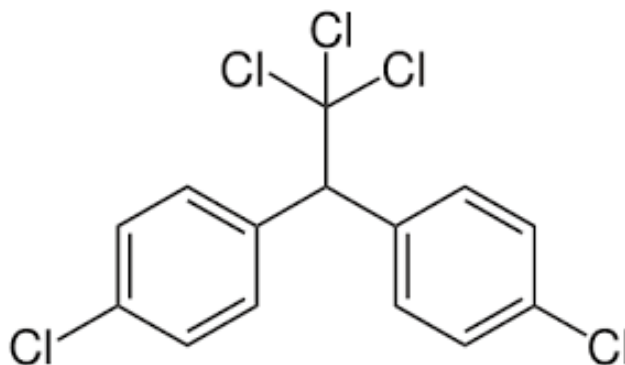


EFTERBEHANDLINGSTEKNIKER FÖR DDT-FÖRORENADE MATERIAL

Litteraturstudie



Jurate Kumpiene, Anders Lagerkvist

Avfallsteknik

Luleå tekniska universitet

2019

1. INTRODUKTION

Diklordifenyltrikloretan (DDT), med en kemisk formel $C_{14}H_9Cl_5$, är en insekticid som har använts globalt sedan 1940-talet för att huvudsakligen bekämpa malaria och mot skadedjur i jordbruket. I Sverige har DDT använts som mest i plantskolor (SGI, 2017). Ämnet är förbjudet i Sverige sedan 1969 och i de flesta länderna sedan 1972 (Jägerbrand, 2018). DDT är mycket persistent (halveringstid ~ 36 år) och bryts ner till huvudsakligen DDE (under aeroba förhållanden) och DDD (under anaeroba förhållanden). En rad av andra nedbrytningsprodukter förekommer (DDA, DDMU, DDMS, DDNU, DDOH, DBP) som också är resistent, men något mer vattenlösliga än DDT. DDT och de kända metaboliterna (sammanlagd kallas DDX) är fettlösliga och bioackumulerande, samt kronisk toxiska för människor. Ämnet tillhör USEPAs lista av "Priority Persistent, Bioaccumulative and Toxic (PBT) Chemicals". Användning är tillåtet i specifika fall, men begränsas och kontrolleras enligt Stockholmskonventionen. Trots att användningen av DDT har minskat globalt återfinns DDT i nederbörd med endast en svagt avklingande trend över tid (Jakobi, 2015). En netto deposition sker i kalla områden och netto mobilisering i varma. I vårt klimat är det möjligt att det på vissa platser kan ske en ökning av DDT-halter över tid som orsakas av atmosfäriskt nedfall, som t ex i alperna, men vi har inte funnit några publikationer om detta.

2. TEKNIKER FÖR EFTERBEHANDLING AV DDT-FÖRORENAD JORD OCH SEDIMENT

Mycket arbete inom teknikutveckling för att ta bort och/eller bryta ner föroreningar i jord och sediment genomfördes på 60-80-talet och har tillämpats i stor skala på 90-talet, huvudsakligen i USA. Vetenskapliga artiklar tillgängliga i *Scopus* databas om sanering av DDT-förorenade områden är inte särskilt stor (några hundra artiklar sedan 1990), jämfört med mängden artiklar som inkluderar information om DDT (över 20 tusen artiklar). De flesta projekt om sanering av DDT-förorenade jordar och sediment är tillgängliga i rapporter och sammanfattningar i en databas av amerikanska *The Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR)*.

Efterbehandlingsmetoder för DDT baseras på nedbrytning som sker antingen biotiskt (mha bakterier, växter och svamp) eller abiotiskt (kemisk, termisk). Nedbrytningen kan bli:

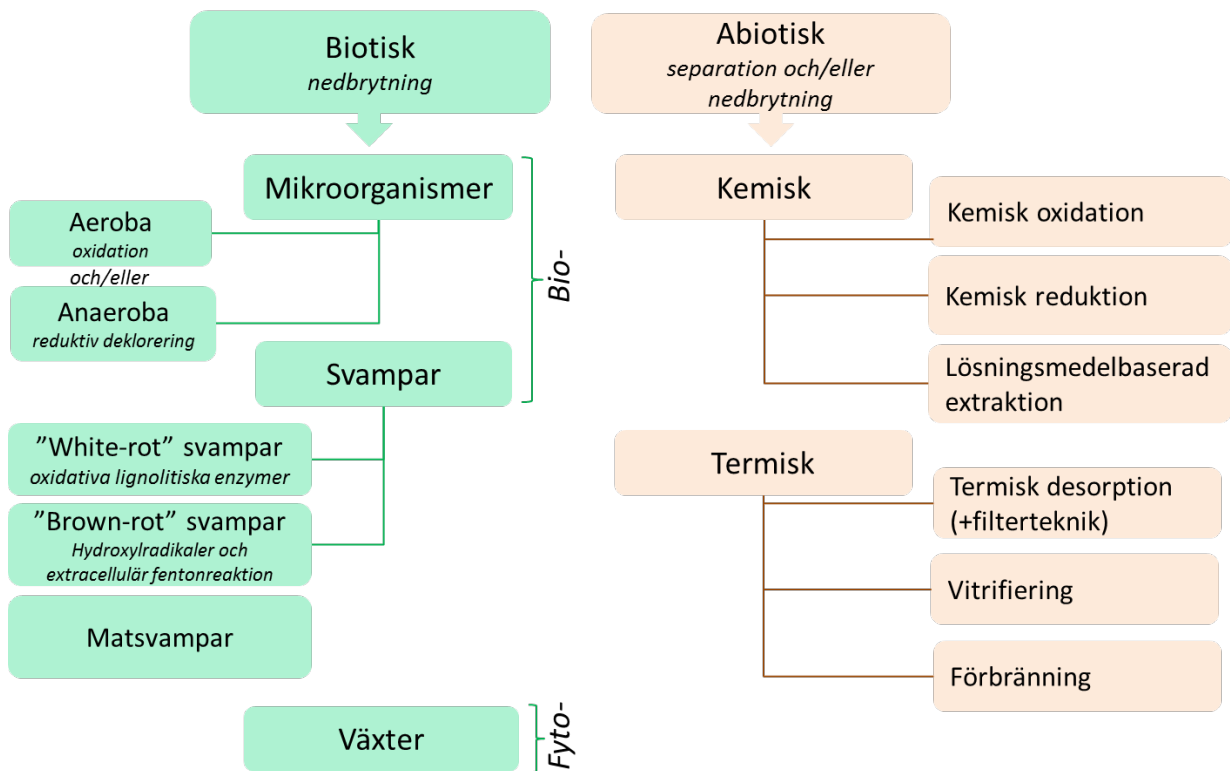
- komplett, vilket innebär att DDX genomgå en extensiv kemisk förändring som omfattar deklorering och ringklyvning eller mineralisering (omvandling till CO_2 och H_2O och Cl^-);
- icke-komplett, vilket innebär en omvandling eller metabolism av en förening med delvis dehydroklorering och reduktiv deklorering till produkter som kan eller inte kan brytas ner vidare.

Samma nedbrytningsmetod (särskilt bland de biologiska metoderna) kan leda till både komplett och icke-komplett nedbrytning. I litteraturen anges effektivitet antingen med avseende på det ena eller det andra nedbrytningen, och ibland för båda. Mineraliseringen brukar vara mindre effektiv än icke-kompleta nedbrytningen.

¹ Eftersom klor förekommer i naturen endast i kombination med andra grundämnen, främst natrium, kommer klorjoner att forma av vanligt salt (NaCl).

De mest utforskade efterbehandlingsmetoderna för DDT sammanfattas i Figur 1. Nedan sammanfattas huvudprinciperna av dessa metoder. Efterbehandlingsprojekt där teknikerna använts i pilot- och storskala sammanfattas i Tabell 1.

Schaktsanering har varit den vanligaste åtgärden i Sverige, t ex har Örkeljunga plantskola schaktsanerats 2018; Piparböle plantskola i Umeå schaktsanerades 2003-2005 (deponerad på Dåva DAC), osv. Minst ett pilotprojekt är dokumenterat där en kemisk reduktion har tillämpats av SGU 2016 i kombination med schaktsaneringen av punktkällor på Kårehogens plantskola i Orust (Golder Associates, 2018).



Figur 1. Vanligaste efterbehandlingsmetoder för DDT.

2.1. BIOLOGISK NEDBRYTNING

2.1.1. Bakterier

DDX är resistent mot biologisk nedbrytning (pga närvaro av klor och begränsad vattenlöslighet) och det finns inga kända mikrober som kan använda dessa föreningar som en enda kol- och energikälla. Trots det, är biologisk omvandling möjlig genom kometaboliska reaktioner (dvs ske i samband med användningen av andra kol- och energikällor). Biologisk nedbrytning betraktas som en viktig process för den naturliga minskningen av DDX i miljön.

Det finns tiotals kända mikroorganismer och svampar som kan metabolisera DDX (t ex Foght m fl., 2001; Purnomo m fl., 2011; Sudharshan m fl., 2012). Den kompletta nedbrytningen i jord är ganska

begränsad av ett antal faktorer (mängd OM, pH, temperatur, redox potential, fuktighet, andra föroreningar, osv).

En mängd utvecklingsarbete har genomförts i syfte att bryta ner DDX biologiskt under 60-90-talen med fokus på att optimera miljöfaktorer och stimulera bakterier, men med varierande resultat.

Biologisk nedbrytning kan ske:

- Aerobt (kompostering, bioventilering)
- Aerobt/anaerobt (kombinerat)
- Anaerobt

Nedbrytningen accelereras vid högre temperatur och pH och tillräckligt med elektrongivare (t ex kol). Problem med många biologiska nedbrytningsprocesser som testats med specifika bakteriestammar är att processer avbryts när t ex DDT bryts till DDD. Andra typer av bakterier behövs då. Sedan är konkurrensen med befintliga mikroorganismer ett hinder vid saneringar *in situ* eftersom de specifika bakteriestammarna kan utkonkurreras av dessa.

Fullskaliga biosaneringsprojekt är sällsynta i internationell vetenskaplig litteratur, beskrivs mest i rapporter från USA, Australia (Tabell 1). Flera tekniker är patenterade (t ex Xenorem™, DARAMEND®).

Metodbegränsningar som nämns i litteraturen är:

- Svårt att uppnå homogenitet mellan jord och tillsatser – en viss utveckling har gjorts för blandning av uppgrävd jord (t ex motroterade trummor med knivar)
- Nedbrytning av föroreningar inte är tillräcklig för att uppfylla saneringsmål – kombination av flera metoder behövs
- Konkurrens från inhemska mikroorganismer, toxicitet
- Metoder fungerar mycket bättre vid högre DDX halter (industriområden) och inte så bra på jordbruksmark med lägre halter (ca 5-15 mg/kg).

2.1.2. Svampar

”White rot” svampar kan bryta ner organiska föreningar med hjälp av oxidativa lignolitiska enzymer. Tiotalls svampstammar har undersökts. Studier pekar på att DDT nedbrytning och mineralisering till CO₂ kan uppnås till en viss nivå (Morgan m fl., 1991, Paszczyński och Crawford 1995; Bumpus m fl., 1993; Purnomo m fl, 2008-2011), medan andra hävdar att vissa svampar som har påståtts kunna bryta ner DDT (t ex *Phanerochaete chryosporium*) inte spelar någon roll i DDT-nedbrytningen (Kohler m fl., 1988). Nedbrytningseffektivitet i labb med renodlade svampkulturer som isolerades från nötgödsel och tillsattes till en DDT lösning under optimala förhållanden (60 °C) var 47-95 % nedbrytning av DDT. Effektivitetet blev något lägre när svampkulturer blandades med förorenad jord (50-85 % nedbrytning av DDT) (Purnomo m fl., 2011).

”Brown rot” svampar genererar hydroxylradikaler genom extracellulära fentonreaktioner (dvs behöver Fe för att genomföra nedbrytningen) (Purnomo m fl., 2010, 2011). Dessa svampar är inte

lika utforskade och effektiva som "white rot" svampar. Nedbrytning uppnådes i förorenad jord med 43 % DDT minskning (Purnomo m fl., 2011).

Svamp *Pleurotus ostreatus* (Ostronmussling) är en vanlig och en matsvamp som föreslås som den bästa kandidaten för nedbrytningen av DDT. I detta fall odlas svamp först på ett substrat vilken sedan blandas med förorenad jord. Svampen odlas kommersiellt och 25 % av odlade svampar i omvärlden är just ostronmussling. Vid produktion av 1 kg av svampar genereras 5 kg av avfallssubstrat som innehåller rester av näringsämnen och enzymer vilka kan användas i marksaneringsändamål (Purnomo m fl., 2011). Genom att blanda avfallssubstratet från ostronmusslingsodling med DDT-förorenad jord har man uppnått 48 % DDT nedbrytning under 28 dagars försökstid. Motsvarande försök där jord blandades med svampinokulum lede till 37 % nedbrytning av DDT (Purnomo m fl., 2011). För vidare optimering föreslås att *P. ostreatus* kombineras med andra svampar (t ex "White rot") och bakterier (Purnomo m fl., 2011).

2.1.3. Växter (fytosanering)

Några växter har testats för sin förmåga att ta upp DDT, bl a solros (*Helianthus annuus* L) (Almeida m fl., 2018), rajgräs (*Lolium perenne*; *Lolium multiflorum*), pumpa (*Cucurbita pepo* L. Howden), zucchini (*Cucurbita pepo* L. Senator), alfalfa (*Medicago sativa*), strandsvingel (*Festuca arundinacea* Schreb.) (Lunney m fl., 2004) i labb- och växthusförsök. Testade växter har visat en förmåga att ta upp DDX, men inte alla kunde förflytta ämnena till gröna växtdelar. T ex ämnena upptagna av solros, alfalfa, rajgräs och strandsvingel ackumulerades i rötter (Almeida m fl., 2018), vilket innebär att föreningar skulle stanna kvar under markytan om inte rötterna togs bort.

Vissa andra växter (zucchini och pumpa) kunde extrahera relativt höga halter av DDT (32-56 µg av DDX) från jord med ursprungshalten på 3,7 mg/kg DDX och förflytta en stor andel av de upptagna DDX (57-64 %) till de gröna växtdelarna. Dessa skulle behövas skördas och omhändertas (t ex förbrännas). Nedbrytning av DDX i själva växter kunde inte påvisas med en större säkerhet.

Kombinerad behandling mha bakterier (*Stenotrophomonas* stam DXZ9) och rajgräs (*Lolium perenne*) har visat att upp till 81 % DDT och 55 % DDE kunde tas bort från förorenad jord genom (bakteriell) reduktiv deklorering. Ingen förändring har skett för DDD. I detta försök kunde växterna ta upp enbart 3 % av ämnen (Xie m fl., 2018).

2.1.4. Mesofauna

Nedbrytning av DDT med hjälp av daggmaskar har studerats av t ex Lin m fl. (2012) och Xu m fl. (2019). Enligt forskare har ett försumbart bioupptag i maskarna skett, medan nedbrytningen av DDT var påtaglig och orsakades av daggmaskarna genom oxidativ nedbrytning och reduktiv deklorering i maskarna.

Koncentrationer av DDT-metaboliter (DDD, DDE och DDMU) ökade däremot med tiden och jord behandlad med daggmaskar hade signifikant högre produktion av DDD, DDE och DDMU jämfört med jord utan daggmaskar (Lin m fl., 2012). DDD koncentrationer var högre än de av DDE och DDMU (Lin m fl., 2012; Xu m fl., 2019).

2.2. TERMISK BEHANDLING

2.2.1. Termisk desorption (*ex situ*)

Förorenad jord placeras i en reaktor som värms upp till antingen 320-560 °C (högtemperatur process) eller 90-320 °C (lågtemperatur process). Värmen används för att driva vatten och organiska föroreningar från jord för senare rening med t ex aktivkolfilter. Lågtemperaturprocessen ensam är inte effektiv för DDT, men den kan användas i kombination med vakuum.

Mobila anläggningar kan byggas med kapacitet på 15-20 t/h för sandiga jordar och <7 t/h för leriga jordar. Utrustningen medför höga investeringskostnader (totalt-hundratals Mkr). Filtermedium (kol) behöver hanteras genom destruktion eller regenerering.

Bland abiotiska metoder är termisk desorption den mest använda enligt rapporter om fullskaligeförsök (FRTR).

2.2.2. Vitrifiering

Metoden innebär en förglasning av förorenat material på plats eller *ex situ* genom användning av elektroder för att värma upp jorden och smälta den till en glasmassa. Organiska föroreningar pyrolyseras under processen. Gaser samlas upp och behandlas vidare termiskt eller filtreras. Metoden har en hög effektivitet. Behandlad jord kan inte återanvändas, medan glaset kan användas i t ex konstruktioner.

2.2.3. Förbränning

Jord förbränns vid 650-1110 °C. Mycket hög effektivitet (99,99 %) kan uppnås, men metoden är mycket dyr.

2.3. KEMISK BEHANDLING

2.3.1. Oxidativ nedbrytning (*kemisk oxidation*)

Metoden omfattar tillförsel av oxidationsmedel, som ge upphov till produktion av fria radikaler (OH^{*}) som angriper organiska molekyler och bryter ner dem. Oxiderande kemikalier och katalysatorer som vanligtvis används är väteperoxid, natrium peroxodisulfat (persulfat), calcium och magnesium peroxider, Fe(II), Fe(III), EDTA-Fe(II), olika övergångsmetaller, etc. (t ex Goi m fl., 2012; Villa och Nogueira, 2006). DDT i sig är ganska oxiderad och elektronegativ förening, vilket gör att reduktiva processer är mer vanliga i naturen. Teknikutvecklingen avser huvudsakligen vattenrening och bästa resultat uppnås i kombination med biologisk nedbrytning (labbskala).

2.3.2. Reduktiv dehalogenering (*deklorering*) (*kemisk reduktion*)

Metoden innebär tillförsel av reduktionsmedel (elektrongivare, t ex Fe⁰) vilket stimulerar biologiska processer då klor byts ut mot vätejoner (deklorering). En elektronmottagare (t ex OM) är nödvändig och högre temperaturer samt högre pH är fördelaktiga. Metoden omfattar i själva verket en kombination av kemiska och biologiska processer. Forskning pågå om processoptimering med avseende på olika tillsatser (kelater, surfaktanter, organiska syror, alger, metallkatalysatorer,

lösningsmedel, aktivkol, biokol, Fe-oxider, Fe, AL-sulfater) (t ex Alonso m fl 2002; Hale m fl., 2013; Ma m fl., 2018); användning av kompositmaterial, t ex nZVI-vitamin B12 på diatomitmatris (Dror m fl., 2012), samt kombination med andra metoder såsom elektrokemi (eldriven reduktion) (t ex Martin m fl., 2016).

2.3.3. Kombination av kemisk reduktion och oxidation

De två metoderna kan kombineras genom t ex tillsats av natriumbikarbonat (deklorering) och kaliumpermanganat (oxidation). Upp till 85 % nedbrytningseffektivitet har uppnåtts på DDT, men metoden är mindre effektivt för DDE och DDD (Correa-Torres m fl., 2016).

2.3.4. Lösningsmedelbaserad extraktion

Lösningsmedel och deras kombinationer (t ex etanol, propanol) används för att ta bort DDT från jord. Metoden oftast kombineras med andra tekniker för att slutföra saneringen (bryta ner DDX): t ex med katalytisk deklorering (Pd/C), hydrodeklorering, bionedbrytning.

Tabell 1. Sammanställning av metoder som har tillämpats i pilot- och storskaliga efterbehandlingsprojekt.

Metod	Kommersiell teknik	Dokumenterade storskaliga försök	Försöksupplägg	Effektivitet	Begränsningar	Referenser
BIOTISK (nedbrytning)						
Mikroorganismer						
Aerob/anaerob kompostering • kombination av kemisk och biologisk nedbrytning	Xenorem™ Tillsats av gödsel, träflis, kompostering med aeroba/anaeroba behandlingsfaser	Stauffer Management Company Superfund Site, Tampa, Florida, USA	kogödsel och halm tillsattes 5 ggr under 48 v; ca. 765 m ³ jord behandlats	DDT: 88,4 mg/kg → 1,2 mg/kg (98 %) efter 14-veckor DDD: 242 (162) mg/kg → 23 mg/kg (90,5 %) reduktion (saneringsmålet uppnåddes inte) DDE: 11,3 mg/kg → 6,8 mg/kg (40 %)	Svårt att uppnå homogenitet mellan jord och tillsatser; Tillsatser kan öka jordvolymen upp till 40 %	Frazar, 2000 US EPA, 2001 US EPA, 2005 Li, 2007
		Helena Chemical Company (Tampa plant), Florida, USA		Detaljer hittades inte		Frasar, 2000
• kombination av kemisk och biologisk nedbrytning	DARAMEND® Tillsats av OM + näringsämnen (20 vt%) -Fe ⁰ (10-50 vt%) och vatten 80-90% av fältkapacitet för att uppnå lågredox (-250 till -500 mV) inom 24 tim www.adventus.eu www.adventusremediation.com	T.H. Agricultural and Nutrition Superfund Site, Montgomery, Alabama, USA (2003)	2 % tillsats, 12 cykler, 5 mån, 4500 t	DDT: 84,5 mg/kg → 8,65 mg/kg (90 %)		US EPA, 2005 Telesz, Seech, 2012
		W.R. Grace site, Charleston, South Carolina, USA (1995)	8 mån, 250 t, pilotskalig	DDT: 89,7 mg/kg → 16,5 mg/kg (82 %)		US EPA, 2005
		Confidential Chemical Facility in Southern California, USA	0,7 % tillsats, 350 t, upp till 9 cykler, pilotskalig	DDT: 84-96%		Telesz, Seech, 2012
		Future Residential Development Site, Toronto, Ontario, Canada	<i>In situ</i> ; 2 cykler Ca 100 ha	DDT: 1,9 mg/kg → 0,98 mg/kg (49 %) efter 1 cykel, DDT: 2,05 mg/kg → 0,66 mg/kg (68 %) efter 2 cykler. DDE: 2,38 mg/kg → 1,11 mg/kg (53 %) efter 1 cykel;		PeroxyChem, 2014; Telesz, Seech, 2012

				DDE: 2,37 mg/kg → 0,8 mg/kg (66 %) efter 2 cykler		
		Former chemical factory, Ontario, Canada	250 t	DDT, DDD, DDE: 99,5 %		Frazar, 2000
		Kårehogens plantskola i Orust, Sverige	5 cykler. Varje cykel bestod av 12 dygn anaerob behandling följt av 2 dagar aerob.	Viss nedbrytning observerades genom jämföra halter av DDT och DDD respektive DDE. Inga kvantitativa slutsatser.		Golder Associates, 2018.
Anaerob nedbrytning	SABRE^{TR} (<i>Simplex Anaerobic Biological Remediation</i>) Tillsats av mikroorganismer i anaerob miljö	The Bowers Field, Ellensburg, WA, USA	Behandlas i bioreaktor, vatten och fosfat tillsattes; Redox -200 mV, pH kring 7, temp. 35-37 °C, behandlingstid: 23 dagar	Några mg/kg DDT → icke detekterbara halter. Ingen info om DDE, DDD.	Mikroorganismer måste isoleras från förorenat område och kultiveras i laboratorium	Frazar, 2000
Aerob nedbrytning	Kompostering	Savannah River site, USA (2001)	Kompostering på plats, tillsatta näringsämnen och hästgödsel, 3 mån, blandats om flera ggr under behandlingen, bakterietillväxt med flera storleksordningar	DDT: 83-96 % efter 12 v DDE: 60-76% DDD – från 44 % till ökade halter	Kostnad för behandling av ca 460 m ³ var ca 3 mln kr (pga dyr blandare)	US DOE, 2003
	Gene Expression Factor	Mantegani Property, South San Francisco, California	<i>In situ</i> tillsats av platsspecifika proteiner, kalk och	DDT+DDE: 9,0 mg/kg → <0.5 mg/kg (94,5 %) inom tre veckor	Lämpligast protein måste väljas baserat på platsspecifika	US EPA, 2010 www.biotechrestorations.com

	Tillsats av platsspecifika proteiner som återställer bakterier, +andra tillsatser: kalk, OM, gödsel. https://biotechrestore.com		andra ospecificerade jordtillsatser, april-maj 2006, Området vattnades varannan vecka.		förhållanden	
Växter						
		Aberdeen Persicide Dump Site, North Carolina, USA	Hybridpoplar, 3500 träd, 3 ha	Nedbrytningen följdes inte upp		Frasar, 2000 US EPA, 2004
ABIOTISK (separation och/eller nedbrytning)						
Kemisk						
Lösningsmedel baserad extraktion	Terra-Kleen™ upp tik 14 organiska syror används och extraherade pesticider bryts ner biologiskt. Ångor samlas, kondenseras och behandlas. Lösningsmedel filtreras och återanvänds	Stockton, California, USA (1996)	ca 300 t, 3 cyklar + ångextraktion i slutet	DDT 80,5 mg/kg →0,093 mg/kg (99,9%); DDD 12,2 mg/kg →0,024 mg/kg (99,8%); DDE 1,5 mg/kg →0,009 mg/kg (99,4%)		Meckes m fl, 1996; US EPA, 1998
Termisk						
Termisk desorption (+filterteknik)	LTTA® (Canonie)	Arizona, USA, pesticidfabrik (1992)	34 t/h; 51 000 t; 380-400 °C; reakt.tid 9-12 min;	DDX: 5-120 mg/kg DDT 99,8 - >99,9 %; DDD 98,8 - >99,9 %; DDE 81,9 – 97,8 %	Dyr (ca 1300-2000 kr/t)	US EPA, 1995
	LTTD (Williams Environmental)	Site B – pesticidfabrik (konfidentiell) (1995)	26 000 t; temp. 385-400 °C; 15-20 min;	Saneringsmålen för DDT 2,94 mg/kg; faktiska uppnådda		https://frtr.gov/costperformance/profile.cfm

	<i>Services, Inc.)</i>		30 t/h	halten var 0,18 mg/kg		?ID=333&CaseID=333
	Vakuumböbättrad LTTD	FCX Washington Superfund Site, North Carolina (1995-1996)	reakt.tid 4 h, temp. 177 °C	saneringsmål 1 mg/kg uppnåddes		https://frtr.gov/costperformance/profile.cfm?ID=69&CaseID=69
		T.H. Agriculture and Nutrition Site, OU2, Albany, Georgia (1999)	10 424 t; temp. ~520 °C	saneringsmålen för DDT 94 mg/kg uppnåddes		https://frtr.gov/costperformance/profile.cfm?ID=374&CaseID=374
		T. H. Agriculture & Nutrition Company Superfund Site, Albany, Georgia (1993)	4300 t; temp 445-580 °C	98 %		https://frtr.gov/costperformance/profile.cfm?ID=277&CaseID=277
		Sand Creek Industrial Superfund Site, Commerce City, Colorado, pesticidförvaring (1994)	13 000 t; 34-40 t/h;	Ingen information	saneringsmål uppnåddes inte alltid efter en behandling. Upprepade behandlingar behövdes	https://frtr.gov/costperformance/profile.cfm?ID=243&CaseID=243
	Anaerobic Thermal Processor (ATP) system <i>(mobile rotary kiln thermal desorber)</i>	Pristine Inc. Superfund Site, Reading, Ohio, (1993-1994)	12 800 t; 10 t/h.	DDT: 0,11 - 8,2 mg/kg. Slutkoncentrationer specificeras inte		https://frtr.gov/costperformance/profile.cfm?ID=227&CaseID=227
	Directly-heated thermal desorption (DTD)	Villawood site, Australia (2015), Orica Australia Pty Ltd.	ex-situ; 27 000 m ³ , 35 t/h; 30 min; temp. 300-450 °C; gasbehandling vid 1000°C;	DDX=2000 mg/kg -> <2 mg/kg		https://www.orica.com/Locations/Asia-Pacific/Australia/Villawood-Remediation/Remediation-Project#monitoring
	Termisk desorption med Gas-phase chemical reduction (GPCR™)	Kwinana Commercial Operations, Australia (1995-2000)	Termisk desorption vid 600 °C i anaerob miljö; gaser leds genom GPCR™ reaktor, reagerar	DDT: effektivitet >99,99% Föroreningar konverteras till metan och vatten		https://www.orica.com/Locations/Asia-Pacific/Australia/Villawood-Remediation/Key-Documents#.XUp4HPlza9J

			med tillsatt H ₂ vid 850-900 °C; 2200 t			
Vitrifierig	GeoMelt™ www.geomelt.com	Parsons Chemical Superfund Site, Grand Ledge, Michigan, USA		DDT: 340 mg/kg → <0,016 mg/kg (99 %)	jord kan inte återanvändas	US EPA, 2010
		Wasatch Chemical, Salt Lake City, Utah, USA		DDT: ingen information om effektivitet		US EPA, 2010
Förbränning		The FMC Corporation - Yakima Pit Superfund Site, Yakima, Washington (1993)	Ca 4000 m ³ ; 60 kg/min; Förbränning vid 650°C; förbränning av gaser vid 1107°C.	DDT 210 mg/kg; DDD 76 mg/kg; DDE 28 mg/kg Slutkoncentrationer specificeras inte, men påstås att 99,99% tagits bort	Enormt dyr (ca 60 mln kr för detta projekt)	https://frtr.gov/costperformance/profile.cfm?ID=72&CaseID=72
Mechanokemisk dehalogenering						
	MCD™ (“ball milling”)	Fruitgrowers Chemical Company Site, Mapua, New Zealand		DDX: 717 mg/kg → 64,8 mg/kg (91 %)		US EPA, 2010

3. EFTERBEHANDLING AV DDX I SVENSKA HANDELSTRÄDGÅRDAR

I den nationella databasen över förorenade områden (EBH-stödet) finns cirka 3700 handelsträdgårdar (plantskolor) (SGI, 2017) där användningen av organiska bekämpningsmedel, inklusive DDT, pågått från 1940-talet tills DDT förbudet 1969. Statens geotekniska institut (SGI) har sammanfattat miljötekniska undersökningar som har genomförts i 101 handelsträdgårdar (SGI, 2017). Bland de områdena fanns 77 där DDT påträffats i jord. Maxhalten av DDX uppmätt i 553 analyserade jordprover var 3 mg/kg med medelvärdet på 0,18 mg/kg. Svenska generella riktvärdet för DDT_{summa} (DDX) är 0,1 mg/kg för känslig markanvändning (KM) och 1 mg/kg för mindre känslig markanvändning (MKM) (Naturvårdsverket, 2016). Antal områden där DDX överskred KM värdet var kring 23 % och enbart i ett fåtal områden (några %) överskred DDX halter i jord MKM värdet. Endast i ett område har DDE påträffats i grundvatten (0,02 µg/l).

SGI har beräknat ett hälsoriskbaserat riktvärde för KM avseende DDX till 3,4 mg/kg (SGI, 2017). Det innebär att ingen av de undersökta handelsträdgårdarna överskrider detta värde.

Eftersom DDX halterna i jord är relativt låga, är efterbehandlingsmetoder som baseras på uppgrävning, transporter och kostnadsintensiva processer (kemiska, termiska, biologiska) inte motiverade, även om dessa kan reducera DDX halter till det svenska generella KM-värdet (Tabell 1). Metoder som kan tillämpas *in situ* och som baseras på biologiska nedbrytningsprocesser kan vara mer relevanta. Bland dessa, kan användningen av daggmaskar och stimulering av befintliga bakterier kunna övervägas. Eftersom växter i sig inte har visat någon större effekt för DDX-nedbrytning, skulle fytotekniker (om sådant övervägs) behöva kombineras med andra organismer, t ex bakterier.

En annan intressant metod som beskrivs i vetenskaplig litteratur är användning av matsvamp ostronmussling (*Pleurotus ostreatus*). 70 % nedbrytningseffektivitet kan uppnås i jord (Purnomo et al., 2011). Metoden har testats endast i en labbmiljö och det är svårt att avgöra huruvida metoden kan tillämpas *in situ* i stor skala eller inte.

Även DDT nedbrytning med daggmaskar har testats enbart i en labbmiljö. De få labbförsök som detaljerat beskrivs i vetenskaplig litteratur sammanfattas i Tabell 2. Om den i labb testade maskdensiteten (15 individer/kg jord) tillämpades i fält, skulle 24 miljoner maskar behövas per hektar. Det är därför viktigt att testa metoden i pilotskala för att bedöma metodens lämplighet att användas i storskaliga projekt med avseende på praktisk genomförbarhet och uppnådd nedbrytningseffektivitet. Det är troligt att en lägre densitet av maskar, lägre temperatur och fukthalt skulle påtagligt minska nedbrytningseffektiviteten i fält.

Dagmask	Antal individer / kg jord	Inkubationsförhållanden	DDT starthalt, mg/kg	DDT sluthalt, mg/kg	Fördelar	Nackdelar	Referens
<i>Amyntas robustus</i> E. Perrier	15 - 30	Tid: 360 dagar; 60 % fukthalt; 30 °C lufttemp.	2	0,6-0,7	Stimulerar bakterier i jord som bidrar till DDT nedbrytning	Bryter enbart DDT och inte metaboliter (DDE och DDD)	Lin m fl, 2012
			4	2-1,5			
<i>Eisenia foetida</i>	15 - 30		2	0,75-0,9			
			4	1,4-2			
<i>Amyntas robustus</i> E. Perrier	15	Tid: 176 dagar	4	0,5-0,7			Xu m fl, 2019

Metoder som tillämpats *in situ* har ofta låg effektivitet vid låga halter och det finns problem med att uppnå ordentlig homogenisering, rätt temperatur och fukthalt m m. Om man dessutom förlitar sig på specifika mikroorganismer som tillsätts jorden kommer dessa att få kämpa en tuff kamp om kolkällor och näringsämnen med befintlig mikroflora, som bevisligen är konkurrenskraftig i den aktuella miljön.

En mera rimlig metod är att stimulera jordens mikroflora allmänt och dra nytta av såväl kometabolism som eventuell förekomst av organismer som kan nyttja DDX i olika processer, t ex som elektronacceptor. En vitalisering av jord är en standard jordbruksteknik, man tillsätter näring och ibland även organiskt material och blandar jorden. Man kan öka näringsstatusen genom att odla grödor som plöjs ner i jorden och/eller tillföra gödsel och närsalter. Redoxpotentialen varierar över säsongerna, men kan även påverkas genom plogning och dämning. En kombination med tillsats av elementärt järn verkar även rimligt eftersom redoxreaktioner med järn hör till de snabbaste i markvatten.

Blandningen av jord med tillsatser *in situ* är dock en stor begränsning. En till svårighet med behandlingar *in situ* är att enzyms aktivitet är temperaturberoende och därför får man räkna med långa behandlingstider vid låga temperaturer. I svenskt klimat kan det innebära att konverteringsprocesserna endast pågår under en kort period under högsommaren. Biologisk vitalisering kan därför kombineras med uppvärmning av jorden. Eftersom DDX i allmänhet har fastlagts i jordens ytskikt behöver inte jorden värmas på djupet. Ett sätt att höja temperaturen skulle kunna vara att ändra markytans albedo t ex genom att täcka med svart plast. En annan metod skulle kunna vara att installera och driva en vanlig markvärmearläggning baklänges, dvs ta värme från luften och tillsätta den i marken. Detta kräver dock utrustning och el. Eftersom alla tilltänkta reaktioner sker i vattenlösning kan man utgå från att markens fukthalt är viktig och en faktor som borde studeras i detalj.

4. SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER

Termiska processer är de enda beprövade metoderna som garanterat ger en långtgående destruktion eller avdrivning av DDX. Sådana metoder är främst rimliga för behandling av jordar med höga föroreningshalter.

Andra *ex situ*-metoder dras även de med höga kostnader, vare sig de är kemiska, elektriska eller biologiska. Till skillnad från förbränning, pyrolys och termisk avdrivning ger en mindre fullständig nedbrytning eller avdrivning av DDX.

För stora volymer av jord med låga halter av förorening framstår *in situ*-behandling genom markvitalisering som det enda rimliga alternativet. Hur den påverkas av näringsstatus, elektrondonatorer, fukthalt och temperatur under svenska klimatförhållanden bör undersökas vidare.

Olika tillsatser av anpassade mikroorganismer eller genetisk påverkan av befintlig mikroflora kan tillföra någon effekt, men kostnadseffektiviteten är diskutabel.

REFERENSER

Almeida MV de, Rissato SR, Galhiane MS, Fernandes JR, Lodi PC, Campos MC de. 2018. *Quimica Nova* 41, 251-257.

Alonso F, Beletskaya IP, Yus M. 2002; Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides. *Chemical Reviews* 102, 4009-4091.

Bumpus JA, Powers RH, Sun T, 1993. biodegradation of DDT by *Phanerochaete chryosporium* . *Mycologia* 97, 95-98.

Correa-Torres SN, Kopytko M, Avila S. 2016. Efficiency of modified chemical remediation techniques for soil contaminated by organochlorine pesticides. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 138 012020. doi:10.1088/1757-899X/138/1/012020

Dror I, Jacov OM, Cortis A, Berkowitz B. 2012. Catalytic transformation of persistent contaminants using a new composite material based on nanosized zero-valent iron. *ACS Applied Matereial Interfaces* 4, 3416–3423.

Frazar C. 2000. The bioremediation and Phytoremediation of pesticide-contaminated sites. <https://clu-in.org/download/techdrct/tdfrazar.pdf>

Foght J, April T, Biggar K, Aislabie J. 2001. Bioremediation of DDT-Contaminated Soils: A Review. *Bioremediation Journal* 5, 225-246.

FRTR. The Federal Remediation Technologies Roundtable. Remediation technologies Screening Matrix and reference Guide, Version 4.0. URL: https://frtr.gov/matrix2/top_page.html

Goi A, Viisimaa M, Karpenko O. 2012. DDT-Contaminated Soil Treatment with Persulfate and Hydrogen Peroxide Utilizing Different Activation Aids and the Chemicals Combination with Biosurfactant. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 15 (1).

Golder Associates, 2018, Pilotstudie Kårehogen. Rapport till Elander Miljöteknik och SGU 180625. Uppdragsnummer 1671497.

Hale SE, Jensen J, Jakob L, Oleszczuk P, Hartnik T, Henriksen T, Okkenhaug G, Martinsen V, Cornelissen G. 2013; Short-term effect of the soil amendments activated carbon, biochar, and ferric oxyhydroxide on bacteria and invertebrates. *Environmental Science and Technology* 47, 8674–8683.

Jakobi G, Kirchner M, Henkelmann B, Körner W, Offenthaler I, Moche W, Weiss P & Schaub M. 2015. Atmospheric bulk deposition measurements of organochlorine pesticides at three alpine summits. *Atmospheric Environment* 101, 158-165.

Jägerbrand, M. 2018. 50 år sen svenska förbudet av DDT. ATL Lantbruk. URL: <https://www.atl.nu/lantbruk/sverige-forst-ut-1969-nu-ar-ddt-forbjudet-varlden-over/>

Kohler A, Jager A, Willerschauen H, Graf H. 1988. Extracellular ligningase of *Phanerochaete chryosporium* has no role in degradation of DDT. *Applied Microbiology and Biotechnology* 29, 618-620

Li L, 2007. Remediation Treatment Technologies: Reference Guide for Developing Countries Facing Persistent Organic Pollutants. Published by United Nations Industrial Development Organisation (UNIDO), Vienna.

<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.586.2815&rep=rep1&type=pdf>

Lin Z, Li X-M, Li, Y-T, Huang D-Y, Dong J, Li F-B. 2012. Enhancement effect of two ecological earthworm species (*Eisenia foetida* and *Amyntas robustus* E. Perrier) on removal and degradation processes of soil DDT. *Journal of Environmental Monitoring* 14, 1551-1558.

Lunney AI, Zeeb BA, Reimer KJ. 2004. Uptake of Weathered DDT in Vascular Plants: Potential for Phytoremediation. *Environmental Science and Technology* 38, 6147-6154.

Ma X, Liu S, Liu Y, Li Q, Gu G, Xia C. 2018 New insights into the effect of base on the dechlorination of DDT in isopropanol-water over Pd/C catalyst under mild conditions. *Chemical Engineering Journal* 351, 756-765.

Martin ET, McGuire CM, Mubarak MS, Peters DG. 2016. Electroreductive remediation of halogenated environmental pollutants. *Chemical Reviews* 116, 15198-15234.

Meckes MC, Engle SW, Kosco B. 1996. Site Demonstration of Terra-Kleen Response Group's Mobile Solvent Extraction Process. Technical paper. Air & Waste Management Association 46, 971-97
<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/10473289.1996.10467532>

Morgan, P.; Lewis, S. T.; Watkinson, R. J. 1991. Comparison of abilities of white-rot fungi to mineralize selected xenobiotic compounds. *Applied Microbiology and Biotechnology* 34, 693-696.

Naturvårdsverket, 2016. Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark (tabellen publicerad juni 2016)
<https://www.naturvardsverket.se/upload/stod-i-miljoarbetet/vagledning/fororenade-omraden/berakning-riktvarden/generella-riktvarden-20160707.pdf>

PeroxyChem, 2014. Daramend case study. Environmental Solutions. Document 18-01-ESD-14
<http://www.peroxychem.com/media/104114/daramend-case-study-ontario-canada-18-01-esd-14.pdf>

Purnomo, A.S., Kamei, I., Kondo, R., 2008. Degradation of 1,1,1-trichloro-2,2-bis (4-chlorophenyl) ethane (DDT) by brown-rot fungi. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 105, 614-621.

Purnomo, A.S., Mori, T., Kamei, I., Nishii, T., Kondo, R., 2010. Application of mushroom waste medium from *Pleurotus ostreatus* for bioremediation of DDT-contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 64, 397-402.

Purnomo AS, Mori T, Kamei I, Kondo R. 2011a. Basic studies and applications on bioremediation of DDT: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 921-930.

Purnomo, A.S., Mori, T., Takagi, K., Kondo, R., 2011b. Bioremediation of DDT contaminated soil using brown-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 691-695.

SGI (Statens geotekniska institut), 2017. Föroreningsproblematik vid gamla handelsträdgårdar – råd vid miljötekniska undersökningar. SGI Publikation 34, Linköping.

Sudharshan SS, Naidu R, Mallavarapu M, Bolan N. 2012. DDT remediation in contaminated soils: a review of recent studies. *Biodegradation* 23, 851–863.

Paszczynski A, Crawford RL. 1995. Potential for Bioremediation of Xenobiotic Compounds by the White-Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Biotechnology Progress* 11, 368-379.

Telesz S, Seech A. 2012. In Situ Chemical Reduction for Remediation of Soil Containing Chlorinated Pesticides and Herbicides. FMC Environmental Solutions. <https://www.esaa.org/wp-content/uploads/2015/06/12-Telesz.pdf>

US EPA, 1995. Application Analysis Report: Low Temperature Thermal Aeration (LTTA) Process, Canonie Environmental Services, Inc. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/10001U8C.PDF?Dockey=10001U8C.PDF>

US EPA, 1998. Terra-Kleen Response Group, Inc. Solvent extraction technology. Innovative technology evaluation report. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/100024GN.PDF?Dockey=100024GN.PDF>

US EPA, 2001. Use of Bioremediation at Superfund Sites. EPA 542-R-01-019. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/bioremediation_542r01019.pdf

US DOE, 2003. The use of enhanced bioremediation at the Savannah River site to remediate pesticides and PCBs. WSRC-MS-2003-00659. <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/pcb/Savannah-River-ms2003659.pdf>

US EPA, 2004. Phytoremediation at Aberdeen Pesticide Dumps in North Carolina. Phytotechnology Project Profiles: https://clu-in.org/products/phyto/search/phyto_details.cfm?ProjectID=40

US EPA, 2005. Reference Guide to Non-combustion Technologies for Remediation of Persistent Organic Pollutants in Stockpiles and Soil. EPA-542-R-05-006. https://frtr.gov/costperformance/pdf/remediation/pops_report.pdf

US EPA, 2010. Reference Guide to Non-combustion Technologies for Remediation of Persistent Organic Pollutants in Soil. Second Edition – 2010. EPA 542-R-09-007. https://clu-in.org/download/remed/POPs_Report_FinalEPA_Sept2010.pdf

Villa, R.D., Nogueira, R.F.P., 2006. Oxidation of p, p' DDT and p, p' DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in slurry system. *Science of the Total Environment* 371, 11-18.

Xie H, Zhu L, Wang J. 2018. *Stenotrophomonas* strain DXZ9 and ryegrass (*Lolium perenne*) enhances DDT and DDE remediation. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 31895–31905.

Xu H-J, Bai J, Li W-Y, Zhao L-X, Li Y-T. 2019. Removal of persistent DDT residues from soils by earthworms: A mechanistic study. *Journal of Hazardous Materials* 365, 622–631.