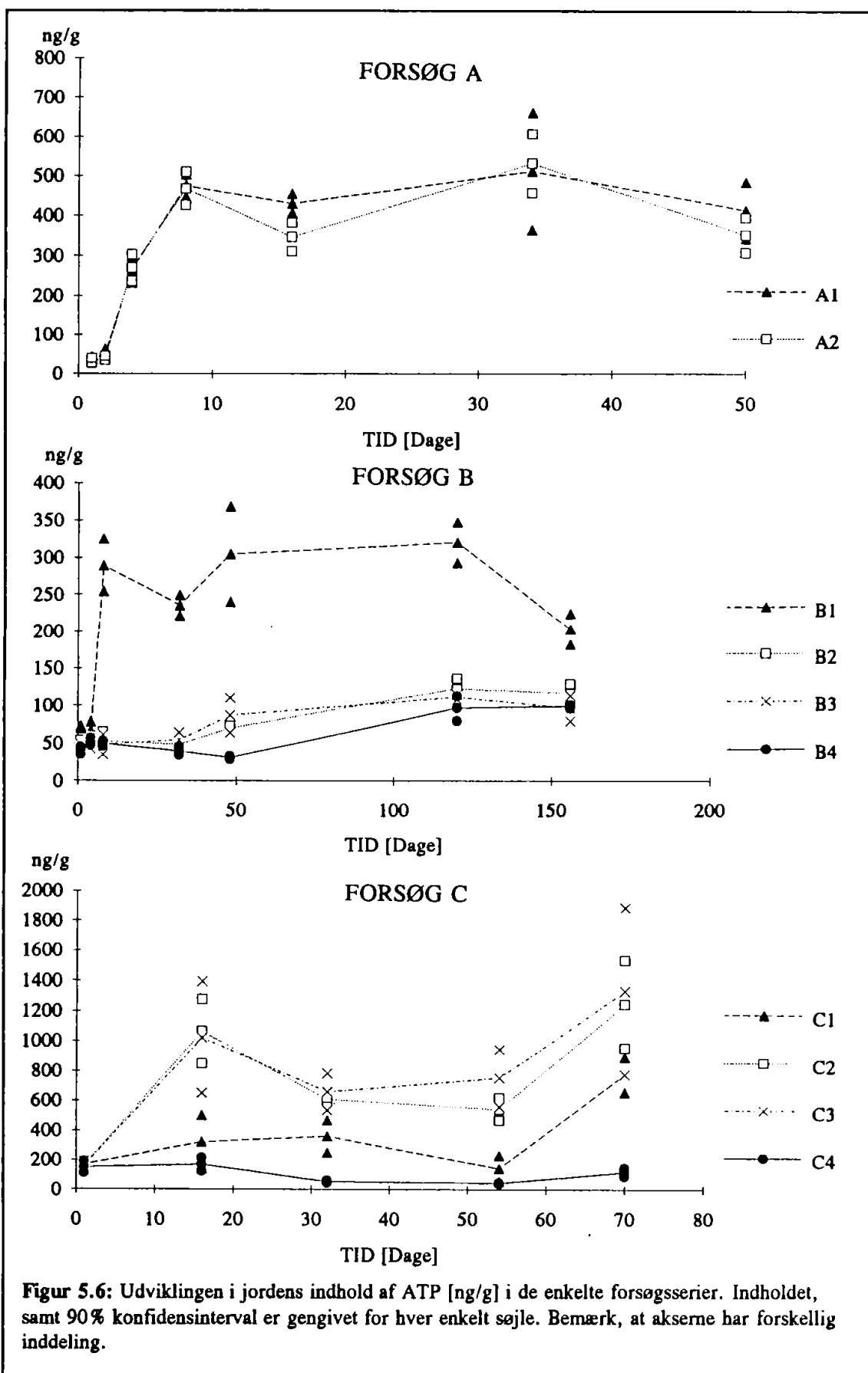
Koncentrationen af drænvandet fra dag 32 og 70, der giver en 20% hæmning, ligger for alle 4 forsøgsserier mellem 116 og 348 ml prøve/l. Det vil sige inden for det interval der er fundet for drænvandet fra dag 1.

5.6 JORDENS INDHOLD AF ATP

Som et relativt mål for udviklingen i den aktive biomasse i jorden er indholdet af ATP målt. På figur 5.6 er udviklingen i jordens ATP-indhold i de 3 forsøg afbildet. Der er udtaget én prøve pr. søjle. For hver prøve er der udført en 4-dobbelt bestemmelse af ATP-indholdet. Ud fra spredningen på disse enkeltbestemmelser er der beregnet en analyseusikkerhed. Analyseusikkerheden er mindre end 15%, undtagen for prøverne fra forsøgsserie C1 og C2. I C1 er den mellem 9 og 60% og i forsøgsserie C3 mellem 12 og 26 %.

I forsøg A er indholdet af ATP i jorden fra de søjler, der er nedtaget dag 1 og 2, relativt identisk. Gennemsnittet for dag 1 og 2 i de to forsøgsserier er h.h.v. 44 og 37 ng/g, se tabel 5.8. Fra dag 2 til dag 8 stiger indholdet med en faktor 10, til 470 ng/g, og det holder sig på dette niveau i resten af forsøgsperioden. Det gennemsnitlige indhold af ATP i søjlerne fra dag 8 til dag 50 er henholdsvis 460 og 430 ng/g i de to forsøgsserier.

I forsøg B er indholdet af ATP i udgangsmaterialet lidt højere i den ene af søjlerne, nemlig i B1 (Ilt, N og P), hvor indholdet dag 1 er 72 ng/g, mens gennemsnittet i de 3 andre prøver er 44 ng/g. Det er kun i forsøgsserie B1 (Ilt, N og P) at der ses en signifikant ændring af jordens indhold af ATP gennem forsøgsperioden. Her stiger indholdet markant efter 8 dage. Det gennemsnitlige indhold af ATP i forsøgsserie B1 (Ilt, N og P) fra dag 8 til dag 156 er 270 ng/g.



Tabel 5.8: Indholdet af ATP i jord [ng/g] i starten af forsøgene samt gennemsnittet i perioden med aktivitet.

FORSØG A		Dag 8-
Periode [Dag]	1-2	8-50
A1: Ilt, N og P	44	460
A2: Ilt, N og P	37	430
FORSØG B		Dag 8-
Periode [Dag]	1	8-156
B1: Ilt, N og P	72	270
B2: Ilt og N	46	59
B3: Ilt	46	71
B4: Kontrol	44	35
FORSØG C		Dag 8-
Periode [Dag]	1	16-70
C1: Ilt, N og P	170	400
C2: Ilt, N, P og pH	160	870
C3: Ilt, N, P, pH og mikro	160	940
C4: Kontrol	150	100

For de søjler, hvor der er infiltreret vand inden nedtagningen er der ikke målt ATP. I de 3 andre forsøgsserier er indholdet af ATP i gennemsnit for hele perioden fra dag 8 til dag 156 mellem 63 og 81 ng/g. I de søjler, som er nedtaget dag 48 til dag 156, er der registreret en stigning i indholdet af ATP i forhold til udgangsmaterialet. Der er dog tale om en parallel stigning i alle 3 forsøgsserier.

I forsøg C er indholdet af ATP i udgangsmaterialet højere end i de to foregående forsøg, nemlig 160 ng/g, mod h.h.v. 35 og 50 ng/g i forsøg A og B. For de søjler, hvor der er infiltreret vand, er der i forsøg C udtaget jord til bestemmelse af ATP, inden vandet er tilsat. Mellem dag 1 og dag 16 stiger indholdet af ATP i de 3 forsøgsserier C1, C2 og C3. Der er stor variation på de målte koncentrationer af ATP i disse tre forsøgsserier mellem dag 16 og 70. I tabel 5.8 er der dog beregnet et fælles gennemsnit for hver serie. I forsøgsserie C2 (Ilt, N, P og pH) og C3 (Ilt, N, P, pH og mikro) ligger indholdet af ATP på et niveau omkring 800-1.000 ng/g, mens indholdet i forsøgsserie C1 (Ilt, N og P) ligger omkring 400 ng/g. Indholdet i forsøgsserie C1 efter dag 16 svarer rimeligt til indholdet i forsøg A og B1, hvor jorden er behandlet på tilsvarende vis. Indholdet i kontrolserien, C4, ligger på et gennemsnit omkring 100 ng/g.

6. DISKUSSION

De foreliggende laboratorieforsøg har haft til formål at undersøge muligheden for at forcere den mikrobielle nedbrydning af dieselolie i en umættet sandjord ved at ilte formationen med atmosfærisk luft.

Der er udtaget jord fra en sandet formation, der var forurenede med dieselolie. Der er anvendt jord fra tre forskellige boringer, med meget varierende indhold af dieselolie (480-7.400 mg/kg våd jord). Det relative indhold af n-alkaner fra C_{13} til C_{26} er i de 3 prøver mellem 12,8 og 15,8%. I den anvendte dieseloliestandard er indholdet af de tilsvarende alkaner 11,8%. Forholdet mellem pristan og n- C_{17} er mellem 0,40 og 0,50 i prøverne fra de tre boringer, mens det i den anvendte dieseloliestandard er 0,62. Ud fra denne sammenligning af olien i jorden i de tre boringer, med dieseloliestandarden, må olien i sandjorden betegnes som relativt frisk, uden tydelige tegn på, at den er biologisk nedbrudt. Dette indikerer, at den mikrobielle aktivitet i den forurenede formation er kraftigt hæmmet.

Ud fra de målte koncentrationer af dieselolie i de søjler, der er nedtaget dag 1 i de tre forsøg, samt i de to kontrolserier, B4 og C4, vurderes det, at homogeniseringen af jorden inden hvert forsøg har været tilfredsstillende. Udgangskoncentrationen i de 3 forsøg er mellem 4.800 og 6.400 mg/kg, hvilket anses for at være repræsentativt for den centrale del af den formation, der påtænkes oprenset.

Forsøgesresultaterne viser, at det er muligt at fremme den mikrobielle omsætning af olien ved iltning, når der både tilsættes nitrat og fosfat. I forsøg B og C ses en reduktion i jordens indhold af dieselolie på op til 50% i de forsøgsserier, hvor der er tilsat nitrat og fosfat, i løbet af en periode på henholdsvis 192 og 70 dage. Reduktionen i jordens indhold af dieselolie i kontrolserier har været omkring 20%. At den forøgede reduktion i jordens indhold af dieselolie er begrundet i en mikrobiel omsætning underbygges af tre forhold. For det første stiger jordens indhold af aktiv biomasse, udtrykt ved indhold af ATP, i de forsøgsserier, hvor jordens olieindhold reduceres. For det andet ses en ændring i oliens sammensætning i de forsøgsserier, hvor der sker en reduktion i jordens olieindhold. Oliens indhold af n-alkaner reduceres og forholdene mellem pristan og n- C_{17} , samt phytan og n- C_{18} , stiger. I kontrolserierne er disse forhold konstante. Disse ændringer forventes alene at være forårsaget af en mikrobiel omsætning. For det tredje har målinger af kulbrinter i afkastluften vist, at der kun fjernes i størrelsesorden 1-2% af jordens olieindhold med afkastluften.

Det er nødvendigt at tilsætte både nitrat og fosfat til jorden for at få fremmet den mikrobielle

nedbrydning af olien. Det underbygges af, at der ikke sker nogen registrerbar reduktion i jordens indhold af dieselolie i de forsøgsserier, hvor jorden iltes og tilsættes nitrat (B2), hvor jorden kun iltes (B3), samt i kontrolserien (B4). I forsøgsserierne B2-B4 ses heller ingen ændring i jordens indhold af ATP eller i sammensætningen af olien. Der sker en parallel reduktion i jordens indhold af dieselolie i disse forsøgsserier i forhold til kontrolserien. Reduktionen er på ca. 20%. Det er ikke muligt at begrunde denne reduktion. I forsøg C ses en tilsvarende reduktion i indholdet af dieselolie i kontrolserien.

I de forsøgsserier, hvor jorden er iltet, er der blæst 200 ml atmosfærisk luft gennem hver søjle pr. time. Det svarer til, at der tilføres 2.300 mg ilt pr. kg jord pr. døgn. Til fuldstændigt at oxidere 1 g olie skal der bruges ca. 3 g ilt. I løbet af 3 døgn vil der, med den anvendte forsøgssopstilling, være tilført tilstrækkeligt ilt til at oxidere al olien i jorden, når koncentrationen i udgangsmaterialet til forsøgene er 7.000 mg/kg. Ud fra denne overslagsberegning vurderes det, at beluftningen af jorden har været tilstrækkelig til at opretholde aerobe forhold i jorden. I forsøg A og B er vandmætningen mellem 65 og 80%, hvilket skulle muliggøre en iltning af jorden. I forsøg C er vandmætningen mellem 75 og 100%. I forsøgsserier C1, hvor vandmætningen er beregnet til 100%, dvs. de to søjler der er nedtaget dag 38 og dag 54, er der registreret en nedbrydning af dieselolien, hvilket indikerer, at den høje vandmætning ikke har forhindret iltning af jorden.

Indholdet af nitrat i jorden er målt i de enkelte forsøgsserier. I udgangsmaterialet til forsøgene er indholdet af nitrat mindre end 1 mg/kg. Ved tilsætning af gødningsvand med 1.250 mg N/l, er der i de tre forsøg opnået et C:N forhold på mellem 11:1 og 30:1. Inden for hver forsøgsserie har dette forhold været rimeligt konstant. I de forsøgsserier, hvor der ikke er tilsat nitrat, er der beregnet et C:N større end 2.000. Hvis olien fuldstændigt skal omdannes til biomasse vil det kræve et forhold mellem kulstof og kvælstof på 10:1 beregnet ud fra sammensætningen af biomassen. I litteraturen er der set nedbrydning af olie ved tilsætning af væsentlig mindre mængder kvælstof i forhold til kulstof, f. eks. ved C:N forhold på 60:1 (Dibble and Bartha, 1979a). Med det her anvendte forsøgskoncept er der opnået et C:N forhold i jorden, der anses for at være tæt på det optimale. Det forventes ikke, at nedbrydningen af olien kan optimeres væsentligt ved en øget dosering af kvælstof.

Jordens indhold af fosfat er ligeledes målt. Indholdet af fosfat i jorden er bestemt ved udrystning med 0,2 M H_2SO_4 . Indholdet af fosfat i udgangsmaterialet er bestemt til 200 mg P/kg. Med et indhold af dieselolie i jorden på mellem 4.800 og 6.400 mg/kg giver dette et C:P forhold på mellem 40:1 og 47:1. Hvis olien fuldstændigt skal omsættes til biomasse, kræver det et C:P forhold på 100:1. Ved tilsætning af fosfat, så der er opnået et C:P forhold på 800:1, er der i en undersøgelse opnået en acceptabel nedbrydning af olie (Dibble and Bartha, 1979a). Det naturlige indhold af fosfat i den anvendte sandjord skulle derfor være tilstrækkelig til at mikroorganismene kan omsætte olien. Der er dog ingen registrerbar nedbrydning af olien

i forsøgsserie B2, hvor jorden iltes og der er tilsat nitrat, mens der i de forsøgsserier, hvor der tillige tilsættes fosfat ses nedbrydning. Dette indikerer, at jordens indhold af fosfat ikke er tilgængeligt for mikroorganismene.

Ved tilsætning af 100 ml gødningsvand pr. søjle med en fosfatkoncentration på 400 mg P/l, er der opnået et C:P forhold på mellem 30:1 i forsøg B og 23:1 i forsøg C, beregnet ud fra jordens indhold af fosfat. For de søjler, hvor der er infiltreret 100 ml vand inden nedtagningen, er den udvaskede mængde af fosfat beregnet, herudfra et C:P forhold beregnet. C:P forholdet i de søjler, hvor der er tilsat fosfat med gødningsvandet, kan på denne måde beregnes til, mellem 130:1 og 200:1, mens det for de søjler, hvor der ikke er tilsat fosfat, er større end 30.000:1. Forsøgene viser, at indholdet af tilgængeligt fosfat for mikroorganismene i den anvendte sandjord, bedst bestemmes ved ekstraktion med vand frem for ekstraktion med 0,2 N H₂SO₄. Bestemmelsen af C:P forholdene ud fra den udvaskelige mængde fosfat bør kun opfattes som et relativt forhold, idet de gennemførte forsøg ikke giver grundlag for at vurdere om al den udvaskelige fosfat er fjernet med de 100 ml vand, der er infiltreret inden nedtagning af søjlerne

Med en koncentration af dieselolie på omkring 5.000 mg/kg vurderes det, at det vil være tilstrækkeligt at tilsætte nitrat og fosfat til jorden, ved indledningen af et oprensningsforløb, idet det mikrobielle forbrug af næringssalte er relativt begrænset. I de gennemførte forsøg, hvor der kun er tilsat næringssalte ved begyndelsen, er der ved forsøgenes ophør stadig et acceptabelt forhold mellem kulstof og henholdsvis nitrat og fosfat.

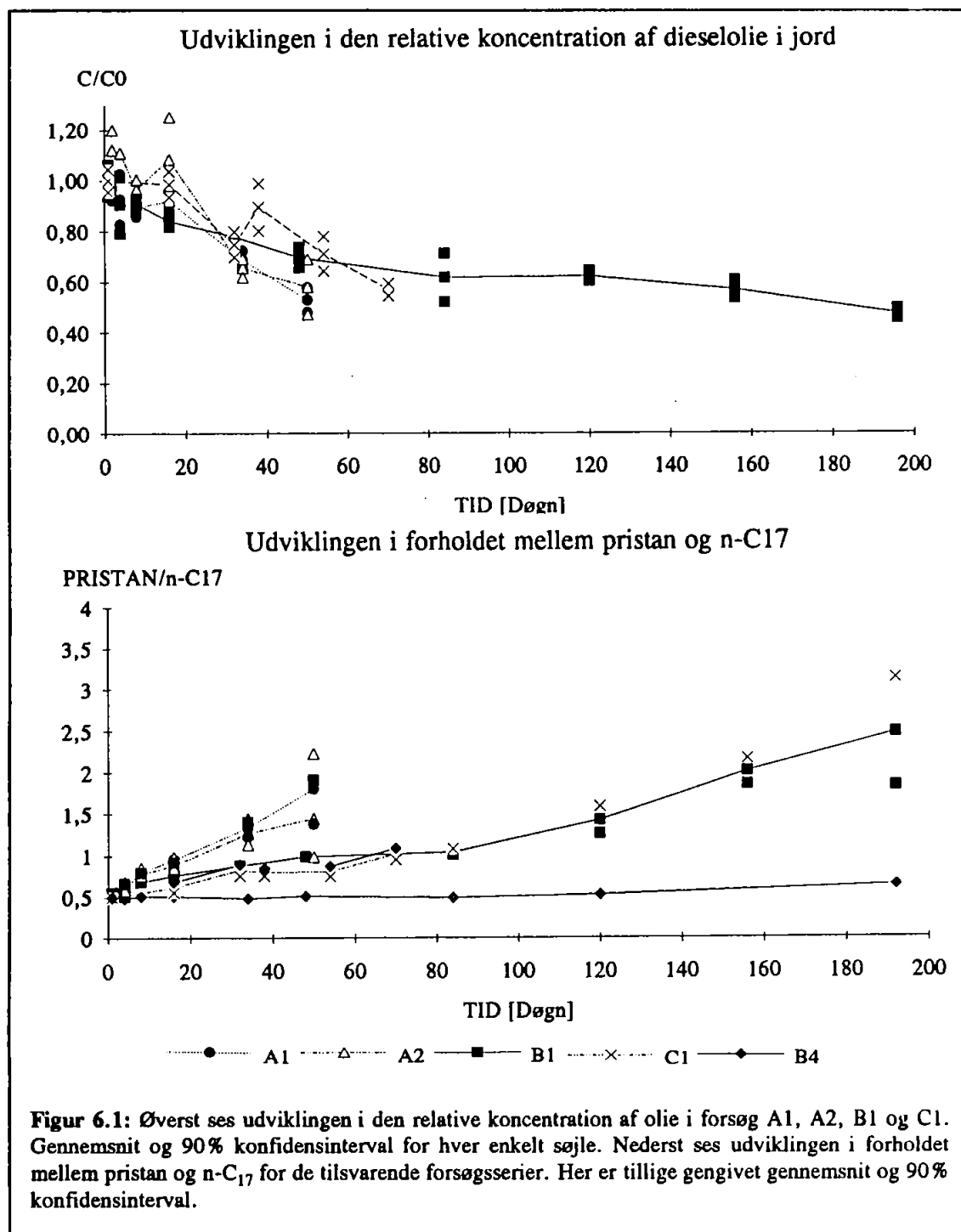
Justering af gødningsvandets pH til 7, ved anvendelse af bl.a. fosfatbuffer har ikke haft nogen registrerbar effekt på jordens pH i forsøg C. Ved afslutningen af forsøg C er pH i jorden steget til 8,5 og 8,9 i de to forsøgsserier C1 og C2, hvor gødningsvandets pH er justeret. I kontrolserien, hvor der er tilsat destilleret vand steg jordens pH til 8,5 og mens jordens pH steg til 9,0 i forsøgsserie C1, hvor gødningsvandets pH var 8,2. Jordens pH inden tilsætning af gødningsvand var 8,1. Reduktionen af jordens indhold af olie forløber parallelt i forsøgsserierne C1 og C2, hvor den eneste forskel i behandlingen af jorden er gødningsvandets pH. Ændringen i oliens sammensætning er identisk i de to forsøgsserier. Derimod ses, at indholdet af ATP i jorden stiger mere i forsøg C2 end i forsøg C1. I perioden fra dag 16 til dag 70 er det gennemsnitlige indhold af ATP i de to forsøgsserier henholdsvis 870 og 410 ng/g. Dette indikerer, at stigningen i jordens indhold af ATP ikke nødvendigvis er proportional med omsætning af dieselolie.

Tilsætning af mikronæringssalte til gødningsvandet i forsøgsserie C1 vurderes at fremme den mikrobielle omsætning af olien i jorden, men effekten er dog beskedent. Ud fra reduktionen i jordens indhold af dieselolie er det ikke muligt at se nogen signifikant effekt af at tilsætte mikronæringssalte, mens der ud fra ændringen i oliens sammensætning ses en markant effekt

i forhold til forsøgsserierne C2 og C3, hvor der er tilsat nitrat og fosfat, men ikke mikronæringsalte. Forholdet mellem pristan og $n\text{-C}_{17}$ stiger i forsøgsserie C3 til 2,2, mens det i de to øvrige forsøgsserier stiger henholdsvis til 1,2 og 1,3. En tilsvarende forskel ses i udviklingen i forholdet mellem phytan og $n\text{-C}_{18}$. I forsøgsserie C3 ses, at oliens indhold af n -alkaner reduceres fra 12,9% af de identificerede kulbrinter ved forsøgets begyndelse til 3% efter 32 dages forløb. Mellem dag 32 og dag 70 reduceres jordens olieindhold fra 3.000 til 1.700 mg/kg, uden at der yderligere sker en reduktion i n -alkanernes andel af olien. Bestemmelsen af jordens indhold af dieselolie for dag 70, er behæftet med en relativ stor spredning, en tilsvarende forøget usikkerhed ses ikke på bestemmelsen af den relative andel af n -alkaner. Tilsætning af mikronæringsalte, giver ikke anledning til en yderligere stigning i jordens indhold af ATP, vurderet ud fra det gennemsnitlige ATP indhold i forsøgsserie C2 og C3 i periode mellem dag 16 og dag 70, hvor gennemsnittet i de to forsøgsserier er henholdsvis 870 og 950 ng/g. I litteraturen er der ikke fundet nogen forøget effekt på nedbrydningen af olie i jord ved tilsætning af mikronæringsstoffer (Dibble and Bartha, 1979a og Pettersen et al., 1989) ud fra henholdsvis produktionen af CO_2 og reduktion af totalconcentrationen af olie i jorden. Resultaterne fra dette forsøg stemmer overens med de i litteraturen refererede observationer, idet effekten af mikronæringsstoffer er så begrænset, at den alene ses som en ændringen i oliens sammensætning. Variationen i jordens indhold af dieselolie er for stor til at denne begrænsede effekt ses tydeligt.

I alle 3 forsøg ses en kort lagfase i den mikrobielle aktivitet på 2 til 8 dage. Ændringen i den mikrobielle aktivitet som følge af de ændrede vækstbetingelser ses tydeligt på jordens indhold af ATP. Efter 2 til 8 dage stiger indholdet af ATP fra en udgangskoncentration på mellem 30 og 160 ng/g til mellem 270 og 950 ng/g, alt efter tilsætningen af næringsalte. Det er samtidigt muligt at registrere en ændring i oliens sammensætning, udtrykt ved det relative indhold af n -alkaner. Efter 16 dages forløb ses en tydelig effekt på forholdet mellem pristan og $n\text{-C}_{17}$, samt phytan og $n\text{-C}_{18}$. Disse resultater indikerer, at den mikroflora, som forekommer i den anvendte jord, som forventet (Atlas, 1981), er adapteret til at nedbryde dieselolie, og at det er deres vækstbetingelser, der er styrende for nedbrydningen af olien.

Der har været en vis variation mellem nedbrydningsforløbene i de tre forsøg, vurderet ud fra de forsøgsserier, hvor jorden er behandlet identisk, A1, A2, B1 og C1. I disse forsøgsserier er jorden iltet, og der er tilsat både nitrat og fosfat. Den nødvendige tid for at få reduceret koncentrationen af olie med 50% varierer fra ca. 50 dage i forsøg A til omkring 192 dage i forsøg B1. I forsøg C1 er olieindholdet reduceret med 45 % efter 70 dage. På figur 6.1 er afbildet udviklingen i den relative koncentration af dieselolie i jorden og udviklingen i forholdet mellem pristan og $n\text{-C}_{17}$ for disse 4 forsøgsserier. Det ses af figuren, at den mikrobielle omsætning i forsøg A forløber hurtigere end i forsøgsserierne B1 og C1, hvor den forløber relativt parallelt. Det er ikke muligt at forklare forskellen i nedbrydningshastigheden mellem disse 3 identiske forsøgsserier. Sammensætningen af olien har ikke ændret sig, som følge af



opbevaringen i tiden mellem forsøg A og C. Indholdet af mikrobiel aktivitet i jorden, målt som ATP, har heller ikke ændret sig væsentligt i den jord, der er anvendt til de tre forsøg.

En egentlig modellering af nedbrydningsforløbet er ikke muligt inden for rammerne af dette projekt. Beregning af en nedbrydningshastighed for dieselolien kompliceres af, at olien ændrer

sammensætning hen gennem nedbrydningsforløbet. N-alkanerne, der er den fraktion af kulbrinter i olien, der forventes lettest at blive mikrobielt nedbrudt, reduceres da også fra 13-15% i udgangsmaterialet til 2-3% ved afslutningen af de tre forsøg. I og med at den totale reduktion af kulbrinter ligger omkring 45-50%, er der samtidig sket en væsentlig reduktion af de øvrige fraktioner i olien. Ved en visuel sammenligning af chromatogrammerne fra dag 1 og dag 192 i forsøg B1 ses, at alle toppene reduceres. Dette tages som udtryk, for at alle de fraktioner af kulbrinter, det vil være muligt at identificere med den anvendte ekstraktionsmetode, bliver nedbrudt i de gennemførte forsøg.

Nedbrydningshastigheden af olie under forskellige forhold er sammenlignet af Bosseret og Bartha (1984). Sammenligning forudsætter at nedbrydningen forløber efter en 0.ordens kinetik. Antages det, at nedbrydningen forløber på denne måde i de gennemførte forsøg, dvs. vis der nedbrydes den samme mængde olie pr. kg jord pr. dag i hele forsøgsperioden, fåes en nedbrydningshastighed på mellem 0,014 og 0,061 g/(kg·døgn), når jorden iltes og der er tilsat både nitrat og fosfat. Disse værdier ligger i den lave ende af det interval, Bosseret og Bartha (1984) fandt for nedbrydningshastigheder. De refererede værdier ligger mellem 0,02 og 0,4 g/(kg·døgn), de laveste omsætningsrater forekom i forsøg, der var udført under kølige klimaer og i sur jord. Idet de her gennemførte forsøg er udført ved 10°C, er der en rimelig overensstemmelse med de bestemte nedbrydningshastigheder og de i litteraturen angivne.

Inden for en forsøgsperiode på op til 192 dage er koncentrationen af olie i jorden maksimalt reduceret til ca. 50 % af udgangskoncentrationen. Restkoncentrationen i jorden har været mellem 2.500 og 3.600 mg/kg i de tre forsøg. N-alkanerne udgjorde mellem 12 og 15% ved forsøgenes begyndelse. I og med at der er fjernet op til 50% af olie, må der også være sket en nedbrydning af de mere svært nedbrydelige forbindelser. Om det er muligt at få nedbrudt de sidste 50% og i så fald hvor lang tid det vil tage, vides ikke ud fra de gennemførte forsøg.

Indholdet af dieselolie og TOC i drænvandet fra forsøg B viser, at den udvaskelige mængde af dieselolie er konstant mellem de enkelte forsøgsserier og hen gennem forsøgsperioden. Den gennemsnitlige koncentration der er målt i drænvandet er 34 mg/l. Dette er højere end opløseligheden af dieselolie i destilleret vand, der forventes at ligge mellem 2 og 20 mg/l (Arvin, 1985). Indholdet af TOC ændrer sig hen gennem forsøgsperioden. I den forsøgsserie, hvor der sker en mikrobiel nedbrydning af olien, sker der en stigning i den udvaskelige mængde TOC fra 260 mg/l til mellem mellem 180 og 540 mg/l. I de tre øvrige forsøgsserier reduceres den mængde TOC, der udvaskes, fra 260 mg/l til tiden dag 1 til i gennemsnit 84 mg/l for udvaskningen dag 16 til dag 192.

I forsøg C er den gennemsnitlige koncentration af dieselolie i drænvandet 89 mg/l, der er dog betydelige variationer mellem de enkelte målinger, idet der er målt mellem 9 og 200 mg/l. Der ses ingen systematik i variationen, udover at der i drænvandet fra gødningstilsætningen dag 1,

er målt de laveste koncentrationer. De målte koncentrationer af TOC i drænvandet udviser ligeledes i dette forsøg væsentlige variationer. I drænvandet fra dag 70 er TOC-indholdet lavere end indholdet af dieselolie. Om der er tale om fejl ved de pågældende målinger, eller det er den valgte prøveforberedelse til de to analysemetoder, der er utilstrækkelig, er det ikke muligt at afgøre. Med de få målinger af udvaskelig dieselolie og TOC i forsøg C og den store variation, er det begrænset, hvad der kan konkluderes ud fra tallene. Målingen antyder dog, at den mikrobielle nedbrydning af dieselolie giver anledning til et forøget indhold af TOC i drænvandet. En undersøgelse af udvaskeligt TOC fra jord, hvor der foregik mikrobiel nedbrydning af olie, viste en tilsvarende forøget udvaskning af TOC som følge af den mikrobielle aktivitet (Dibble and Bartha, 1979b).

Der er registreret høje koncentrationer af dieselolie i drænvandet i alle forsøgsserierne i forsøg C. Disse høje koncentrationer kan være begrundet med, at der sker udvaskning af fint partikulært material, hvorpå der er adsorberet olie, samt fri olie. Det kan ikke udelukkes, at fraktioner af ikke opløst olie er medtaget i bestemmelsen af dieselolie i vandet. Herved er den udvaskelige fraktion blevet overestimeret, idet infiltrationen af ca. 3 porevoluminer på et døgn, må betegnes som en meget hård behandling, i forhold til den, jorden vil blive udsat for ved en egentlig in-situ oprensning.

Den gennemførte Mikrotoxtest af drænvandet fra de 4 forsøgsserier i forsøg C giver ikke grundlag for at antage, at der dannes toksiske nedbrydningsprodukter som følge af den mikrobielle omsætning af dieselolie. Drænvandet udtaget hen gennem forsøgsperioden giver det samme respons i alle forsøgsserie. Der er dog en væsentlig variation mellem de enkelte målinger. Mikrotoxtestning af jord fra lysimetre, hvor der foregik en nedbrydning af dieselolie, viste at den hæmmende effekt blev reduceret i løbet af nedbrydningsforløbet (Wang and Bartha, 1990).

7. KONKLUSION

Laboratorieforsøg har vist, at det er muligt at fremme den mikrobielle nedbrydning af dieselolie, i sandjord ved en optimering af mikroorganismernes vækstbetingelser. Tilsætning af både nitrat og fosfat er en nødvendig forudsætning for at iltningen af jorden med atmosfærisk luft fremmer den mikrobielle omsætning af olien. Iltning af jorden uden tilsætning af næringssalte har ingen effekt på den mikrobielle aktivitet i jorden. Tilsætning af mikronærings-salte vil antagelig medføre en beskedent stigning i nedbrydningshastigheden. Koncentrationen af dieselolie i forsøgsjorden er mellem 4.800 og 6.400 mg/kg. Der er ikke tegn på at disse koncentrationer af olie hæmmede den mikrobielle aktivitet. Koncentrationen af olie er blevet reduceret til ca. 50% af udgangskoncentrationen inden for en periode af 50 til 192 dage. N-alkanernes andel af olien er relativt hurtigt blevet reduceret. Der er sket en reduktion af alle de identificerede toppe på chromatogrammerne som følge af nedbrydningen.

Ændringen i oliensammensætning, henholdsvis andelen af n-alkaner og forholdene mellem pristan og n-C₁₇ og forholdet mellem phytan og n-C₁₈ vurderes at være velegnede parametre til at følge det indledende forløb af den mikrobielle nedbrydning af dieselolie.

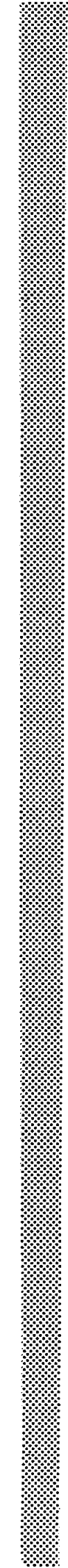
LITTERATURLISTE:

- Atlas, R.M., (1981): Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective. Microbiological Reviews, 45, (1), 180-209.
- Bossert, I. and Bartha, R., (1984): The Fate of Petroleum in Soil Ecosystems. (ed:) Atlas, R.M., Petroleum Microbiology. Collier Macmillan Publishers, London, 1984. pp.437-473.
- Christensen, L.B., Arvin, E. and Jensen, B., (1987b): Olieprodukters opløselighed i grundvand. Rapport til Miljøstyrelsen, Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, DTH, 1987.
- COWIconsult (1990): Hovedgaden 482, Hedehusene. Supplerende forrningsundersøgelse, samt afværgelse af jordforurening. 1990.
- Dibble, J.T. and Bartha, R., (1979a): Effect of Environmental Parameters on the Biodegradation of Oil Sludge. Applied and Environmental Microbiology, 37, (4), 729-739.
- Dibble, J.T. and Bartha, R., (1979b): Leaching Aspects of Oil Sludge Biodegradation in Soil. Soil Science, 127, (6), 365-370.
- Eastcott, L., Shiu, W.Y. and Mackay, D., (1989): Modeling Petroleum Products in Soils. (ed:) Kostecki, P.T. and Calabrese, E.J., Petroleum Contaminated Soils, Volume I. Lewis Publishers, 1989. pp. 63-80.
- Ellis, B., Balba, M.T. and Theile, P., (1990): Bioremediation of Oil Contaminated Land. Environmental Technology, 11, 443-455.
- Halmö, G., (1985): Enhanced Biodegradation of Oil. Oil Spill Conference, 1985. 531-537.
- Jensen, S.K., Nielsen, M., Riber, H. and Skaarup, J., (1987): Nedbrydelighed af miljøfremmede organiske stoffer. Udredningsrapport U1, Lossepladsprojektet, 1987.
- Lund, C.(1990): Biological In-Situ Remedation of Contaminated Soil Pollued by Hyrdocarbons. ATV Møde: In-Situ and On_Site Remediation of Contaminated Soil and Groundwater. 4. April 1990.

- McGill, W.B., Rowell, M.J. and Westlake, D.W.S., *Biochemistry, Ecology and Microbiology of Petroleum Components in Soil.* (ed:) Paul, E.A. and Ladd, J.N., Soil Biochemistry. Marcel Dekker, New York and Basel, 1981 pp. 229-296.
- Morgan, P. and Watkinson, R.J., (1990): Assessment of the Potential for In Situ Biotreatment of Hydrocarbon-Contaminated Soils. Wat. Sci. Tech., 22, (6), 63-68.
- Oudot, J., Ambles, A., Bourgeois, S., Gatellier, C. and Sebyera, N. (1989): Hydrocarbon Infiltration and Biodegradation in a Landfarming Experiment. Environ. Pollut., 59, 17-40.
- Payne, J.R. and Floyd, M.S., (1990): Petroleum and Chlorinated Hydrocarbon Analysis in Support of In Vitro Studies of Natural Anaerobic and Aerobic Microbial Degradation of Xenobiotics in Contaminated Groundwater and Soil. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 39, (1), 101-120.
- Pettersen, B., Jensen, L.H., Lyngsø, B. and Hansen, S., (1989): Om kompost og olieforurenet jord. Vand og Miljø, (7), 299-304.
- Sims, J.L., Sims, R.C. and Matthews, J.E., (1990): Approach to Bioremediation of Contaminated Soil. Hazardous Waste & Hazardous Materials, 7, (2), 117-149.
- Singer, M.E. and Finnerty, W.R., *Microbial Metabolism of Straight-Chain and Branched Alkanes.* (ed:) Paul, E.A. and Ladd, J.N., Soil Biochemistry. Marcel Dekker, New York and Basel, 1981. pp. 229-296.
- Staps, J.J.M., (1988): Developments in in situ bioremediation of contaminated soil and groundwater in the Netherlands. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, (80), 397-389.
- Wang, X. and Bartha, R., (1990): Effects of Bioremediation on Residues Activity and Toxicity in Soil Contaminated by Fuel Spills. Soil Biol. Biochem., 22, (4), 501-505.

BILAG 1:

BOREPROFILER FRA BORING B15, B16, B17 OG B18.



COWIconsult		Rådgivende Ingeniører AS		Borefirma: cowi		Metode: Tør-boring		Sagsnavn: Shell. Hedehusene		Borings nr.: 15		
Terraenkote: m.o.h.		Pejlerør: m.o.t.		Kote:		Foringsrør: Ja: <input checked="" type="checkbox"/> Nej: <input type="checkbox"/>		Sagsnr: 17634		Bore dato: 04.01.90		
Prøve nr.	Dybde	Lag-grænser	Prøvebeskrivelse:	Felt: <input checked="" type="checkbox"/> Lab: <input type="checkbox"/>	Sym-bol	Boreprofil		PID span	Lugtindtryk		Type	Kemisk analyse
						Sig-natur	Ind-retning		GVS & Dato	Neu-tral		
	0.5		ASFALT		0							
	1.0		FYLD. stabilgrus. sten		0				X			
	1.5		Do		0				X			
	2.0		SAND. gruset		S				X			
	2.5	2.60	Do		S				X			
	3.0		SAND. gruset, lyst		S				X			
	3.5	3.40	SAND. gruset, sten		S				X			
	4.0	4.00	GRUS. sandet. sten		S				X			
	4.5		Do		S				X			
	5.0	5.00	SAND. fint. ensartet. lyst		S				X			
	5.5	5.80	Do		S					X		
	6.0		SAND. stærkt siltet. lysebrunt		S/I					X		
	6.5	6.40	SAND. misfarvet		S					X		
	6.5	6.60			I					X		
	7.0		SILT. lysebrunt		I					X		

215

COWiconsult		Rådgivende Ingeniører AS		Borefirma: COWI		Metode: Tør-boring		Sagsnavn: Shell, Hedehusene		Borings nr.: 17		
Terrænkote: m.o.h.	Pejlerør: m.o.t.	Kote:		Diameter: 6"	Foringsrør: Ja: <input checked="" type="checkbox"/> Nej: <input type="checkbox"/>	Sagsnr: 17634		Tilsyn: BOL		Bore dato: 04.01.90		
Prøve nr.	Dybde	Lag-grænser	Prøvebeskrivelse:	Felt: <input checked="" type="checkbox"/> Lab: <input type="checkbox"/>	Boreprofil		Lugtindtryk		Type		Kemisk analyse	
					Sym-bol	Sig-natur	Ind-retning	GVS & Dato	PID span	Neu-tral	Spor	Krat-tig
	0.5		ASFALT		0							
	1.0		FYLD, sand, grus		0					X		
	1.5		Do		0					X		
	2.0	2.00	SAND, gruset		S					X		
	2.5		Do		S					X		
	3.0		SAND, gruset, sten		S					X		
	3.5		Do		S					X		
	4.0	4.00	SAND, fint		S					X		
	4.5		Do		S					X		
	5.0		Do		S					X		
	5.5	5.80	Do		S					X		
	6.0		SAND, stærkt siltet, brunt		S/I					X		
	6.5		Do		S/I					X		
	7.0		Do		S/I					X		

B17

COWiconsult

Rådgivende
Ingeniører AS

Borefirma: COWI

Metode: Tør-
boring

Sagsnavn: Shell.
Hedehusene

Borings
nr.: 18

Terrænkote:
m.o.h.

Pejlerør:
m.o.h.

Diameter: 6"

Foringsrør:
Ja: Nej:

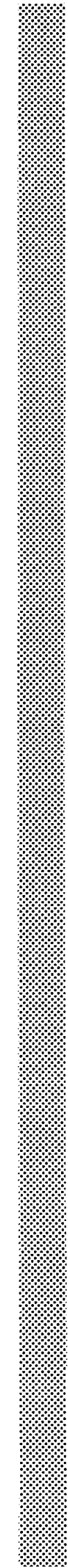
Sagsnr: 17634

Bore
dato: 04.01.90

Prøve nr.	Dybde	Lag- græn- ser	Prøvebeskrivelse:	Felt: <input checked="" type="checkbox"/> Lab: <input type="checkbox"/>	Sym- bol	Boreprofil			PID span 2	Lugtindtryk		Type	Kemisk analyse
						Sig- natur	Ind- retning	GVS & Dato		Neu- tral	Spor- tig		
P 1	0.5		ASFALT		0				10				
P 2	1.0		FYLD. sand, grus		0				10	X			
P 3	1.5		Do		0				5	X			
P 4	2.0	2.00	SAND, gruset		S				30	X			
P 5	2.5		Do		S				3	X			
P 6	3.0	3.00	SAND, gruset, stenet		S				1	X			
P 7	3.5		Do		S				16	X			
P 8	4.0	4.00	SAND, grus		S				<1		X		
P 9	4.5		Do		S				<1		X		
P 10	5.0	5.00	SAND, fint		S				<1		X		
P 11	5.5	5.80	Do		S				5		X		
P 12	6.0	6.20	SAND, stærkt siltet		S/I				90			X	
P 13	6.5	6.30	SAND		S				120			X	Diesel
P 14	7.0		SILT, sandet		I				190			X	Do

BILAG 2:

**BESTEMMELSE AF VANDINDHOLD, RUMVÆGT OG
KORNFORDELING.**



VANDBESTEMMELSE

skål	nr.
skål + jord + vand	9
skål + jord	9
skål	9
vand	9
jord	9
w ($\frac{v \cdot 100}{T_{00}}$)	0,60 %

SIGTEANALYSE

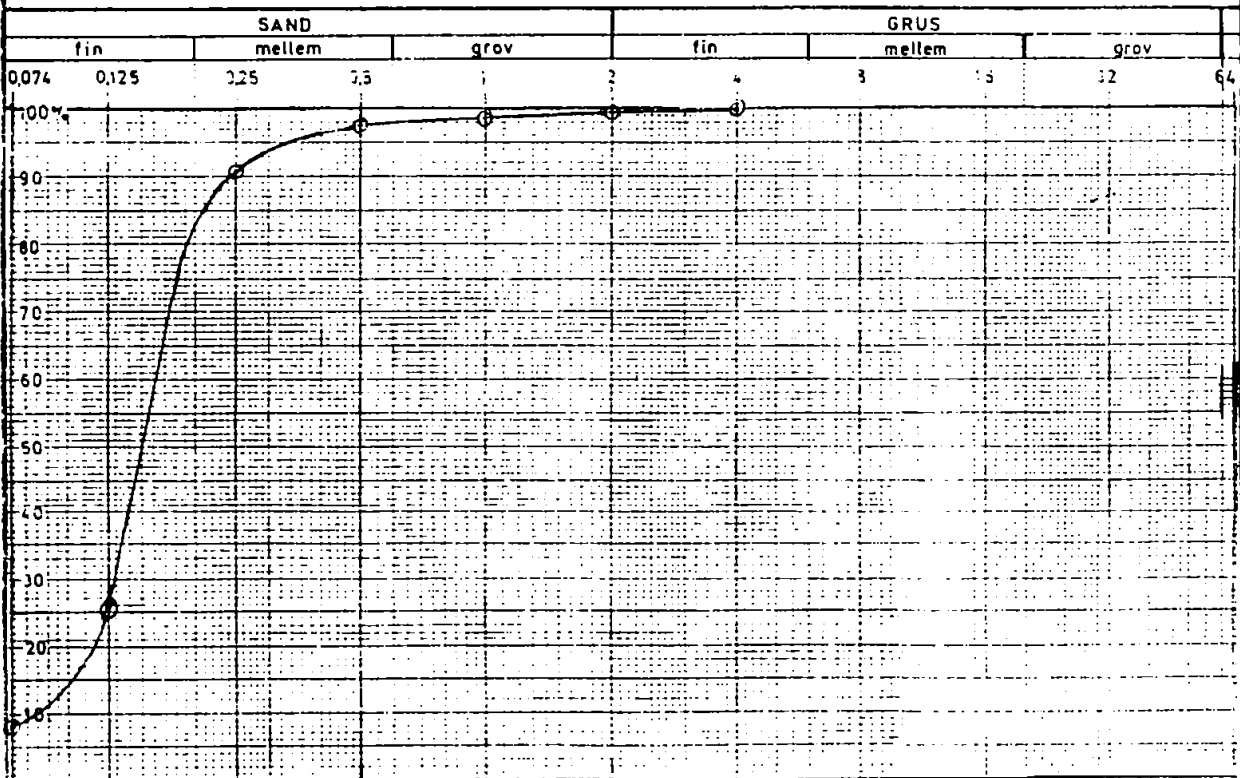
sigte nr	max last	sigterest	gennemfald	gennemfald i % af A
64			A: 3	100
32		9	9	
16		9	9	

UDVASKNING

skål	nr.
skål + jord + vand	212
skål + jord + vand	140,66 g
skål	80,39 g
jord + vand	60,27 g
jord * ($(1 - \frac{w}{100})$)	9 → 60,27 g B*
skål + udvaskrest	136,25 g +
skål	80,39 g
udvaskningsrest	9 → 55,86 g
udvasket (< 0,074 mm)	4,41 g → 4,41 g

sigte nr	max last	sigterest	gennemfald	gennemfald i % af B
16			B: 9	100
8		0,00 g	60,69 g	100,0
4		0,07 g	60,62 g	99,9
2		0,23 g	60,39 g	99,5
1		0,54 g	59,85 g	98,6
0,5		0,70 g	59,15 g	97,5
0,25		1,14 g	55,01 g	90,6
0,125		3,55 g	15,46 g	25,5
0,074		10,58 g	4,88 g	8,0
bund		0,47 g		

KORNKURVE



$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} = 1.90$

$SE = 100 \cdot h : H = 100$

Kapill. * cm

BORING NR.	PRØVE NR. (indleveret 91-05-30)
DYBDE m. u. t.	KOTE
JORDART SAND, fint, enskorret	SAG NR.: 17629 NAVN:
MARK udført af: / dato:	LAB. udført af: JLU dato:

COWI Rådgivende ingeniører AS

SIGTEANALYSE

Danmarks Geologiske Undersøgelse
Thoravej 8
2400 København NV
Tlf. 31 10 66 00

10. januar 1990

Vandindhold og rumvægtbestemmelse.

Prøve	DGU Lab.nr.	Våd Prøve g	Tør Prøve g	Vand- indhold %	Rum- indhold cm ³	g/cm ³
Bor. 18 4 m	01.90	279.010	262.268	<u>6.38</u>	155.17	<u>1.69</u>
Bor. 17 5 m	02.90	156.710	147.824	<u>6.01</u>	90.05	<u>1.64</u>

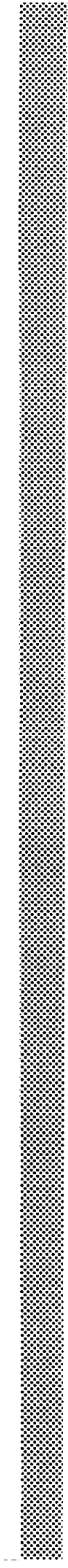
Dato: 10. januar 1990

Laborant: Lasse Gudmundsson

Rekvirent: Cowi Consult, att: Bo Lindhard

BILAG 3:

ANALYSEMETODER.



BILAG 3.1: Bestemmelse af olie, nitrat, fosfat, tørstof og TOC.

DIESELOLIE - JORD.

Der udtages 3 delprøver fra hver søjle. Jorden fra søjlerne overføres til et bægerglas og blandes med en ske, herfra udtages der 3 gange 25 g prøve. Der tilsættes 25 g vandfrit natriumssulfat og 35 ml svovlkulstof til hver del prøve. Blandningen rystes i 2 timer, hvorefter svovlkulstofekstraktet analyseres gaschromatografisk.

Gaschromatografisk betingelser:

Gaschromatograf	:	HP 5890
Kolonne	:	J og W Fused silica DB-5, 30 meter, ID: 0,32 mm, film 0,25 μ m.
Temperatur	:	70°C i 5 min, derefter 5°C min til 275°C, derefter 20 min ved denne temperatur.
Dataopsamling	:	HP 3365
Integration	:	Total sum fra retentionstid 7,00 til 49,5 min.
Intern standard	:	Cyklohexanon.

Hvert ekstrakt er analyseret ved to injektioner. Mellem hver 3. prøve er der analyseret en dieselstandard for at kontrollere GC-kørsel og integrationen.

DIESELOLIE - VAND

400 g prøve tilsættes 10 ml svovlkulstof. Blandingen rystes og henstår natten over, hvorefter ekstraktet analyseres gaschromatografisk som anført under jordprøver.

DIESELOLIE - KULRØR

Kulrørene er analyseret gaschromatografisk efter AMI-metode L1.

DIESELOLIE - TRYKLUF

Tryklufften er analyseret for partikulært og dampformigt olieindhold ved at lede 3740 l luft gennem glasfiberfilter og kulrør. Partikulært olie på glasfiberfilter er analyseret efter NIOSH 283 (IR-metode). Dampformigt som ovenfor beskrevet.

ILT I TRYKLUF

Iltindhold er analyseret gaschromatografisk ved anvendelse af varmetrådsdetektor. Som reference er anvendt atmosfærisk luft.

NITRAT (NO₂ + NO₃ - N)

Jord og vand: Analyseret efter DS 223.

TOTAL - N

Jord: Kjeldahl analyse efter DS/R 242. Analysen medtager ikke NO₂ + NO₃ - N

Total - N = Kjeldahl-N + (NO₂ + NO₃)-N

Vand: Analyseret efter DS 221

ORTHO - P

Jord: 2 g prøve afvejes og tilsættes 100 ml 0,2 N H₂SO₄. Rystes i 24 timer, filtreres og måles ved induktivt coupled plasma detektion (ICP).

Vand: Analyseret efter DS 291.

TØRSTOF

Bestemmes efter DS 204.

TOC I VAND

Dohrman 80: TOC analyse.

BILAG 3.2: Bestemmelse af antallet af bakterier i jord.

Prøve og referencejord opslemmes i vand i forskellige fortyndninger, hvorefter opslemningen er inkuberet på PYGV medium i 5 døgn ved 30°C

PYGV-medium (Modificeret):

Efter: Staley (1968), Hirsch & Rades-Rohkohl (1983) og Cohen-Bezire et al. (1957)

Pepton 190 (Gibco)	0,25 g
Gærekstrakt, Difco	0,25 g
Glucose	0,25 g
Agar (Struers)	20 g
Winogradsky-opl, fort.	200 ml
Destilleret vand	ad 1000 ml

Efter autoklivering tilsættes sterilfiltreret:

Vitaminopløsning	5 ml
------------------	------

pH justeres til 7.

Vitaminopløsning:

d-Biotin	2 mg
Polinsyre	2 mg
Pyridoxin-HCl	10 mg
Riboflavin	5 mg
Thianin-HCl	5 mg
Nicotin amid	5 mg
Calciumpantothenat	5 mg
B ₁₂	5 mg
p-aminobenzosyre	5 mg
Destilleret vand	ad 1000 ml

Sterilfilteret

Wingoradsky-stamopløsning:

Efter: Winogradsky (1949)

Kalciumphosphat sek.	K ₂ HPO ₄	5,0 g
Magnesiumsulfat,	MgSO ₄ ·7H ₂ O	2,5 g
Natriumchlorid	NaCl	2,5 g
Ferrosulfat	FeSO ₄ ·6H ₂ O	0,05 g
Manganosulfat	MnSO ₄ ·7H ₂ O	0,05 g

ad 1000 ml

BILAG 3.3: Bestemmelse af ATP i jord.

- 1) Blindprøver: Der afvejes 2 gange 1 g prøve i glas med skruelåg. Der tilsættes 10 ml 0,25 M $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-PO}_4$ opløsning til hver prøve. Der rystes kraftigt på isbad i 15 min. Prøverne autoklaveres i 40 min.
- 2) Standard: 1 $\mu\text{g/ml}$: Ampul fra LUMAC med 10 μg ATP tilsættes 10 ml TRIS/EDTA 0,025 M - på is bad. Opbevares i fryser.
Standard 250 ng/g: 2 gang 1 g af hver prøve afvejes i glas med skruelåg, der tilsættes 9,75 ml 0,25 M $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-PO}_4$. Rystes kraftigt i 15 min, autoklaveres i 15 min og afkøles. Der tilsættes 250 μl Standard 1 $\mu\text{g/l}$, dette sker på is. Rystes kraftigt
Standard 500 ng/g: 2 gang 1 g af hver prøve afvejes i glas med skruelåg og der tilsættes 9,50 ml 0,25 M $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-PO}_4$. Rystes kraftigt i 15 min, autoklaveres i 15 min og afkøles. Der tilsættes 500 μl Standard 1 $\mu\text{g/l}$, dette sker på is. Rystes kraftigt.
- 3) Prøver: 4 gange 1 g jord af hver prøve afvejes i glas med skruelåg og anbringes på is, der tilsættes 10 ml 0,25 M $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-PO}_4$ og rystes kraftigt i 15 min stadig på is.

Herefter behandles blindprøverne, standarderne og prøverne ens, alt foregår på is.

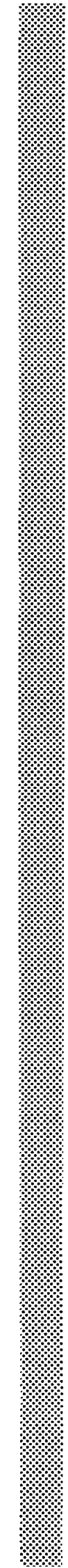
- 4) pH måles i $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-PO}_4$ + jordopløsningerne, det skal ligge under 2.
- 5) Der overføres 2 ml jordsuspension til 8 ml 0,025 M TRIS/EDTA.
- 6) Derefter indstilles prøverne til pH 7,5 med 5 N og 1 N NaOH
- 7) Enzymopløsning til måling på LUMACOUNTER : Buffer anbringes ved stuetemperatur (uåbnet), 7 ml enzymopløsning tilsættes umiddelbart før måling. Inden enzymopløsningen sættes på apparatet skylles det 12 gang med Bacto-Wast, 12 gange med autoklaveret vand og 12 gang med enzymopløsning.
- 8) Prøven rystes grundigt og der udtages 100 μl , hvor til der tilsættes 100 μl NRB. Der rystes i 10 sek, og herefter tilsættes enzym 100 μl . Der måles efter 20 sek. Måletid 10 sek.

Reagenser :

- A) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-PO}_4$: 27,3 ml 96 % H_2SO_4 + 44,5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Svovlsyren plus 500 ml vand bruges til af opløse Na_2HPO_4 og der fyldes op til 1000 ml i en målekolbe.
- B) TRIS/EDTA: 37,7 g TRISMA (pH 7,5) + 1,5 EDTA (Titriplex 111) til 1 l destileret vand, pH indstilles til 7,5 med HCl.

BILAG 4:

RESULTATER



Bilag 4.1 : Vandmætningen (%) efter afdræning af gødningsvand

Forsøg A

Søjle nr.	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7
Tid [Dag]	1	2	4	8	16	34	50
	%						
A1	81	77	74	75	80	79	78
A2	75	77	79	74	74	80	74

Forsøg B

Søjle nr.	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	x9	x10
Tid [Dag]	1	4	8	16	32	48	84	120	156	192
	%									
B1	76	77	75	73	72	64	75	72	71	64
B2	79	70	80	71	69	68	68	71	67	78
B3	74	73	75	82	73	73	80	76	70	69
B4	70	72	73	68	80	74	67	67	65	70

Forsøg C

Søjle nr.	x1	x2	x3	x4	x5	x6
Tid [Dag]	1	16	32	38	54	70
	%					
C1	98	99	93	102	105	81
C2	93	99	93	95	95	95
C3	97	96	92	82	84	85
C4	97	96	92	83	76	92

Bilag 4.2: Indholdet af nitrat i jord og drænvand

JORD

Forsøg A

Tid [Dag]	1	2	4	8	16	34	50
	mg N/kg våd jord						
A1	137						103
A2	144						104

Forsøg B

Tid [Dag]	1	4	8	16*	32	48	84*	120	156	192*
	mg N/kg våd jord									
B1	220	150	149	1,0	138	96	2,6	125	120	5,1
B2	220	148	160	0,1	173	150	5,2	160	160	2,8
B3	0,8	0,2	0,2	0,1	0,9	0,2	2,5	0,4	0,3	2,6
B4	0,8	0,2	0,2	0,1	0,9	0,2	2,5	0,4	0,3	5,1

*: Efter tilsætning af drænvand og efter følgende af dræning

Forsøg C

Tid [Dag]	1	16	32	38	54	70
	mg N/kg våd jord					
C1	210	160		200	180	0,3
C2	190	170		110	160	0,2
C3	190	140		130	140	0,3
C4	0,1	0,5		0,8	0,3	0,2

DRÆNVAND

Forsøg A

Tid [Dag]	1	2	4	8	16	34	50
	mg N/l						
A1	910						
A2	910						

Forsøg B

Tid [Dag]	1	4	8	16	32	48	84	120	156	192
	mg N/l									
B1	1200			360			420			350
B2	1200			390			440			500
B3	1,1			0,1			0,2			0,8
B4	0,4			0,2			0,2			0,4

Forsøg C

Tid [Dag]	1	16	32	38	54	70
	mg N/l					
C1	1100		550	740		340
C2	1100		460	800		310
C3	160		470	790		450
C4	200		8	0,1		0,6

Bilag 4.3: Indholdet af orto-phosphat jord og drænvand

JORD

Forsøg A

Tid [Dag]	1	2	4	8	16	34	50
	mg P/kg våd jord						
A1	270						259
A2	270						223

Forsøg B

Tid [Dag]	1	4	8	16*	32	48	84*	120	156	192*
	mg P/kg våd jord									
B1	270	350	220	300	255	300	200	340	240	430
B2	170	320	200	228	177	180	150	270	190	290
B3	180	240	220	220	177	190	170	350	150	270
B4	190	190	180	220	183	200	150	210	170	270

*: Efter tilsætning af drænvand og efter følgende af dræning

Forsøg C

Tid [Dag]	1	16	32	38	54	70
	mg P/kg våd jord					
C1	310	290		360	370	370
C2	290	260		300	350	420
C3	270	260		300	320	290
C4	200	190		190	220	280

DRÆNVAND

Forsøg A

Tid [Dag]	1	2	4	8	16	34	50
	mg P/l						
A1	28						
A2	28						

Forsøg B

Tid [Dag]	1	4	8	16	32	48	84	120	156	192
	mg P/l									
B1	31			98			68			59
B2	0,2			0,7			0,2			0,7
B3	0,2			0,7			0,1			0,5
B4	0,2			0,9			1,6			0,8

Forsøg C

Tid [Dag]	1	16	32	38	54	70
	mg P/l					
C1	46		94	170		55
C2	33		82	230		125
C3	56		110	200		64
C4	35		0,4	0,1		1,4

Bilag 4.4 : C:N-forholdet beregnet ud fra indholdet af nitrat i jord og drænvand

C:N forholdet beregnet ud fra indholdet af nitrat i jord

Forsøg A

Tid [Dag]	1	2	4	8	16	34	50
	C:N						
A1	39						28
A2	37						30

Forsøg B

Tid [Dag]	1	4	8	16	32	48	84	120	156	192
	C:N									
B1	21	28	29		27	35		23	23	
B2	21	27	28		24	28		26	24	
B3	>2.000	>2.000	>2.000		>2.000	>2.000		>2.000	>2.000	
B4	>2.000	>2.000	>2.000		>2.000	>2.000		>2.000	>2.000	

Forsøg C

Tid [Dag]	1	16	32	38	54	70
	C:N					
C1	18	23		23	15	
C2	20	20		19	15	
C3	20	23		16	14	
C4	>2.000	>2.000		>2.000	>2.000	

C:N forholdet beregnet ud fra nitrat koncentration i drænvandet

Forsøg A

Tid [Dag]	1	2	4	8	16	34	50
	C:N						
A1							
A2							

Forsøg B

Tid [Dag]	1	4	8	16	32	48	84	120	156	192
	C:N									
B1				25			19			18
B2				25			27			22
B3				>2.000			>2.000			>2.000
B4				>2.000			>2.000			>2.000

Forsøg C

Tid [Dag]	1	16	32	38	54	70
	C:N					
C1			15			15
C2			16			16
C3			15			7
C4			700			>2.000

Bilag 4.5: C:P-forholdet beregnet ud fra indholdet af fosfat i jord og drænvand

C:P forholdet beregnet ud fra indholdet af fosfat i jord

Forsøg A

Tid [Dag]	1	2	4	8	16	34	50
	C:P						
A1	44						25
A2	44						31

Forsøg B

Tid [Dag]	1	4	8	16	32	48	84	120	156	192
	C:P									
B1	39	27	34		32	25		19	25	
B2	60	28	49		53	52		34	45	
B3	57	37	44		54	48		26	60	
B4	52	48	51		50	46		42	46	

Forsøg C

Tid [Dag]	1	16	32	38	54	70
	C:P					
C1	27	29		21	16	
C2	30	29		21	15	
C3	32	28		18	13	
C4	42	43		40	35	

C:P forholdet beregnet ud fra fosfat koncentrationen i drænvand

Forsøg A

Tid [Dag]	1	2	4	8	16	34	50
	C:P						
A1							
A2							

Forsøg B

Tid [Dag]	1	4	8	16	32	48	84	120	156	192
	C:P									
B1				240			120			108
B2				> 30000			> 30000			> 30000
B3				> 30000			> 30000			> 30000
B4				> 30000			> 30000			> 30000

Forsøg C

Tid [Dag]	1	16	32	38	54	70
	C:P					
C1			196			210
C2			198			86
C3			140			114
C4			> 30000			> 30000

Bilag 4.6 : Indholdet af dieselolie i jorden.

Forsøg A

Tid [Dag]		1	2	4	8	16	34	50
		mg/kg våd jord						
A1	A	5200	5100	4700	5000	5100	3800	3000
	B	5400	5300	5200	4800	4900	3800	2700
	C	5600	5400	5300	4800	4900	3600	2900
A2	A	5300	5700	7000	5100	6000	3400	3500
	B	5400	6000	5200	5100	5200	3400	2900
	C	5300	6200	5400	5300	6200	3600	2900

Forsøg B

Tid [Dag]		1	4	8	16	32	48	84	120	156	196
		mg/kg våd jord									
B1	A	4900	4600	4300	3900	3700	3200	3100	2900	2800	2300
	B	4600	4200	4200	4000	3700	3400	2600	2900	2600	2300
	C	4600	4000	4300	4000	3600	3400	3000	3000	2700	2200
B2	A	4600	3900	4500	4200	4300	4300	4300	4100	3700	3700
	B	4500	4100	4400	4400	4200	4100	4100	4300	3900	3700
	C	4700	4200	4500	4300	4200	4200	4500	4200	4000	3700
B3	A	4800	3900	4500	4300	4400	4100	4300	4100	4100	4000
	B	4400	3800	4400	4300	4300	4100	4300	4100	4100	4000
	C		4300	4300	4300	4300	4100	4200	4100	4000	3900
B4	A	4500	4400	4300	4300	4200	4100	4100	4000	3600	3600
	B	4400	4100	4100	4300	4200	4300	3800	4000	3500	3800
	C	4500	3800	4100	4300	4000	4000	3800	4000	3500	3800

Forsøg C

Tid [Dag]		1	16	32	38	54	70
		mg/kg våd jord					
C1	A	3700	3600	2800	3600	2700	2200
	B	3900	3800	2800	3200	2800	2300
	C	3800	3800	3000	3300	2500	2200
C2	A	3600	3400	2400	2800	2100	2300
	B	3800	3500	2600	2800	2400	1800
	C	4200	3300	2700		2600	2000
C3	A	3800	3200	2500	2400	2000	2300
	B	4100	3400	2400	2600	1800	2100
	C	3700	3200	2400	2400	2000	1400
C4	A	3800	3700	2300	3400	3400	3300
	B	3800	3800	2200	3200	3600	3100
	C	3900	3600	2200	3600	3300	2900

Bilag 4.7: Indholdet af ATP i jorden

Forsøg A

Tid [Dag]	1	2	4	8	16	34	50
	ng ATP/g jord våd jord						
A1	31	42	225	403	363	433	350
A2	29	34	227	398	295	448	300

Forsøg B

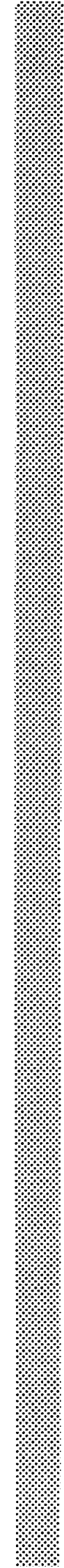
Tid [Dag]	1	4	8	16	32	48	84	120	156	192
	ng ATP/g jord våd jord									
B1	61	57	247	88	201	264	173	273	175	85
B2	40	46	45	41	42	60	57	106	101	77
B3	39	42	41	46	46	74	56	95	83	59
B4	34	45	42	22	34	26	66	83	86	63

Forsøg C

Tid [Dag]	1	16	32	38	54	70
	ng ATP/g jord våd jord					
C1	130	260	290	95	110	640
C2	130	850	490	380	440	1000
C3	130	820	530	310	620	1100
C4	120	140	42	35	36	96

BILAG 5:

MIKROTOX-TEST



TIL NOTAT VEDRØRENDE

MICROTOXTESTNING AF PERKOLATPRØVER

Vandkvalitetsinstituttet d.31/5 1991

Sagsbehandler: Jens Tørsløv

Sag nr.: 302346

1. Indledning.

Vandkvalitetsinstituttet (ATV) har efter aftale med Bo Lindhardt LTH/COWIconsult testet 8 perkolatprøver fra en forsøgsopstilling på Jydsk Teknologisk Insitut.

2. Identifikation, opbevaring og forbehandling af prøver.

Prøverne blev modtaget d. 17/4 1991 og d. 23/5 1991. Prøverne modtaget d. 17/4 blev opbevaret ved -20 °C indtil analyse, mens prøverne modtaget d. 23/5 blev analyseret straks.

Prøverne var ved modtagelse mærket:

Prøver modtaget d. 17/4:

5264 3 - 7

5264 11 - 17

5264 13 - 17

5264 23 - 27

5264 33 - 37

Følgende prøver var utilstrækkeligt mærket (mærkaterne var faldet af):

5264 1 - 7

5264 21 - 27

5264 31 - 37

Da det ikke var muligt at identificere disse prøver benævnes de herefter I, II og III

Prøver modtaget d. 23/5:

5264 6

5264 16

5264 26

5264 36

Alle prøver blev før analyse filtreret gennem et GF/C - filter, pH justeret til 7,0 og tilsat NaCl indtil en salinitet på 20 o/oo.

Princip for Microtox-testning

Prøverne blev testet jf. VKI's standardforskrift for Microtox-test. Testen er baseret på måling af lysudsendelsen fra den fluorescerende marine bakterie *Photobacterium phosphoreum*. I testen udsættes bakterien for en fortyndingsrække af prøven, og hæmningen af fluorescensen efter 5, 15 og 30 minutters inkubering bestemmes i forhold til en kontrol, der ikke indeholder prøve. Koncentrationen af prøve, der reducerer bakteriernes lysemission 20 og 50 % beregnes ved hjælp af et computerprogram, TOXEDO, udviklet af VKI. Effektkoncentrationer (EC-værdier), 95% konfidensgrænser og regressionskoefficienten estimeres under antagelse af en lineær sammenhæng i et logaritmisk normalfordelingsplot mellem koncentration og hæmning af lysemission. Kurven tilnærmes datapunkterne ved vægtet lineær regression på probit-transformerede data.

Resultater

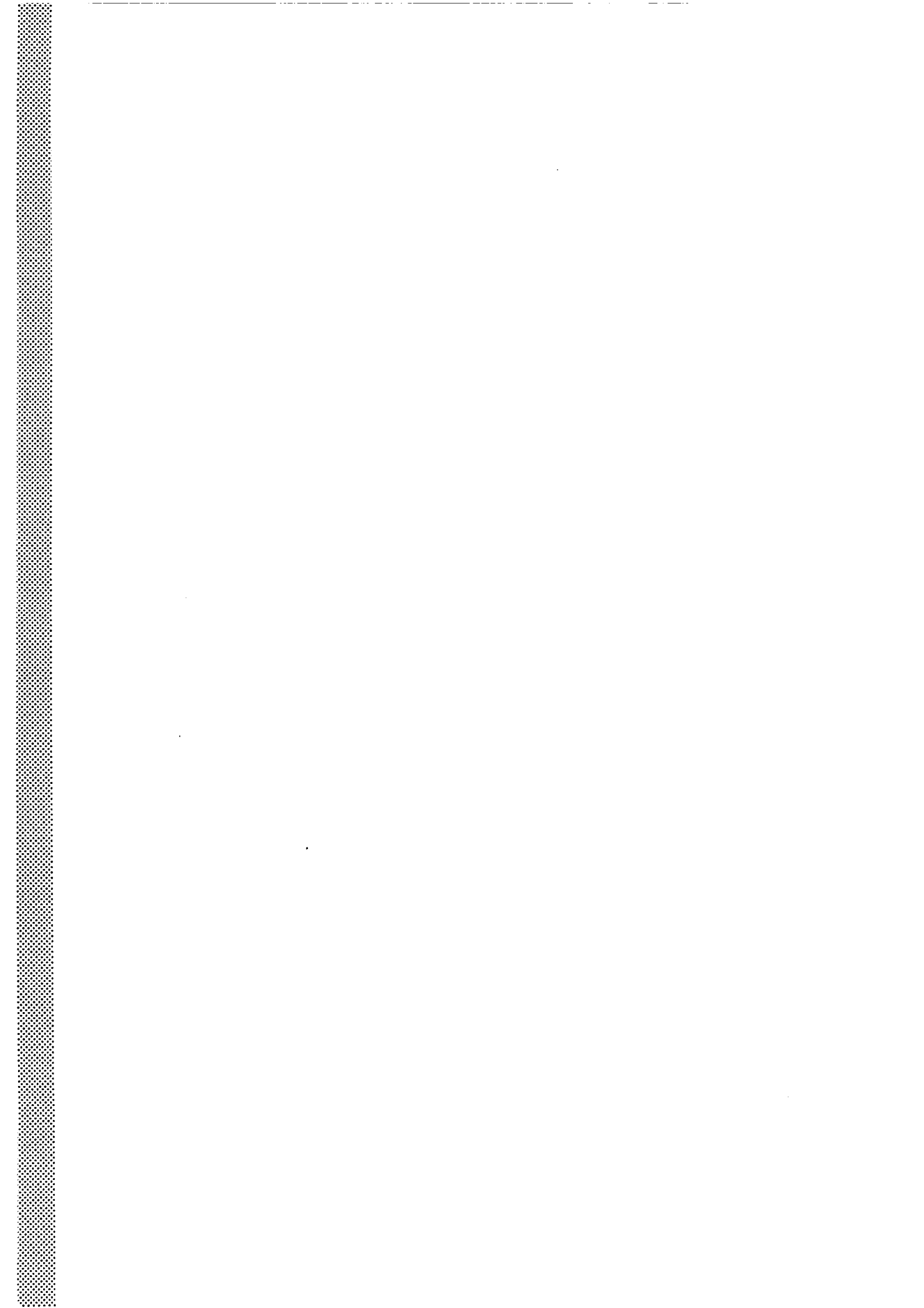
Der er på basis af testresultaterne ved 5, 15 og 30 minutters eksponering beregnet effektkoncentrationer for 20% hæmning (EC20), og 50% hæmning (EC50) i forhold til kontrollen. I Tabel B 5.1 er angivet EC20 og EC50 værdierne for 15 minutters testningen, der normalt anvendes til at angive prøvers toksicitet i Microtox-testen.

Tabel B 5.1: Resultater fra Microtox testning af perkolatprøver (15 min. testning)
95 % konfidensgrænser er angivet i parentes.

Prøve	EC20 [*] ml prøve/l	EC50 ml prøve/l
modtaget d. 17/4		
5264 3 - 7	145 (125-164)	401 (369-442)
5264 11 - 17	169 (116-221)	> 500 ^{**}
5264 13 - 17	226 (208-242)	> 500
5264 23 - 27	129 (119-138)	379 (361-400)
5264 33 - 37	294 (257-324)	> 500
I	250 - 500	> 500
II	248 (238 - 258)	> 500 > 500
III	100 (80-118)	235 (213-259)
Prøver modtaget d. 23/5:		
5264 6	179 (167-192)	473 (447-504)
5264 16	196 (181-210)	> 500
5264 26	116 (102-129)	336 (310-336)
5264 36	348 (318-374)	> 500

* 20% hæmning er den laveste signifikante effekt for Microtox testen
 ** Højeste testede koncentration var 500 ml prøve /l

BILAG 6
IDENTIFIKATION AF PRØVERNE I, II OG III



Identifikation af prøverne I, II og III

3 af de prøver der er sendt fra DTI til VKI kunne ikke identificeres ved hjælp af mærkningen. VKI mærkede disse I, II og III. De 3 prøver er alle udtaget dag 1, fra forsøgsserie C1, C3 og C4, hvorfor det skulle være muligt at identificere dem ud fra indholdet af nitrat og/eller fosfat og sulfat. I tabel B6.1 er resultaterne fra analyse af disse tre stoffer gengivet

Tabel B6.1: Koncentrationen af nitrat, fosfat og sulfat i de 3 uidentificerede prøver til Mikrotox-testen

	NO ₃ -N	Orto-PO ₄ -P	SO ₄	Identifikation
		mg/l		
I	960	6,5	115	C3 (21-27)
II	920	11	44	C1 (1-7)
III	0,4	0,02	59	C4 (31-37)

Det ses, at prøve III har et markant lavere indhold af nitrat og fosfat end de to andre prøver, hvorfor den med stor sandsynlighed må være prøver fra forsøgsserie C4, hvor der ikke er tilsat nitrat og fosfat til gødningsvandet, mens det er tilfælde i C1 og C3. Prøven I har et højere indhold af sulfat end de to øvrige prøver, hvorfor det sandsynligvis er prøven fra C3. I gødningsvandet til forsøgsserie C3 er der tilsat mikronæringsstoffer, bl.a. 200 mg/l MgSO₄·7H₂O, hvilket svare til 79 mg SO₄/l. Forskellen i koncentrationen er henholdsvis 71 og 59 mg/l.

Det vurderes at identifikationen af de tre prøver er rimelig sikker, hvorfor resultaterne anvendes.

UDGIVNE RAPPORTER

I forbindelse med LOSSEPLADSPROJEKTET er der med denne rapport ialt udgivet følgende rapporter:

HYDROGEOLOGI

EN REGIONAL GEOLOGISK MODEL FOR OMRÅDET VED VEJEN, Institut for Teknisk Geologi, DTH (Rapport H0-1, 20 sider), december 1987. ISBN 87-503-7079-0.

SEVA: PC-DATABASE FOR GEOLOGI, HYDROLOGI OG VANDKVALITET, Institut for Teknisk Geologi, DTH (Rapport H0-2, 46 sider), december 1990, ISBN 87-503-8915-7.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: LAGFØLGEBORINGER, Geoteknisk Institut (Rapport H1, 122 sider), juli 1990, ISBN 87-503-8183-0.

VEJEN INJEKTIONSFORSØG: HYDROGEOLOGI, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Geologiske Undersøgelse m. fl. (Rapport H2, 168 sider), juni 1991, ISBN 87-503-9211-5.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: RESERVOIRFORHOLD OG FORURENINGSUDBREDELSE BESTEMT VED BOTESAM-METODEN, Danmarks Geologiske Undersøgelse (Rapport H5, 125 sider), oktober 1990, ISBN 87-503-8736-7.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: POTENTIALEFORHOLD, Geoteknisk Institut (Rapport H6, 121 sider), maj 1991, ISBN 87-503-9110-0.

BOTESAM OG SNEGLEBORING: SAMMENLIGNENDE UNDERSØGELSER, Laboratoriet for Geofysik (Århus Universitet), Danmarks Geologiske Undersøgelse og Lossepladsprojektets sekretariat (Rapport H7, 47 sider), oktober 1991, ISBN 87-503-9352-9.

EVALUERING OG UDVIKLING AF METODER TIL PRØVETAGNING OG FELTANALYSE AF ANOXISK GRUNDVAND, Institut for Teknisk Geologi, DTH (Rapport H8, 82 sider), oktober 1990, ISBN 87-503-8738-3.

HYDRAULIK OG STOFTRANSPORT I EN OPSPRÆKKET KALKBJERGART, Danmarks Geologiske Undersøgelse (Rapport H9, 70 sider), maj 1991, ISBN 87-503-9137-2.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: GEOLOGISKE FORHOLD, Danmarks Geologiske Undersøgelse (Rapport H10, 100 sider), december 1989, ISBN 87-503-8182-2.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: FYSISK-KEMISK SEDIMENTKARAKTERISERING, Institut for Geologi og Geoteknik (Rapport H11, 55 sider), oktober 1991, ISBN 87-503-9354-5.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: UORGANISK GRUNDVANDSKVALITET, Danmarks Geologiske Undersøgelse (Rapport H12/13, 82 sider), december 1990, ISBN 87-503-8916-5.

FORURENINGSKEMI

AMTSKOMMUNALE UNDERSØGELSER AF GRUNDVANDSFORURENING VED GAMLE LOSSEPLADSER, Laboratoriet for teknisk Hygiejne (Rapport P0-1, 72 sider), december 1990, ISBN 87-503-8918-1.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: ORGANISK GRUNDEVANDSKVALITET OG ANALYSEUDVIKLING, Vandkvalitetsinstituttet (Rapport P1, 57 sider), maj 1991, ISBN 87-503-9093-7.

ØKOTOKSIKOLOGISKE METODER TIL UNDERSØGELSE AF FORURENET GRUNDEVAND - LITTERATURUNDERSØGELSE, Vandkvalitetsinstituttet (Rapport P2-1, 56 sider), maj 1988, ISBN 87-503-7323-4.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: PERKOLATUDSIVNING, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, DTH (Rapport P3, 180 sider), maj 1991, ISBN 87-503-9094-5.

SORPTION AF ORGANISKE STOFFER, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole (Rapport P5-1, 85 sider), juli 1988, ISBN 87-503-7322-6.

SORPTION AF ORGANISKE STOFFER I AKVIFERER: LABORATORIEUNDERSØGELSER, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, DTH (Rapport P5-2, 106 sider), juli 1990, ISBN 87-503-8184-9.

GRUNDEVANDSZONENS MIKROBIOLOGI, Afdelingen for Generel Mikrobiologi, Københavns Universitet (Rapport P6-1, 80 sider), januar 1988, ISBN 87-503-7118-5.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: GRUNDEVANDSZONENS MIKROBIOLOGI, Afdelingen for Generel Mikrobiologi, Københavns Universitet, (Rapport P6-2, 90 sider), december 1989, ISBN 87-503-8183-0.

MATEMATISK MODELLERING

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: MATEMATISK MODELLERING, Institut for Strømningsmekanik og Vandbygning/Dansk Hydraulisk Institut (Rapport M1/2, 160 sider), februar 1991, ISBN 87-503-8972-6.

OPERATIONALISERING AF EN TRE-DIMENSIONAL STOFTRANSPORTMODEL, Dansk Hydraulisk Institut (Rapport M4/7, 88 sider), februar 1991, ISBN 87-505-8971-8.

AFVÆRGEFORANSTALTNINGER

OVERSIGT OVER DANSKE OG UDENLANDSKE AFVÆRGEFORANSTALTNINGER, Vandkvalitetsinstituttet (Rapport R0-1, 82 sider), december 1990, ISBN 87-503-8917-3.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: IN-SITU MÅLING AF NEDBRYDNINGSPOTENTIALER I GRUNDEVANDSZONEN, Laboratoriet for teknisk Hygiejne (Rapport R2-1, 30 sider), november 1991, ISBN 87-503-9456-8.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: NEDBRYDNING AF MCPP I GRUNDEVANDSZONEN, Laboratoriet for teknisk Hygiejne (Rapport R2-2, 63 sider), juni 1991, ISBN 87-503-9213-1.

AFVÆRGE PUMPNING VED SEPARATIONSPUMPNING - FASE 1: DEMONSTRATIONSMODEL, Danmarks Geologiske Undersøgelse (Rapport R3-1, 67 sider), december 1990; ISBN 87-503-8920-3.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: TRE-DIMENSIONAL MODELLERING AF ALTERNATIVE AFVÆRGEFORANSTALTNINGER, Dansk Hydraulisk Institut (Rapport R4, 45 sider), maj 1991, ISBN 87-503-9095-3.

AFVÆRGEUDVIKLINGSRAPPORTER

BIOLOGISK NEDBRYDNING AF KLOREREDE OPLØSNINGSMIDLER - PROJEKTER GENNEMFØRT VED SKRYDSTRUP SPECIALDEPOT, Afdeling for Generel Mikrobiologi, Laboratoriet for teknisk Hygiejne med flere (Rapport A1, 81 sider), november 1991. ISBN 87-503-9453-3.

NEDBRYDNING AF DIESELolie I UMÆTTET JORD: LABORATORIEUNDERSØGELSER, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Cowiconsult og Dansk Teknologisk Institut (Rapport A2, 85 sider), november 1991. ISBN 87-503-9454-1.

AFVÆRGEpumpning ved separationspumpning - FASE 2 & 3: FELTFORSØG, Danmarks Geologiske Undersøgelse/Geoteknisk Institut (Rapport A3, 120 sider), maj 1991. ISBN 87-503-9111-9.

UDREDNINGSRAPPORTER

NEDBRYDELIGHED AF MILJØFREMMEDE ORGANISKE STOFFER, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH (Rapport U1, 105 sider), oktober 1987. ISBN 87-503-7017-0.

FORURENEDE INDUSTRIGRUNDE, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH (Rapport U2, 130 sider), januar 1988, ISBN 87-503-7081-2.

GRUNDVANDSPRØVETAGNING OG FELTMÅLING, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH, (Rapport U3, 222 sider), april 1989, ISBN 87-503-7817-1.

FORURENEDE GASVÆRKSGRUNDE, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH, (Rapport U4, 221 sider), november 1989, ISBN 87-7491-315-8.

ANVENDELSE AF PHOTOIONISATIONSDETEKTOR VED UNDERSØGELSE AF JORDFORURENING, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH, (Rapport U5, 52 sider), december 1989, ISBN 87-503-8173-3.

KILDER TIL INDUSTRIKORTLÆGNING, Geokon A/S, (Rapport U6, 140 sider), december 1989, ISBN 87-503-8174-1.

SKRYDSTRUP SPECIALDEPOT - Erfaringer fra undersøgelser og afværgeforanstaltninger, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH, (Rapport U7, 60 sider), december 1989, ISBN 87-503-8174-1.

JORDPRØVETAGNING PÅ FORURENEDE GRUNDE - Strategier, metoder og håndtering, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH (Rapport U8, 110 sider), april 1991, ISBN 87-503-9043-0.