

Tiltak på eksplosivforurenset grunn – innledende studier på laboratoriet og i felt

Marthe Petrine Parmer, Tove Engen Karsrud, Arnt Johnsen, Helle K. Rossland,
Silje V. Nordås, Anita Larsen, Anne Myran og Øyvind Voie

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

24. november. 2010

FFI-rapport 2010/00398

108902

P: ISBN 978-82-464-1856-8

E: ISBN 978-82-464-1857-5

Emneord

Eksplosiver

Forurenset grunn

Tiltak

Skyte og øvingsfelt

Kompostering

Alkalisk hydrolyse

Godkjent av

Kjetil Sager Longva

Prosjektleder

Jan Ivar Botnan

Avdelingssjef

Sammendrag

To forskjellige tiltak for å redusere innholdet av eksplosiver i forurenset jord har blitt testet ut i felt. Metodene er kjemisk behandling ved kalking og biologisk nedbrytning ved kompostering. Undersøkelsene har vært en del av et innledende studie for å se på metoder aktuelle som remedieringsteknikker i norske skyte- og øvingsfelt.

Kalking av eksplosivforurensende områder er en billig og effektiv metode som kan egne seg for norske forhold. Metoden har vist seg effektiv med hensyn på å bryte ned eksplosivrester i jord i flere amerikanske studier. En viktig fordel er at metoden kan brukes direkte på stedet. En unngår dermed å grave dypt i jorden for å fjerne masse noe som medfører en fare for å støte på blindgjengere.

Kalking ble testet ut i laboratorieforsøk, før det ble etablert forsøk i felt på demoleringsplassen i Svånådalen i Hjerkinnskyte- og øvingsfelt. Biologisk nedbrytning ved kompostering ble kun testet ut i felt etter at de forskjellige forsøksparametrene ble bestemt ut fra et litteraturstudie. I kalk- og kompostområdene ble det også plassert ut flere partikler av eksplosiver med kjent vekt, for å undersøke hvordan de to tiltakene ville påvirke disse over tid.

Forsøksområdene ble prøvetatt ved start, samt 6 og 12 uker etter forsøksetablering. Foreløpig peker resultatene på at det har vært en nedgang i eksplosivinnhold både i kalket og kompostert område, og det kan se ut til at tiltakene kan ha en effekt på konsentrasjonen av TNT i jorden. Det viser seg derimot også at det har vært en nedgang i eksplosivinnholdet i kontrollområdet, der en bare hadde krafset opp jorden. I jorda behandlet med kalk, ble noen av eksplosivene degradert under ekstraksjon. Dette har mest sannsynlig en innvirkning på resultatene, og må undersøkes nærmere i videre studier.

Den heterogene fordelingen av eksplosivforurensning samt problemer med ekstraksjon før analyse gjør at det på nåværende tidspunkt blir for tidlig å trekke noen endelige konklusjoner, og det anbefales at forsøkene følges over lengre tid, og at det tas fler prøver i neste feltsesong.

English summary

Two different techniques to decrease contamination from explosives in soils have been tested in this laboratory and field study. The tests have been part of a preliminary study to evaluate methods suitable for remediation of explosive contaminated soil in Norwegian shooting ranges. The methods tested were composting and alkaline hydrolysis by addition of hydrated lime to the soil.

Test parameters for the addition of hydrated lime were determined in laboratory experiments with soil collected from several Norwegian shooting ranges. Parameters used in the compost experiment were based on a literature study.

The field experiments were carried out at an old demolition site within Hjerkin shooting range. The soil at the demolition site is heavily contaminated with high levels of several different explosives. The areas treated with lime and compost were sampled at start, and after 6 and 12 weeks. Preliminary results show that there have been small decreases in the contamination levels, especially of TNT. There has also been a small decrease of TNT in the control area. In the soil treated with lime, some of the explosives were degraded during extraction. This issue has to be investigated further. It is at this time too early to draw any final conclusions. It is recommended that the experiments are followed over a longer period of time and that the test areas are sampled again after one year.

Innhold

1	Innledning	7
1.1	Bakgrunn	7
1.2	Tiltak på eksplosivforurenset grunn	8
1.2.1	Alkalisk nedbrytning av eksplosiver ved behandling med kalk	8
1.2.2	Biologisk nedbrytning i form av kompostering	10
1.3	Valg av lokalitet	12
2	Gjennomføring av forsøk	14
2.1	Laboratorieforsøk	14
2.2	Forsøksoppsett demoleringsplassen på Hjerkin	14
2.2.1	Område 1: Alkalisk hydrolyse	16
2.2.2	Område 2: Kompostering	16
2.2.3	Område 3: Kontroll	17
2.2.4	Eksplosivpartikler	17
2.2.5	Prøvetaking	17
3	Kjemisk analyse av eksplosiver og nedbrytningsprodukter	18
3.1	Forbehandling	18
3.2	Ekstraksjon og kjemisk analyse av jordprøver	18
3.2.1	Ekstraksjon	18
3.2.2	LC-MS	18
4	Resultater og diskusjon	19
4.1	Laboratorieforsøk	19
4.1.1	Ekstraksjon av prøver tilsatt hydratkalk	19
4.1.2	Kvantifisering av prøver	20
4.1.3	Tilsetting av hydratkalk til jord med høye nivåer av TNT, RDX og TNB	20
4.1.4	Tilsetting av hydratkalk til jord med høye nivåer av TNT, RDX og HMX	22
4.1.5	Tilsetting av hydratkalk til jord med høye nivåer av HMX	23
4.1.6	Tilsetting av hydratkalk til jord med høye nivåer av 2,6-DNT og 2,4-DNT	23
4.1.7	Oppsummering laboratorieforsøk	24
4.2	Testing av tiltak på demoleringsplassen på Hjerkin	25
4.2.1	Område 1: tilsats av hydratkalk	26
4.2.2	Område 2: kompostering	27
4.2.3	Område 3: Kontroll	28
5	Oppsummering og videre arbeid	29
6	Forkortelser	31

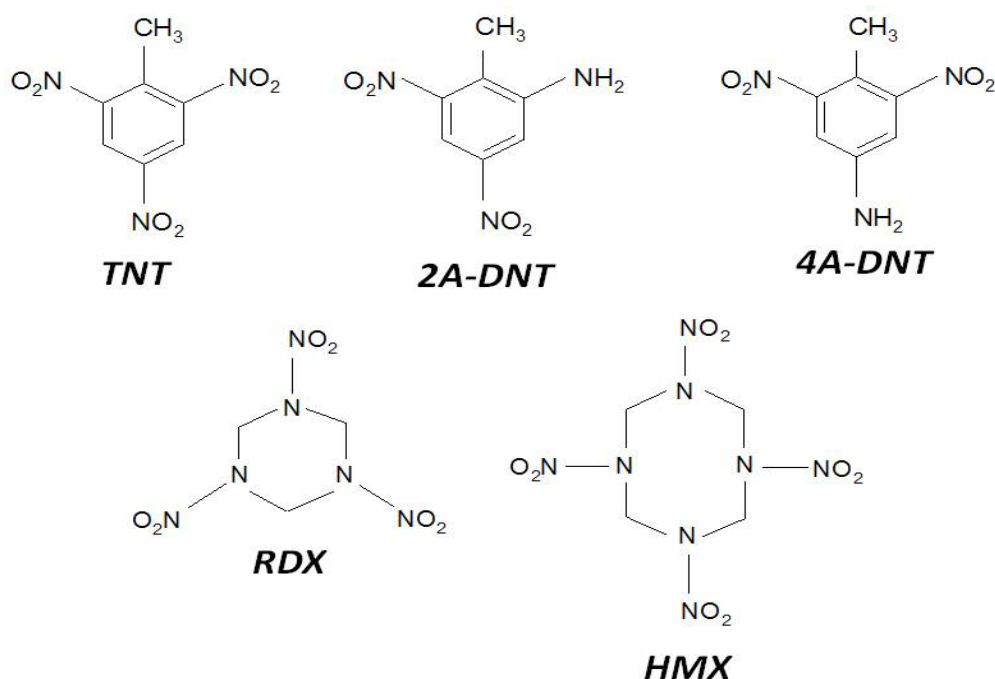
7	Referanser	32
	Appendix A Analyserapporter	34
	Appendix B Værstatistikk for Fokstugu Fjellstue i Dovre (Oppland) fra www.yr.no	38

1 Innledning

1.1 Bakgrunn

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI) har i de siste årene undersøkt forekomsten av forurensning fra ammunisjon med hensyn på eksplosiver i Forsvarets skyte- og øvingsfelt [1;2]. Eksplosiver er en gruppe av kjemiske forbindelser som kan utgjøre en miljø- og helserisiko da flere av dem er både giftige og kreftfremkallende [3].

I skytefelt er eksplosivforurensningen svært heterogent fordelt og forekommer ofte i form av partikler på ulike størrelser [4]. Rester av eksplosiver kan potensielt befinne seg i store områder da skytefeltene har vært i bruk gjennom mange år, og målområder og standplasser kan ha blitt flyttet på. Resultater fra ulike norske skyte- og øvingsfelt viser at forurensningen er lokalisert til målområder og demoleringsplasser, men forekommer også på f.eks. standplasser. Eksplosivene 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazin (RDX), 1,3,5,7-tetranitroperhydro-1,3,5,7-tetrazosin (HMX) og nedbrytningsprodukter av TNT forekommer i høyest konsentrasjoner, de ulike forbindelsene er vist i Figur 1.1 [1]. I enkelte områder kan forurensningen forekomme i så høye nivåer, at risikoen for helse og miljø gjør det nødvendig å utføre forskjellige typer tiltak for å fjerne forurensningen.



Figur 1.1 I norske skyte- og øvingsfelt blir det funnet mest av TNT, RDX, HMX og nedbrytningsproduktene 2A-og 4A-DNT [1].

1.2 Tiltak på eksplosivforurenset grunn

Ved remediering skiller en mellom tiltak utført på stedet (*in situ*) eller behandling der massene fjernes fra stedet til en ny lokalitet og prosesseres i anlegg (*ex situ*). Davis et al. 2006 [5] har satt opp 5 kriterier for at tiltak på eksplosivforurensete områder skal være vellykkede og effektive.

Valgt metode:

- må være gjennomførbare i avsidesliggende områder
- må medføre lave kostnader da det ofte er snakk om store arealer som skal behandles
- bør helst ikke innebære store inngrep i miljøet for eksempel ved graving, på grunn av fare for blindgjengere
- må kunne brukes på et spekter av eksplosiver og helst føre til omdanning til stoffer som ikke er giftige
- bør også kunne bryte ned eksplosiver i partikkelform

In situ metoder er ofte forholdsvis enkle metoder som medfører lave kostnader og mindre inngrep på den forurensete lokaliteten. Slike metoder kan derimot ha manglete effektivitet, og mindre kontroll på enkelte parametere gir større sjanse for dannelse av giftige nedbrytningsprodukter.

Ex situ metoder fører til rask og fullstendig nedbrytning når massen først er transportert til anlegg, men medfører store kostnader ved transport og bygging av kompliserte konstruksjoner. Som følge av blindgjengerfare kan store inngrep i et skytefelt være forbundet med høy sikkerhetsrisiko. Sett fra både et sikkerhets- og kostnadsperspektiv kan det derfor være ønskelig å teste ut metoder som kan utføres direkte på stedet [5;6].

Ulike metoder for remediering av eksplosivforurenset grunn ble vurdert i FFI-rapport 2009/00257, Voie 2009 [6], og på bakgrunn av denne litteraturstudien ble to metoder for utesting ved norske forhold anbefalt. Alkalisk hydrolyse ved behandling med kalk og kompostering av eksplosivforurenset jord ble testet ut i felt sommeren 2009.

1.2.1 Alkalisk nedbrytning av eksplosiver ved behandling med kalk

Kalk er mye brukt som et jordforbedringsmiddel både i industrien og i landbruket [7]. Tilsats av kalk i slike mengder at pH blir høy og dermed sterk basisk, muliggjør alkalisk hydrolyse og nedbrytning av eksplosiver. Nedbrytning av TNT i alkaliske løsninger ble påvist av Janowsky allerede i 1891 [8], og i senere laboratoriestudier og enkelte feltforsøk har slik nedbrytning også vist seg effektiv på eksplosivforurenset jord [5;7;9;9-11]. Metoden er særdeles effektiv for TNT, men også andre eksplosiver slik som HMX, RDX, 2,4- og 2,6-DNT og 2A- og 4A-DNT kan brytes ned.

Alkalisk hydrolyse av eksplosiver fører generelt sett til dannelsen av nitrater, nitritter, ammoniakk, nitrogen, hydrogen, organiske syrer og formaldehyd [12]. Avhengig av reaksjonsforhold og type eksplosiv finnes flere reaksjonsmekanismer som leder til forskjellige sluttprodukter. Enkelte studier har vist at ved nedbrytning av TNT kløyves den aromatiske ringen,

og det dannes uløselige polymere fra 1000-3000 Da [13]. Andre studier påviser dannelse av 4A- og 2A-DNT ved tilsats av hydratkalk til TNT forurenset jord [7]. Det er hovedsakelig undersøkt hvilke nedbrytningsprodukter som dannes fra eksplosiver i løsnings- og ved lave konsentrasjoner, mens nedbrytning i jord og ved høyere konsentrasjoner ikke er undersøkt i like god grad [12].

Alkalisk hydrolyse av eksplosiver foregår i vandig fase. I jord må dermed både kalkens hydroksidioner og eksplosivene være løst i jordas porevann for at reaksjonen skal forekomme [11]. Laboratorieforsøk har vist at optimal nedbrytning skjer når fuktigheten i jorda er over 25 vektprosent (% w/w) [7], mens pH bør være over 12 for å sikre en tilfredsstillende nedbrytningshastighet [5].

Det er gjort flere feltforsøk i amerikanske skyte- og øvingsfelt der en har kalket eksplosivforurensede områder [10;13]. I en studie av Larson *et al.* i 2008 ble en håndgranatbane forurenset med moderate nivåer av RDX og behandlet med 3 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hydratkalk) [10]. Banen ble behandlet over 3 år, og var i bruk under forsøket. Kalken ble tilsatt i topplaget av jorden ved hjelp av forskjellige innblandingsteknikker som vist i Figur 1.2. Tilsats av hydratkalk til jorden førte til en reduksjon av konsentrasjonen til RDX på håndgranatbanen, og metoden ble også anbefalt videre som et tiltak for å redusere eksplosivforurensningen på baner i bruk.



Figur 1.2 Feltstudie gjennomført av Larson et al. 2008 ved Fort Jackson, USA. En håndgranatbane forurenset med RDX ble tilsatt 3 % hydratkalk i topplaget av jorden [10].

Forurensning av eksplosiver forekommer som tidligere nevnt i form av partikler med ulike størrelser [4]. I disse partiklene er ofte eksplosivene bundet opp i forskjellige stabilisatorer og bindemidler noe som kan gjøre disse mindre tilgjengelige for nedbrytning. Undersøkelser har vist at en ved alkalisk hydrolyse også kan bryte ned slike partikler [5]. Davis *et al.* 2006 behandlet jord forurenset med TNT, HMX og RDX i partikkelform med hydratkalk. Jord og hydratkalk var homogent fordelt og ble jevnlig mikset. Etter 21 dager var 83 % av TNT-forurensingen brutt ned. Nedbrytningen var noe lavere for RDX og HMX. I et feltforsøk vil ikke en like homogen fordeling og hyppig miksing være mulig. Allikevel vil en slik metode over lengre tid kunne gi gode resultater, som indikert i feltforsøk gjennomført i 2008 ved Fort Jackson, USA [10].

Hydratkalk vil også kunne være et godt middel for behandling av områder der en har problemer med kombinasjonen av forurensning av både eksplosiver og tungmetaller. Det er indikert at kalk kan ha en immobiliserende effekt på metaller, og kalking vil slik sett ha en dobbel effekt ved at det både bryter ned eksplosiver og immobiliserer metaller [11].

1.2.2 Biologisk nedbrytning i form av kompostering

Kompostering benyttes i stor grad for å omdanne mat- og hageavfall til jord. I komposteringsprosessen benytter mikroorganismer avfallet som næringskilde og bryter dette ned slik at kompost blir dannet som sluttprodukt. Ved kompostering vil om lag en tredjedel av massen bli borte som følge av at mikroorganismene fjerner organisk stoff. Resten vil omdannes i form av nytt cellemateriale og vil dermed bidra til den humusfraksjonen som man finner igjen i komposten.

For at komposteringsprosessen skal være effektiv, er det nødvendig at avfallet har tilgang til luft og fuktighet. Det er også flere andre faktorer som vil ha innvirkning på nedbrytningshastigheten. Både temperatur, mikroorganismenes tilgang på næringsstoffer og surheten i massene som skal komposteres er faktorer som har betydning for effektivitet. Avhengig av avfallets karakter kan det være aktuelt å tilsette både organisk materiale og næringsstoffer til materialet som skal komposteres, slik at prosessen går så raskt som mulig. Det kan også være aktuelt å kontrollere temperaturen inntil komposteringsprosessen kommer ordentlig i gang.

Det mest vanlige er å foreta kompostering i mer eller mindre kontrollerte anlegg. En vanlig metode er å benytte såkalt rankekompostering, der avfallet blir lagt i store hauger som blir vendt på et par ganger i uka. Temperaturen i slike ranker kan komme opp i 55°C når prosessen er i full gang. Den aktive komposteringen er som regel ferdig i løpet av tre måneder, men en ettermodning på omlag et halvår er vanlig. Det kan i enkelte områder med mye regn være vanskelig å få komposteringen til å gå optimalt. I slike tilfeller anbefales det å dekke over rankene eller blande inn ekstra mye strukturmateriale.

Bruk av kompostering som metode for å fjerne organiske forurensninger i jord har i løpet av de siste årene blitt en mer vanlig metode. Kompostering har for eksempel vært benyttet for å rense jord forurenset med både eksplosiver, klorfenoler, petroleumsprodukter og plantevernmidler [14]. I skyte- og øvingsfelt vil det imidlertid kun i mindre grad være aktuelt med kompostering i ranker eller på andre måter som innebærer at de forurensede massene må flyttes på. Det skyldes at det vil

være stor fare for at jorda kan inneholde blindgjengere, noe som gjør det risikofylt å foreta graving i disse områdene. Rankekompostering eller annen type kompostering der de forurensede massene er gravd opp, har imidlertid vist seg å være effektiv for å bryte ned eksplosivforurensning [15].

Undersøkelser som er gjort viser at forurensingen av eksplosiver er lokalisert til den øverste delen av jordlaget [1]. Det mest aktuelle i eksplosivforurensede områder i skyte- og øvingsfelt vil være å tilføre egnet organisk materiale til overflaten. Dette kan så forsiktig blandes ned i det øverste jordlaget. Det kan også tilsettes næringsstoffer og foretas isolering for å regulere temperaturen. I forsøk på forurensede lokaliteter i USA har en ved å blande inn hestemøkk i forurenset jord og så dekke dette med høy (Figur 1.3), oppnådd en meget effektiv nedbrytning av eksplosiver og perklorater etter åtte måneder [16]. Det kan derfor tyde på at det med relativt enkle midler kan være mulig å gjennomføre effektive tiltak i eksplosivforurensede områder.



Figur 1.3 Feltforsøk ved Longhorn Army Ammunition Plant, USA [16]. Jord forurenset med eksplosiver og perklorater ble iblandet hestemøkk og dekket med høy.

Med bakgrunn i hva man vet om mikrobiell nedbrytning av TNT og andre nitroaromater, er det viktig å kontrollere at eksplosivene ikke omdannes til toksiske nedbrytningsprodukter. En kjenner i dag til de viktigste nedbrytningsproduktene for de vanligste eksplosivene [17;18]. Det vil derfor etter en kompostering kunne være aktuelt å foreta analyser av mulige nedbrytningsprodukter eller foreta toksisitetstester i en etterkontroll.

1.3 Valg av lokalitet

Ved valg av område for feltforsøk, var det ønskelig med en lokalitet med relativt høye forurensningsnivåer der forsøkene ikke ville komme i konflikt med annen aktivitet.

Demoleringsplassen i Svånådalen figur 1.4 viste seg å være en egnet lokalitet. Plassen befinner seg på 1280 meter over havet, innenfor Hjerkinnskyte- og øvingsfelt.



Figur 1.4 Demoleringsplassen i Svånådalen på Hjerkinnskyte- og øvingsfelt sett fra luften.

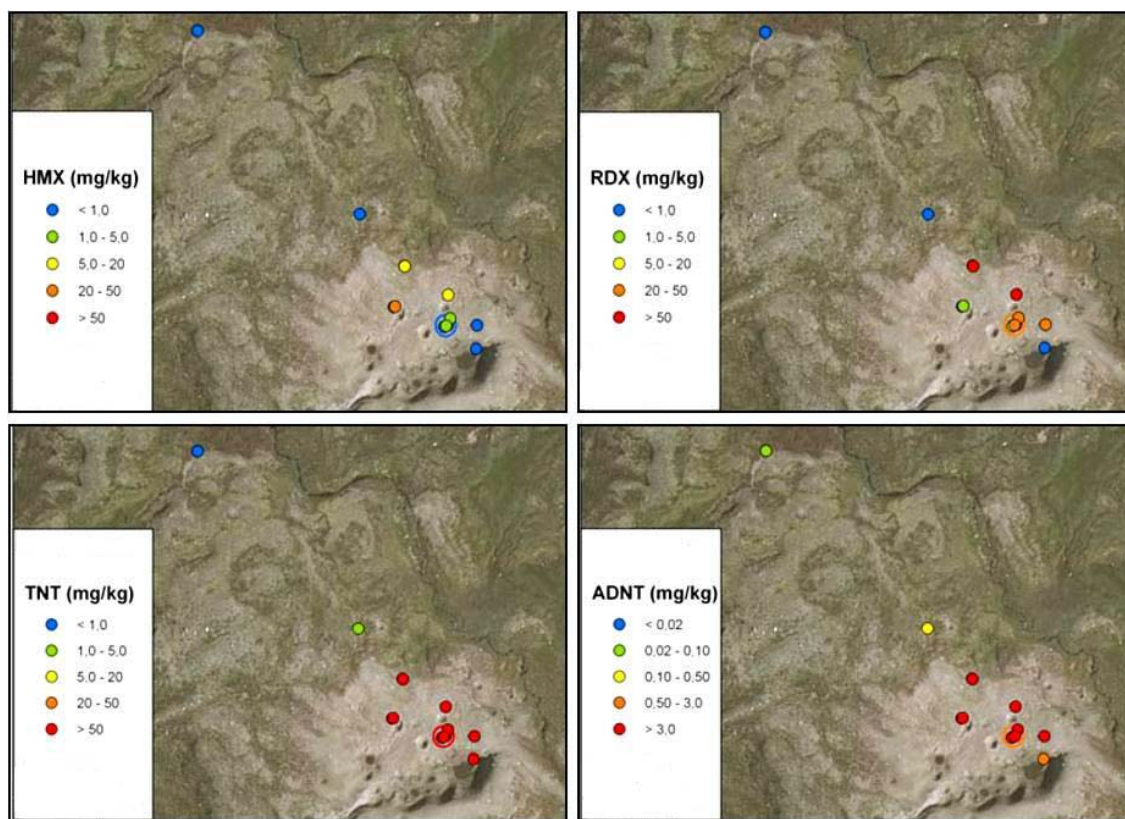
FFI undersøkte demoleringsplassen for forurensning av eksplosiver i 2005 [1]. Jorda på demoleringsplassen er sterkt forurenset av en rekke forskjellige eksplosiver med spesielt høye nivåer av TNT, HMX, RDX og ADNT (Figur 1.6) [1]. På plassen finnes det i tillegg flere store kratere fylt med sterkt forurenset vann.

I undersøkelsen i 2005 ble det også funnet spor av eksplosiver i en bekk nedstrøms for demoleringsfeltet, noe som viser en viss avrenning av eksplosiver [1]. Ved prøvetaking er det observert flere store eksplosivpartikler som sannsynligvis stammer fra ufullstendige detonasjoner. Noen av disse partiklene er på størrelse over 1 kg (Figur 1.5).



Figur 1.5 Forskjellige eksplosivpartikler (sannsynligvis TNT) funnet på demoleringsplassen.

For kompostering er demoleringsplassen med sitt høyfjellsklima et ekstremt miljø, men tidligere undersøkelser har påvist eksplosivnedbrytende bakterier i jorden på demoleringsplassen [17]. Tilførsel av ekstra næring, vann og isolering vil kunne indusere slik naturlig nedbrytning.



Figur 1.6 Oversikt over lokalisering av målte prøver i demoleringsfeltet ved undersøkelser i 2005. Hele den sentrale delen av demoleringsfeltet har et høyt innhold av TNT og ADNT, mens nivåene av HMX og RDX varierer noe mer i området [1].

2 Gjennomføring av forsøk

2.1 Laboratorieforsøk

Fire forskjellige jordprøver fra Hjerkin og Setermoen skytefelt ble valgt ut for laboratorieforsøk med alkalisk hydrolyse som vist i Tabell 4.1. Prøvene ble samlet inn av FFI i 2005 og hadde varierende sammensetning av eksplosiver i høye konsentrasjoner. Prøvene var på forhånd tørket, siktet ned til under 2 mm og homogenisert ved maling i mølle. Etter homogenisering var prøvene oppbevart i fryser.

1 g jord ble vei ut, og tilsatt forskjellige mengder hydratkalk i henhold til Tabell 2.1. Hver konsentrasjonsserie inneholdt også en kontrollprøve uten tilsatt kalk. For å sikre tilfredsstillende nedbrytning med alkalisk hydrolyse bør pH holdes over 12 [7]. Det ble derfor foretatt måling av pH før og etter tilsats av hydratkalk. Det måtte en tilsats av 5 % hydratkalk til prøven for å oppnå en pH over 12.

Prøve	Mengde jord (g)	Mengde hydratkalk (g)	pH
Kontroll	1	-	5
1 % kalk	1	0,01	9
5 % kalk	1	0,053	12
10 % kalk	1	0,111	12-13

Tabell 2.1 Alkalisk hydrolyse av eksplosivforurenset jord ble testet ut ved tilsats av 0, 1, 5 og 10 % hydratkalk.

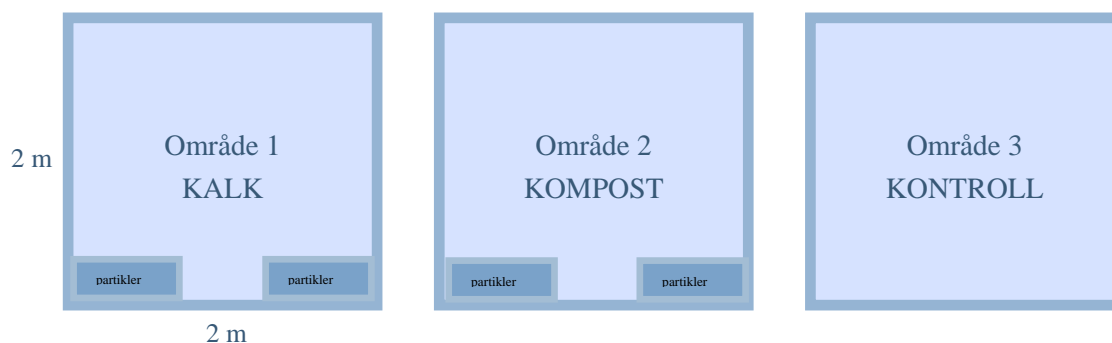
Etter tilsats av hydratkalk ble forsøkene startet ved tilsats av 500 µl ultrarent vann, noe som tilsvarer en jordfuktighet på 33 %. Denne mengden ble bestemt ut fra en studie av Hansen *et al.* 2003 [7], der de kom fram til at nedbrytningen er optimal når fuktigheten i jorda er over 25 % (% w/w). Prøvene ble deretter oppbevart på benk ved romtemperatur i enten 1,5 døgn, 1 uke, 2 uker eller 4 uker. Prøvene ble oppbevart uten lokk. For å sikre en jordfuktighet på over 25 %, ble det tilsatt 500 µl ultrarent vann ukentlig til alle prøvene. Forsøkene ble stanset ved at prøvene ble ekstrahert med acetonitril i mikrobølgeovn som beskrevet i Kapittel 3.2.1.

2.2 Forsøksoppsett demoleringsplassen på Hjerkin

De to tiltakene ble testet ut i områder på ca 2m x 2m. Der et område ble avgrenset til forsøk med hydratkalk og et til kompost. I tillegg ble det etablert et tilsvarende kontrollområde som referanse illustrert i Figur 2.1. De tre forskjellige områdene ble valgt i de sentrale delene av demoleringsfeltet, der det fra tidligere undersøkelser er påvist høye konsentrasjoner av eksplosiver [1] som vist i Figur 2.2. Områdene ble plassert der terrenget var mest plant, for å hindre avrenning. Alle områder ble prøvetatt før start av tiltak. Det ble deretter tatt prøver rett etter start av tiltak og etter 6 og 12 uker. For å overvåke værforholdene under forsøksperioden, ble en værstasjon plassert på demoleringsplassen.

Det meste av eksplosivforurensningen befinner seg i de 3-5 øverste cm av jorden [1]. I alle de tre områdene ble det øvre jordlaget derfor krasjet opp, slik at det ble mulig å blande inn de materialer som skulle tilsettes og for at referanseområdet skulle få samme behandling. Hvert område ville ha et volum på rundt 200 liter og det ble estimert at denne jorda ville veie tilnærmet 300 kg. Dette ble benyttet som utgangspunkt for å beregne hvor mye kalk og hestemøkk som skulle tilsettes.

For å undersøke nedbrytning av eksplosivpartikler over tid, ble også forskjellige typer partikler plassert ut i kalk- og kompostområdene.



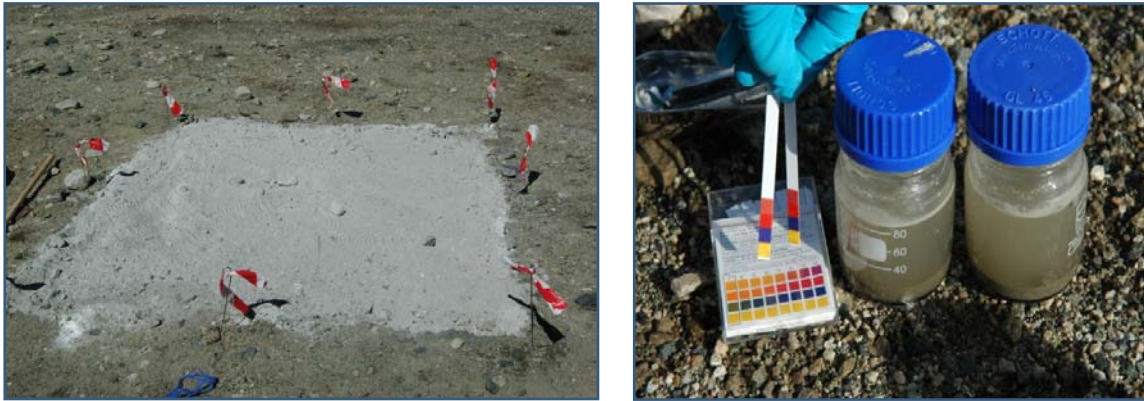
Figur 2.1 Tiltakene ble testet ut på et område på 2m x2m, i de 5 øverste cm av jorda.



Figur 2.2 De tre områdenes plassering i terrenget

2.2.1 Område 1: Alkalisk hydrolyse

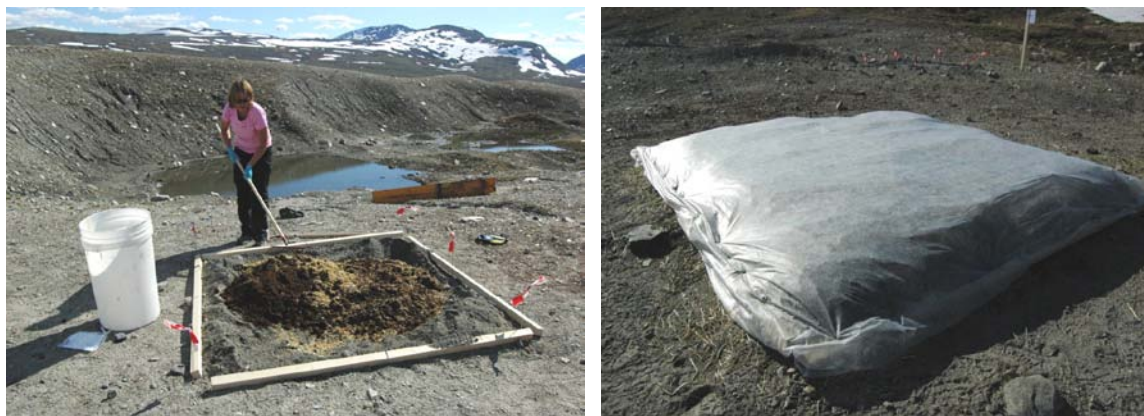
På bakgrunn av litteraturstudie og laboratorieforsøk ble det besluttet å bruke 5 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hydratkalk) som tilsats til område 1. Hydratkalk, som vanligvis er brukt til forskjellige formål i landbruket, ble kjøpt inn fra Felleskjøpet. Etter oppkrafning ned til 5 cm, ble området tilsatt 15 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tilsvarende 5 % vektforhold med jord og kalk. Kalken ble blandet inn i det øverste jordlaget med en rive, og området ble deretter vannet. pH i jorda ble kontrollert før hver prøvetaking for å se til at denne lå over 12 som vist i Figur 2.3.



Figur 2.3 Område 1 tilsatt 5 % hydratkalk, pH ble holdt på over 12.

2.2.2 Område 2: Kompostering

På bakgrunn av litteraturstudiet ble det valgt å tilsette jorden et 1:1 volumforhold med hestemøkk og dekke komposten med høy og duk for å isolere og bevare fuktigheten. Hestemøkk og høy ble anskaffet fra en lokal bonde, mens såkalt agrylduk ble anskaffet fra Plantasjen. Jorda ble oppkrafset ned til 5 cm før den ble tilsatt 200 L hestemøkk. Hestemøkk og jord ble mikset med en rive. Området ble deretter vannet og prøvetatt før det ble dekket over med høy og agrylduk som vist i Figur 2.4. pH ble målt ved hver prøvetaking.



Figur 2.4 I område 2 ble jorden blandet med hestemøkk før denne ble dekket med høy og agrylduk for å holde på varme og fuktighet.

2.2.3 Område 3: Kontroll

I kontrollområdet ble jorden krafset opp ned til 5 cm, før området ble vannet og prøvetatt. pH i jorda ble også her målt ved hver prøvetaking.

2.2.4 Eksplosivpartikler

Forurensning fra eksplosiver forekommer i form av partikler, der eksplosivene kan være bundet opp i forskjellige stabilisatorer og bindemidler [4]. Disse partiklene kan være på flere kilo, eller små partikler på noen μg . For å teste ut effektiviteten av de forskjellige tiltakene på slike partikler, ble artillerikrutt, C4, Comp B og TNT veid og plassert ut i forsøksområdene. Partiklene ble plassert i en sil som deretter ble plassert i en liten bølge med hull i bunnen og gravd ned i forsøksområdene som vist i Figur 2.5. Partiklene hadde en vekt på $\sim 0,5\text{g}$. Det er planlagt at disse skal ligge i jorden i 1 år for å undersøke om det har blitt noen endring i vekt.



Figur 2.5 Eksplosivpartiklene ble plassert i en sil i en bøtte og gravd ned i de forskjellige områdene. Bildet viser partiklene plassert i området behandlet med hydratkalk.

2.2.5 Prøvetaking

Det ble tatt to parallelle prøver fra hvert område, der 30 delprøver samles til en samleprøve. Tid for uttak av prøver: før start, etter start, 6 uker, 12 uker. Det vil også bli foretatt prøvetaking i feltsongen 2010 for å overvåke effekten av denne type tiltak over lengre tid.

3 Kjemisk analyse av eksplosiver og nedbrytningsprodukter

3.1 Forbehandling

Etter mottak tørkes jordprøvene i mørket ved romtemperatur i 2-7 døgn. Prøvene blir deretter siktet igjennom en 2 mm sikt, og fraksjonen under 2 mm blir homogenisert ved nedmaling i en kulemølle. For en mer detaljert beskrivelse av forbehandling se FFI-rapport 2008/00535 [1].

3.2 Ekstraksjon og kjemisk analyse av jordprøver

3.2.1 Ekstraksjon

1 gram tørket og malt prøve tilsettes internstandarder og ekstraheres med acetonitril i mikrobølgeovn. Ekstraktet oppkonsentreres, filtreres gjennom et 0,45 µm sprøytefilter og oppbevares i fryser inntil kjemisk analyse. Prøver av sertifisert referansemateriale og blank prøve ekstraheres etter samme metode.

3.2.2 LC-MS

Prøveekstraktene kvantifiseres ved hjelp av HPLC/MSQ (high performance liquid chromatography/single quadropole mass spectrometry). LC-MS systemet er også tilkoblet en UV-detektor. Det benyttes en multiionekilde for simultan bruk av elektropray ionisering (ESI) og kjemisk ionisering ved atomsfæretrykk (APCI) i negativ modus. Ekstraktene separeres på en Acclaim[®] Explosives E2 kolonne (5 µm, 4,6 x 250mm) fra Dionex, med metanol/vann som mobilfase. Det benyttes internstandard kalibrering med seks isotopmerkede standarder (DNB (¹³C₆), 2,4-DNT (Ring-D₃), 2,6-DNT (Metyl-D₃), RDX (¹³C₃), TNB (¹³C₆), TNT (¹³C₇), NG (¹⁵N₃)). Kalibreringskurven har fra tre til fem konsentrasjonsnivåer mellom 0,05 – 100 µg/ml. Følgende eksplosiver og nedbrytningsprodukter blir kvantifisert i analysen: HMX, RDX, 2,4,6-TNT, Tetryl, PETN, NG, 1,3-DNB, 1,3,5-TNB, 2,4-DNT, 2,6-DNT, 2A-DNT og 4A-DNT.

4 Resultater og diskusjon

4.1 Laboratorieforsøk

Jordprøver anvendt i laboratorieforsøkene med hydratkalk ble samlet inn av FFI i 2005 i Setermoen og Hjerkinnskytefelt. Før start av forsøkene ble innholdet av eksplosiver i jordprøvene målt på nytt. Resultatene vises i Tabell 4.1.

Jordprøve	Prøvested	Eksplosivfordeling (mg/kg)*					
		TNT	RDX	HMX	TNB	2,4-DNT	2,6-DNT
05-200	Demoleringsfelt Svånådalen, Hjerkinnskytefelt	~638	26		~58		
05-201	Demoleringsfelt Svånådalen, Hjerkinnskytefelt	25	~67	17			
05-788	Målområde panservern Setermoen			~1000			
05-894	Standplass artilleri Setermoen					~800	22

Tabell 4.1 Jordprøver fra Hjerkinnskytefelt og Setermoen anvendt ved laboratorieforsøk.

*Konsentrasjoner over 50 mg/kg er estimert og kan avvike noe fra reelle verdier.

4.1.1 Ekstraksjon av prøver tilsatt hydratkalk

Ved ekstraksjon av eksplosiver i jord tilsettes isotopmerkede internstandarder til prøvene før disse ekstraheres i løsemiddel ved hjelp av mikrobølgeovn (MAE). Prøvene fra Setermoen og Hjerkinnskytefelt ble i tillegg tilsatt hydratkalk som omtalt i kapittel 2.1. Internstandardene sikrer en nøyaktig kvantifisering og muliggjør korrigering av tilfeldige feil under ekstraksjon og LC/MS analyse. Det er viktig å ha isotopmerkede internstandarder tilsvarende alle analytter, da disse er med på å sikre både en nøyaktig kvantifisering og identifisering. Per i dag har FFI isotopmerkede internstandarder for 5 av 11 analytter og det arbeides for å øke dette antallet.

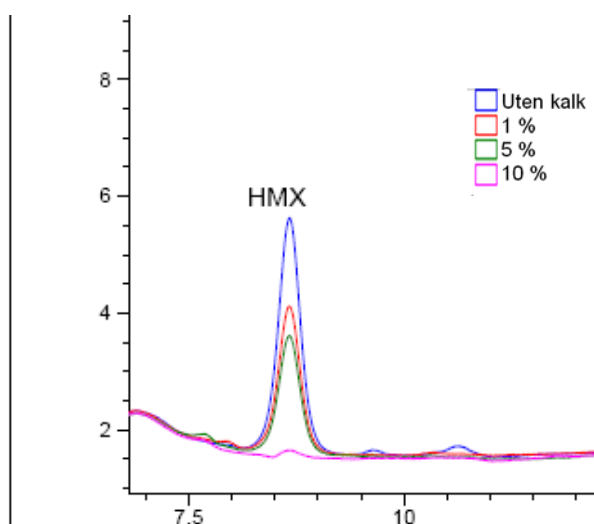
Tilsats av hydratkalk, førte til at internstandardene ble brutt ned under ekstraksjon. Ved tilsats av 5-10 % hydratkalk til jorden forsvant opp til 100 % av internstandardene. Det var store variasjoner innenfor de forskjellige merkede eksplosivstandardene, der TNT var mest utsatt for degradering. Slik nedbrytning av internstandard medfører også at eksplosiver i jorden brytes ned under ekstraksjon og fører til at en overestimerer effektiviteten av å tilsette kalk til jorden. Dette kan dermed gi et feil bilde av effektiviteten av å tilsette kalk.

Nedbrytning under ekstraksjon har også nylig blitt påvist i amerikanske studier [19]. Det er estimert at 50 % av observert nedbrytning skjer under ekstraksjonen, og disse funnene vil få konsekvenser for flere allerede publiserte studier. Ekstraksjon og analyse gjøres i henhold til US-EPAs metode 8830b [20]. I disse studiene ble ikke problemene oppdaget før på et senere tidspunkt, da kun 3,4-DNT brukes som internstandard for alle eksplosiver. Dette viser viktigheten

av å ha gode analytiske metoder og av å bruke isotopmerkede internstandarder for alle analytter, da eksplosivene kan påvirkes forskjellig under ekstraksjon.

4.1.2 Kvantifisering av prøver

Ved LC-MS analyse måles signalstyrke ved en bestemt masse, mot retensjonstid (analyttens tid gjennom væskechromatografikolonnen). Dette plottes som en topp der arealet under kurven, korrelert til en standardkurve, kan brukes til å bestemme analyttens konsentrasjon (Figur 4.1).



Figur 4.1 UV-kromatogram for HMX i prøve 05-201 etter 1 uke med behandling av hydratkalk. Arealet under kurven korrelert til en standardkurve brukes vanligvis til å beregne analyttens konsentrasjon.

FFIs metode baserer seg på å beregne eksplosivkonsentrasjonen ved hjelp av forholdet mellom tilsatt internstandard og målte verdier av eksplosiver i prøven. Da opptil 100 % av internstandard ble brutt ned under ekstraksjon, er det ikke mulig å gjøre en nøyaktig kvantifisering fra forsøkene med hydratkalk. I den videre resultatgjennomgangen sammenliknes derfor arealet til de forskjellige eksplosivene med arealet før tilsats av kalk. For HMX i Figur 4.1 vil da for eksempel arealet under den blå kurven satt til 100 % og sammenliknet med arealet under rød, grønn og rosa kurve. Dette vil ikke gi nøyaktige resultater, men vil kunne gi et bilde av hvordan hydratkalken påvirker eksplosivene i prøven.

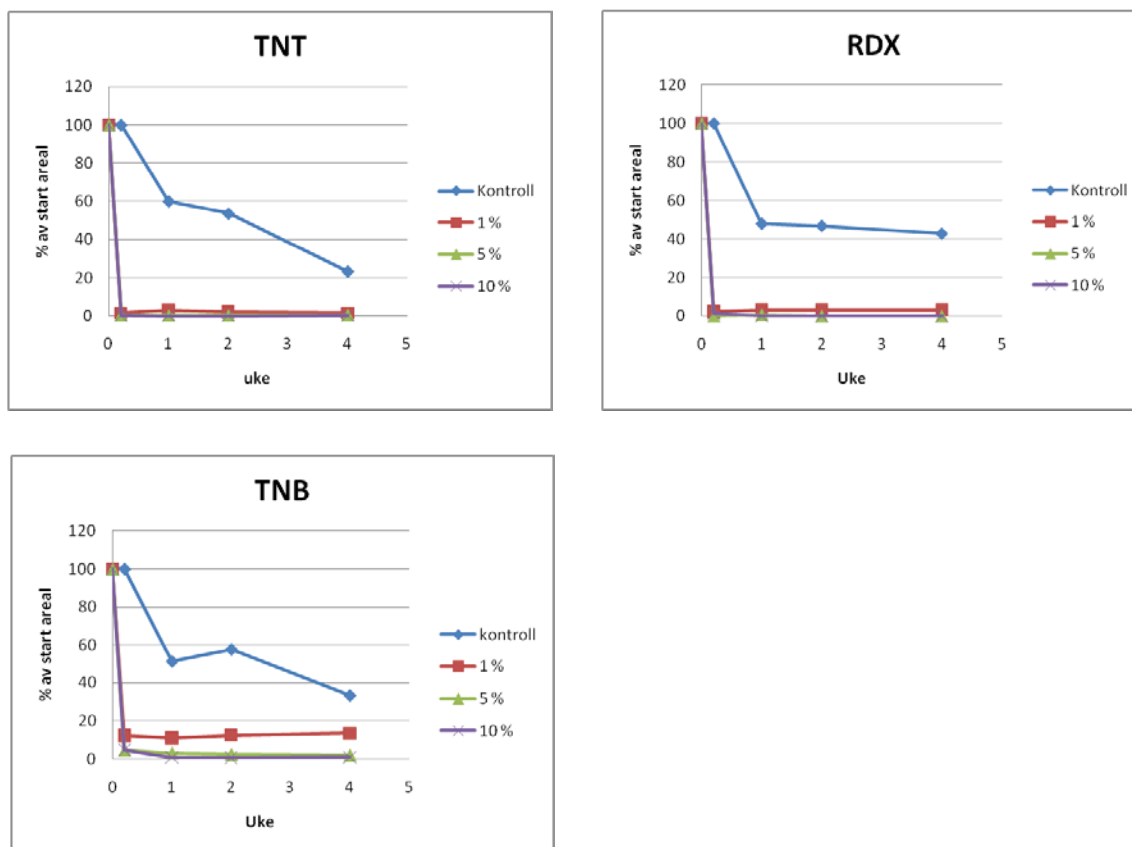
4.1.3 Tilsetning av hydratkalk til jord med høye nivåer av TNT, RDX og TNB

Prøve 05-200 ble tatt av FFI i 2005 på demoleringsfeltet i Svånådalen. Prøven ble tatt 15 m fra sentrum av et krater på plassen. Før behandling med hydratkalk inneholdt prøven ~640 mg/kg TNT, 26 mg/kg RDX og ~58 mg/kg TNB.

Tilsats av hydratkalk til jorden hadde stor innvirkning på innholdet av eksplosiver (Figur 4.2). Både TNT, RDX og TNB ble meget raskt brutt ned. Startkonsentrasjonen av TNT var på over 600 mg/kg, men både TNT og RDX var fullstendig nedbrutt etter behandling med 1 % hydratkalk i 1,5 døgn. For TNB ser en de samme trendene, ved behandling med 5 % hydratkalk går innholdet

i jorden raskt ned. Jorden inneholdt også noe av nedbrytningsproduktet ADNT, som holdt seg stabilt gjennom hele forsøket. Det kunne ikke observeres opphopning av andre nedbrytningsprodukter som bestemmes i FFIs analysemetode.

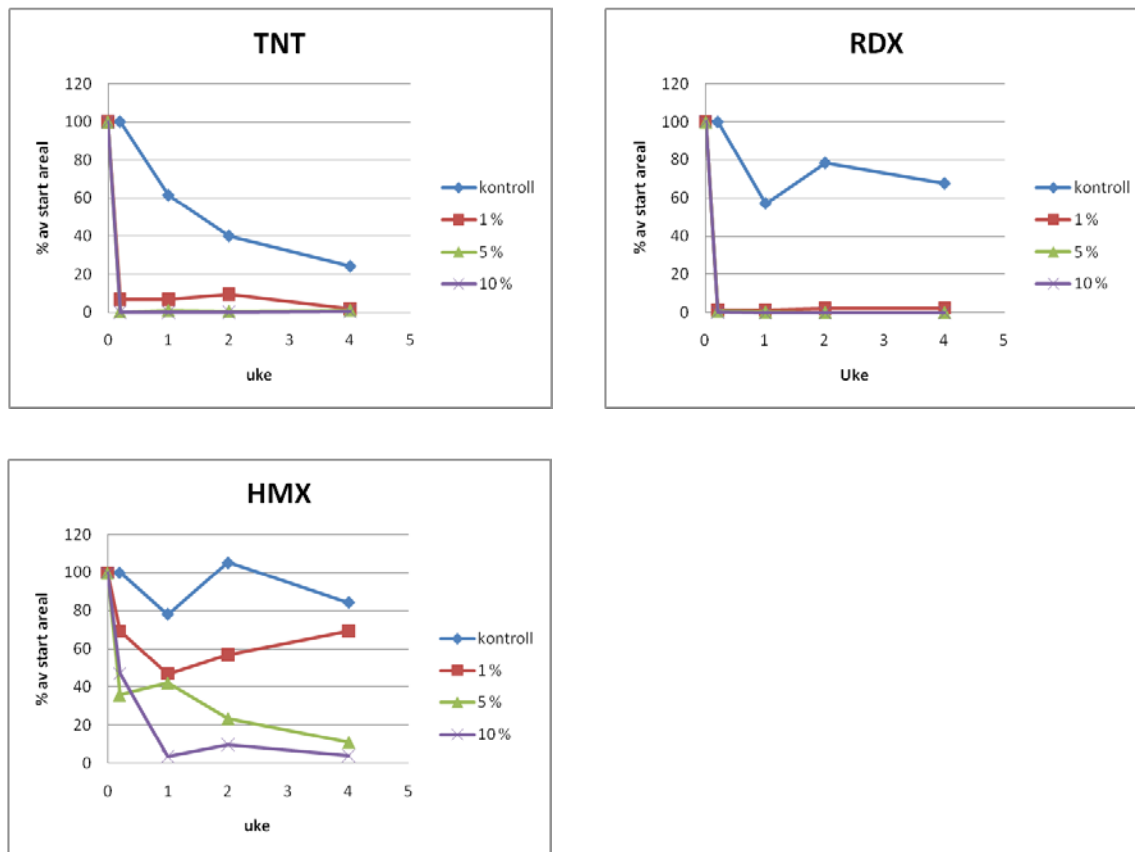
Innholdet av eksplosiver i kontrollprøven minker også under forsøket gang. Kontrollprøven var ikke tilsatt hydratkalk, men ellers behandlet på samme måte som de andre prøvene. Denne degraderingen kan skyldes fotodegradering, temperatur, fuktighet, omrøring, eller en kombinasjon av disse. Imidlertid vil en tilsats av kalk føre til en mye raskere nedbrytning.



Figur 4.2 Nedbrytning av TNT, RDX og TNB i prøve 05-200 fra demoleringsplassen i Svånådalen. Det måtte en tilsats av 5 % hydratkalk for å sikre en fullstendig nedbrytning av eksplosivene.

4.1.4 Tilsetning av hydratkalk til jord med høye nivåer av TNT, RDX og HMX

Prøve 05-201 ble samlet inn av FFI i 2005 på demoleringsfeltet i Svånådalen. Prøven ble tatt 15 m fra sentrum av et krater på plassen. Før behandling inneholdt prøven 25 mg/kg TNT, ~67 mg/kg RDX og 17 mg/kg HMX.



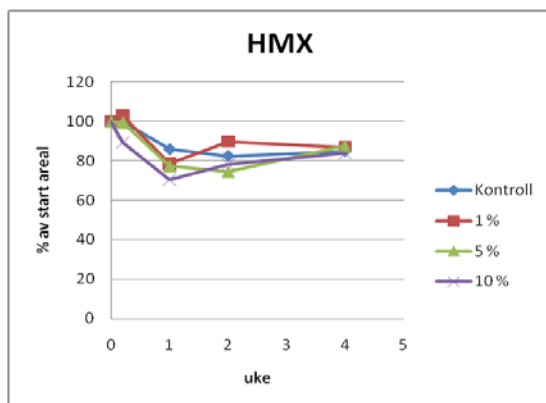
Figur 4.3 Nedbrytning av TNT, RDX og HMX i prøve 05-201 fra demoleringsplassen i Svånådalen. TNT og RDX fjernes raskt etter en tilsats på 5 % hydratkalk, mens HMX har en langt tregere nedbrytningshastighet.

For TNT og RDX ser en de samme trendene som for prøve 05-200, der TNT og RDX brytes raskt ned etter en tilsats på 1 % hydratkalk (Figur 4.3). Nedbrytningen av HMX viser et noe mer komplisert bilde der nedbrytningen går meget tregt, selv med en startkonsentrasjon på 17 mg/kg. Ved tilsats av 1 % hydratkalk reduseres nivået av HMX ned til rundt 60 % etter en uke. En tilsats av 5 % hydratkalk reduserer nivået av HMX til rundt 10 % etter 4 uker. Ved en tilsats på 10 % hydratkalk er nedbrytningshastigheten noe raskere.

Også i prøve 05-201 kan det observeres at innholdet av eksplosiver i kontrollprøven minker over tid. TNT degraderes helt ned til 20 % av startkonsentrasjonen, mens HMX og RDX er noe mer stabile.

4.1.5 Tilsetting av hydratkalk til jord med høye nivåer av HMX

Prøve 05-788 er tatt av FFI på målområde for panservern i Setermoen skytefelt i 2005, og hadde en HMX konsentrasjon på tilnærmet 1000 mg/kg.

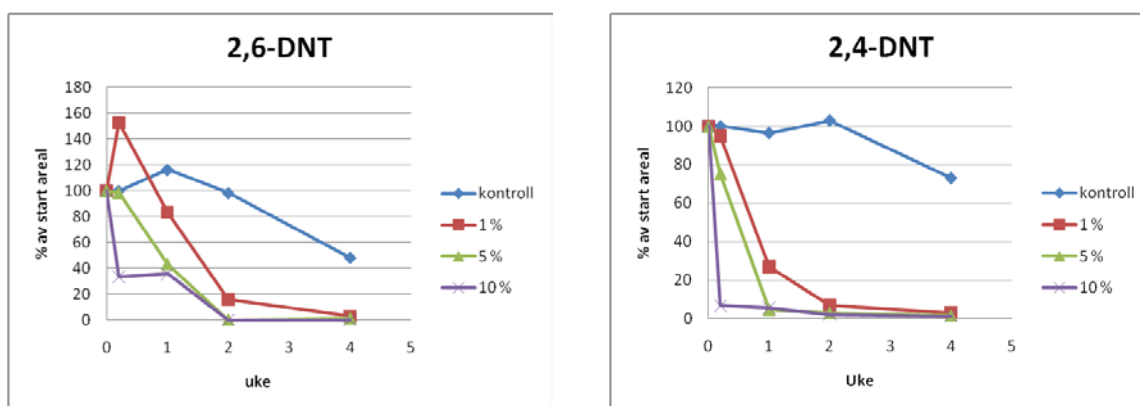


Figur 4.4 Nedbrytning av HMX i jord fra målområde for panservern i Setermoen skytefelt.

Det ser ikke ut til at behandling med hydratkalk hadde noen særlig innvirkning på innholdet av HMX i jorda (Figur 4.4). Selv ikke ved behandling med 10 % hydratkalk over 4 uker kan en se noen dramatisk reduksjon i HMX konsentrasjonen. Det kan se ut til at det er en reduksjon etter en uke, men den store usikkerheten i tallene grunnet tap av internstandard gjør at det ikke er mulig si dette sikkert. Kontrollprøven hadde omtrent samme nedgang i HMX konsentrasjonen som prøvene behandlet med hydratkalk.

4.1.6 Tilsetting av hydratkalk til jord med høye nivåer av 2,6-DNT og 2,4-DNT

Prøve 05-894 er samlet inn av FFI på standplass for artilleri i Setermoen skytefelt. Kjemisk analyse viste at jorda inneholdt 22 mg/kg 2,6-DNT og ~800 mg/kg 2,4-DNT.



Figur 4.5 Nedbrytning av 2,6-DNT og 2,4-DNT i jord fra standplass for artilleri i Setermoen skytefelt. Etter to ukers behandlingstid med hydratkalk (5 %) fjernes både 2,6-DNT og 2,4-DNT fullstendig.

Tilsats av hydratkalk hadde stor innvirkning på innholdet av 2,6 og 2,4-DNT i jorda, der begge ble forholdsvis raskt brutt ned som vist i Figur 4.5. Konsentrasjonen av 2,4-DNT var på hele 800 mg/kg før tilsats av hydratkalk, men det var likevel ikke mulig å måle rester av 2,4-DNT etter behandling med hydratkalk (5 %) i 2 uker. Det samme kan sees for 2,6-DNT. Det kan se ut til at nedbrytningen er noe tregere enn observert for TNT og RDX, men konsentrasjonen er likevel tilnærmet lik null etter behandling med 5 % hydratkalk i to uker. Også i denne prøven kan en se nedbrytning i kontrollprøven.

4.1.7 Oppsummering laboratorieforsøk

I laboratorieforsøkene ble hydratkalk tilsatt jord forurenset med høye nivåer av TNT, HMX, TNB, RDX, 2,6-DNT og 2,4-DNT. Det var ikke mulig å bestemme konsentrasjonen av disse nøyaktig, da det viser seg at det skjer en nedbrytning av internstandard og trolig av eksplosivene i prøven under ekstraksjon. Basert på relative konsentrasjoner kan likevel trender indikeres.

Nivåene av de fleste eksplosivene i jorden reduseres kraftig ved tilsats av hydratkalk. Basert på beregninger av relativt areal gir tilsats av 1 % hydratkalk tilfredsstillende nedbrytning av TNT og RDX. For TNB, 2,6-DNT og 2,4-DNT må en opp i 5 % hydratkalk. HMX gir et noe mer komplisert bilde. Ved lavere konsentrasjoner av HMX ble det en ganske god nedbrytning ved tilsats på 5 % hydratkalk. I prøven fra panservernbanen på Setermoen var det så høye nivåer at tilsats av selv 10 % hydratkalk hadde liten virkning på konsentrasjonen. I og med usikkerheten i tallene som følge av nedbrytning av internstandard, kan en for HMX ikke si om nedbrytning har funnet sted eller ikke. Den dårlige effekten av hydratkalk på HMX kan ha noe med at løseligheten av HMX i vann er lavere enn for de andre eksplosivene. I tillegg er HMX som benyttes i panservernraketter tilsatt stoffer for stabilisering som også kan være med på å redusere vannløseligheten og tilgjengeligheten for hydrolyse.

I alle forsøkene minker innholdet av eksplosiver i kontrollprøven under forsøket. Denne degraderingen kan skyldes fotodegradering, temperatur, fuktighet, omrøring, eller en kombinasjon av disse. Imidlertid er hydratkalk effektivt da en tilsats av kalk fører til en mye raskere og nærmest fullstendig nedbrytning. Prøve 05-200 og 05-201 inneholdt også noe ADNT, men konsentrasjonen av ADNT holdt seg stabilt gjennom hele forsøket selv om det var en stor reduksjon i konsentrasjonen av TNT. Det kunne ikke observeres opphopning av andre nedbrytningsprodukter som bestemmes i FFIs analysemetode.

For de videre feltforsøkene ble det valgt å benytte en konsentrasjon av 5 % hydratkalk. Dette vil kunne gi gode resultater for TNT, RDX, TNB, 2,6-DNT og 2,4-DNT. Effekten på HMX er noe usikker.

På grunn av nedbrytning under ekstraksjon må det presiseres at en ikke har kontroll på hvor mye av nedbrytningen som skjer under ekstraksjon og hvor mye som skjer i forsøket. Det er viktig at dette bestemmes nøyaktig og undersøkes videre.

4.2 Testing av tiltak på demoleringsplassen på Hjerkinn

Feltforsøkene i Hjerkinn skytefelt ble etablert 23. juni 2009. Det ble deretter tatt prøver etter seks uker (5. august) og etter 12 uker (16. september). Både temperatur og fuktighet lå nær normalen for hele forsøksperioden (se Appendix B for værdata for målestasjon Fokstugu fra www.yr.no).

Før start av tiltakene inneholdt begge testområdene og kontrollområdet høye nivåer av eksplosiver (Tabell 4.2). Detaljert analyserapport for alle prøver tatt på demoleringsplassen finnes i Appendix A.

FFI-prøvenr	Prøvested	Eksplosivkonsentrasjon (mg/kg)*					
		TNT	RDX	HMX	2A-DNT	4A-DNT	TNB
09-535	Område 1, kalk, før start	149	35	0,75	2,55	2,1	1,39
09-536							
09-533	Område 2, kompost før start	254	2,25	1,85	2,4	1,85	0,76
09-534							
09-537	Område 3, kontroll	589	80	2,7	4,1	3,25	3,85
09-538							

Tabell 4.2 Konsentrasjon av eksplosiver i område 1,2 og 3 før igangsetting av tiltak.

*Gjennomsnitt av 2 paralleller, konsentrasjoner over 50 mg/kg er estimert og kan avvike noe fra reelle verdier.

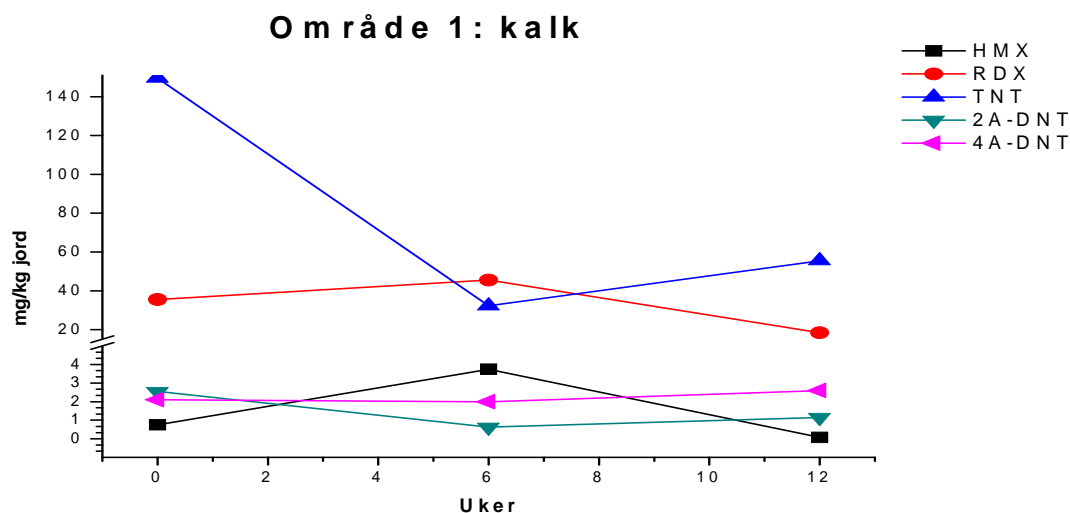
Eksplosivforurensningens heterogene fordeling fører til noen avvik mellom de forskjellige parallellene. Selv i et område på 2x2 m som ble prøvetatt med to parallelle samleprøver bestående av 30 delprøver (Figur 4.6), kan en i enkelte av prøveuttakene se stor variasjon. Videre er det likevel beregnet et gjennomsnitt av de to parallellene, da dette vil gi et best bilde av eksplosivforurensningen i området.



Figur 4.6 Prøvetaking med skuffe i område 2, kompostering. En samleprøve består av 30 delprøver tatt systematisk i hele området.

4.2.1 Område 1: tilsats av hydratkalk

Jorden i område 1 hadde høye nivåer av TNT og RDX med konsentrasjoner på henholdsvis 150 og 35 mg/kg. De andre eksplosivene lå på konsentrasjoner rundt 1-2 mg/kg, se Tabell 4.2 og Appendix A. Umiddelbart etter tilsats av hydratkalk (5 %) til området, ble det tatt nye prøver. Grunnet nedbrytning av internstandard under ekstraksjon, som omtalt under Kapittel 4.1.1, var det dessverre ikke mulig å bestemme eksplosivkonsentrasjonen i disse prøvene. Prøvene tatt etter 6 og 12 uker og prøvene tatt før tilsats av hydratkalk kunne kvantifiseres på normal måte. En må ta med i betraktningen at jorda er ”fortynnet” med 5 % kalk ved sammenlikning av resultatene før start og prøvene tatt etter 6 og 12 uker.



Figur 4.7 Innhold av eksplosiver i området behandlet med hydratkalk ved start og etter 6 og 12 uker.

Etter tilsats av hydratkalk minker konsentrasjonen av TNT i jorda fra 150 mg/kg til ca 50 mg/kg (Figur 4.7) innen seks uker. Dette kan fremdeles være innenfor naturlig variasjon i området, og flere prøver må analyseres før klare konklusjoner kan trekkes. Konsentrasjonen av TNT er imidlertid såpass redusert at det kan tyde på at en viss nedbrytning har forekommet. Her må det også undersøkes nærmere om noe av denne nedbrytningen skyldes ekstraksjon, eller faktisk har forekommet ute i felt. For de andre eksplosivene kreves flere prøveuttak for å trekke noen konklusjoner, da nivåene i utgangspunktet var ganske lave og det er vanskelig å se noen foreløpige trender.

Som sett i laboratorieforsøkene, er det heller ikke i felt noen økning av de nedbrytningsproduktene det analyseres på i FFIs analysemetode. Det må derimot presiseres at det i denne analysemetoden ikke analyseres for alle mulige og potensielt giftige nedbrytningsprodukter. Det er meget viktig å ha kontroll på slike produkter, da det vil være meget uheldig å få en nedbrytning som skaper nye og mer giftige derivater.

4.2.2 Område 2: kompostering

Komposteringsforsøket fikk en dårlig start på grunn av ødeleggelser, mest sannsynlig gjort av moskus. Duken som dekket området var fjernet og høy og jord var dratt utover (vist til venstre i Figur 4.8). I tillegg var værstasjonen knust. Det er usikkert når dette skjedde, men området ble liggende på denne måten fram til ny prøvetaking fant sted etter 6 uker.

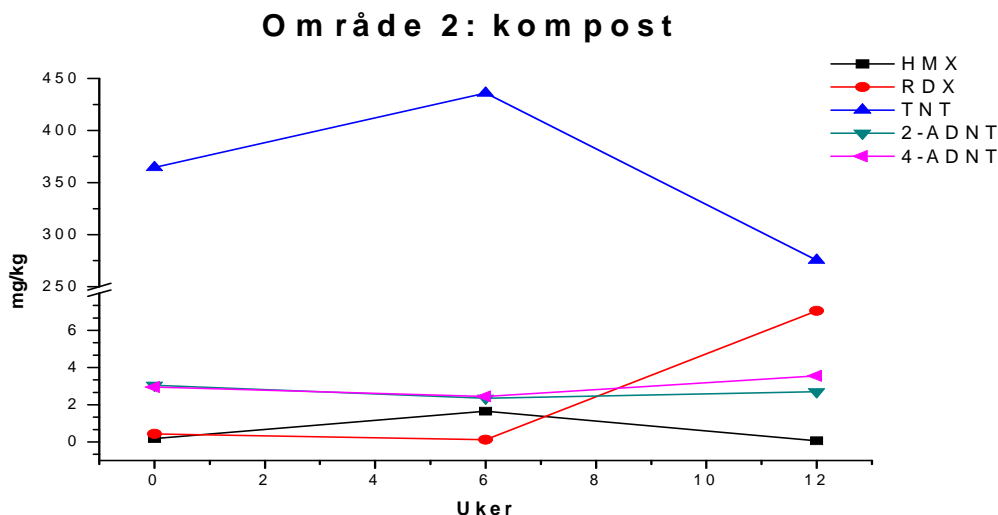


Figur 4.8 Ødeleggelser av komposteringsforsøket i det venstre bildet. Det ble observert både sau og moskus rundt demoleringsplassen.

Etter at det ble oppdaget, ble massene samlet sammen og igjen dekket med høy. Duken ble ikke lagt på igjen, da det ble antatt at denne ville tiltrekke ytterligere oppmerksomhet fra moskus. Fjerning av høy og duk var uheldig, da noen av de viktigste parametrene for å få til en vellykket kompost er fuktighet og varme, men det ble valgt å fortsette forsøkene.

Kjemisk analyse viste at jorden i område 2 inneholdt mest TNT med en konsentrasjon på ~250 mg/kg før innblanding av hestemøkk. Rett etter innblanding, ble konsentrasjonen av TNT i jorda målt til å være ~350 mg/kg. Her ser en et godt eksempel på forholdsvis store variasjoner innenfor et lite område. For de andre eksplosivene inneholdt området konsentrasjoner rundt 1-3 mg/kg se Tabell 4.2 og Appendix A.

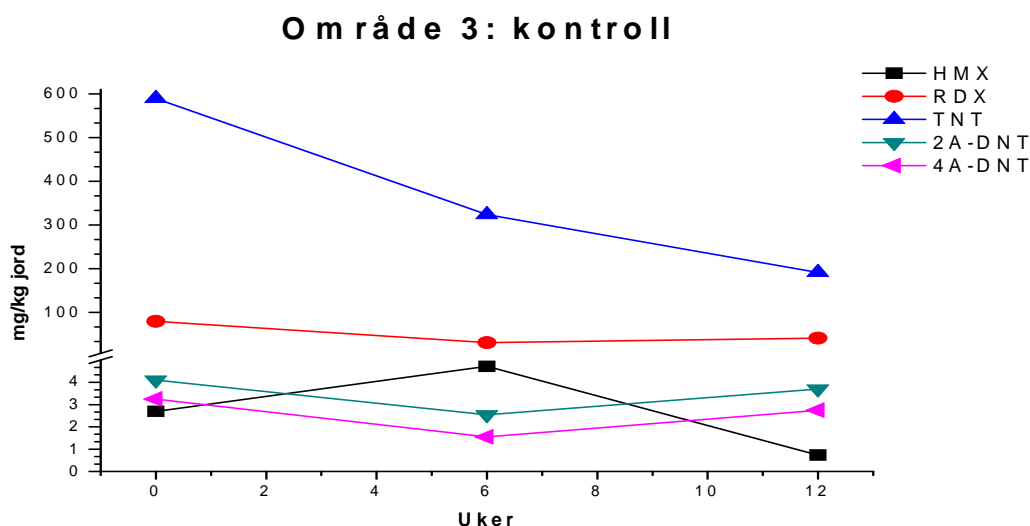
Etter seks uker var konsentrasjonen av TNT i området rundt 400 mg/kg, og etter 12 uker var den sunket til 300 mg/kg (se Figur 4.9). De andre eksplosivene holder seg på stabile nivåer, bortsett fra RDX som etter 12 uker øker til 6 mg/kg. Alt dette ligger innenfor de naturlige variasjonene forventet funnet i jorda, og det må dermed lengre tid og flere prøver til før en kan vurdere om kompostering er en egnet metode for nedbrytning av eksplosiver.



Figur 4.9 Konsentrasjon av eksplosiver i området behandlet med hestemøkk ved start og etter seks og 12 uker.

4.2.3 Område 3: Kontroll

Kontrollområdet viser noen av de samme trendene som område 1 og 2, selv om det ikke er utført noen tiltak på dette området annet enn oppkrafning av jorden. I kontrollprøven var TNT-konsentrasjonen ved start betydelig høyere enn i de andre områdene (600 mg/kg). Det ser ut til at RDX, HMX og ADNT holder seg stabilt, mens TNT-konsentrasjonen i jorda synker (se figur 4.10). Dette indikerer at oppkrafning av jorden kan føre til en viss nedbrytning av TNT, men dette kan også skyldes naturlige variasjoner i området. En må her, som for de andre områdene, ta flere prøver før sikre konklusjoner kan trekkes.



Figur 4.10 I kontrollområdet gikk konsentrasjonen av TNT ned over tid. Det kan dermed se ut til at oppkrafning av jorden fører til en økt nedbrytning av TNT.

5 Oppsummering og videre arbeid

I laboratorieforsøkene ble det vist at 5 % hydrat kalk i jorden fører til en betydelig nedgang i konsentrasjonen av TNT, RDX, TNB, 2,4 og 2,6-DNT. Det er derimot usikkert hvor effektivt tilsats av hydrat kalk vil være for å bryte ned HMX. Laboratorieforsøkene avdekket også at det forekommer nedbrytning av eksplosiver under ekstraksjon. Dette viser viktigheten av å bruke isotopmerkede internstandarder for alle analytter. Å bruke et annet eksplosiv, slik som for eksempel 3,4-DNT som internstandard, vil ikke i alle tilfeller gi et riktig resultat, da eksplosivene vil kunne påvirkes forskjellig under ekstraksjon. Det er viktig at nedbrytningen under ekstraksjon bestemmes nøyaktig og det må undersøkes om det er mulig å bruke alternative ekstraksjonsmetoder eller på en annen måte stanse nedbrytningen under ekstraksjon. Dette kan for eksempel gjøres ved å nøytralisere prøvene ved å tilsette syre før ekstraksjon.

Foreløpige resultater fra feltforsøket viser en liten nedgang i TNT-konsentrasjonen både i kalket og kompostert område. Det viser seg også at det har vært en nedgang i TNT-konsentrasjonen i kontrollområdet, der en bare hadde krafset opp jorden. Basert på to prøveuttak blir det på nåværende tidspunkt vanskelig å trekke noen konklusjoner, da nedgangen er innenfor den naturlige variasjonen av eksplosiver i jorden. Selv med en godt utviklet prøvetakingsstrategi, kunne en også se store forskjeller mellom to parallelle prøver fra samme område. For å se effekter av tiltaksmetodene må forsøkene følges over lengre tid, og det må tas flere prøver i neste feltsesong.

Kalking og kompostering vil ikke være egnet på alle steder i et skytefelt. En problematisk lokalitet er for eksempel målområde for panservern, der en finner høye nivåer av HMX. Tilsats av hydrat kalk vil kunne senke konsentrasjonen noe, men laboratorieforsøkene indikerer at det ikke vil være en tilstrekkelig og effektiv metode. Her vil det også kunne være problematisk med kompostering, og en må kanskje se på helt andre tiltak.

Kompostering ble ikke testet ut i laboratoriet pga manglende kapasitet, og de forskjellige forsøksparametrene ble bestemt ut fra en litteraturstudie. Det bør gjennomføres flere forsøk på kompostering for å få oversikt over hvordan ulike faktorer påvirker resultatet. Det er også mulig at denne formen for tiltak er mer egnet på en plass med mildere klima, og det vil dermed kunne være aktuelt å etablere et nytt komposteringsforsøk i et skytefelt i et mer lavtliggende område.

I de forskjellige forsøkene kunne det ikke observeres noen opphopning av nedbrytningsprodukter som bestemmes i FFIs analysemetode. Det må derimot påpekes at det i denne metoden ikke analyseres for alle mulige og potensielt giftige nedbrytningsprodukter. Det er viktig å ha kontroll på slike nedbrytningsprodukter, da det vil være meget uheldig at remedieringsmetodene skaper nye og mer giftige derivater.

Ved prøvetaking og etablering av forsøkene kunne det observeres partikler av eksplosiver i store mengder rundt om i demoleringsfeltet. Disse partiklene vil kunne utgjøre en risiko for dyr og mennesker som ferdes i området, og vil også medføre problemer under remediering, da de mest sannsynlig er vanskelig å bryte ned. Ved oppfølgende prøvetaking i testområdet på Hjerkin, vil

partiklene med eksplosiver som ble gravd ned i de forskjellige forsøksområdene, bli tatt opp og veid. Disse vil da ha ligget i jorden i ca 1 år, og endring i vekt vil kunne gi en indikasjon på om kompostering eller tilsats av hydratkalk også vil bryte ned slike partikler.

6 Forkortelser

Akronym	Forklaring
2A-DNT	2-amino-4,6-dinitrotoluen
4A-DNT	4-amino-2,6-dinitrotoluen
2,4-DNT	2,4-dinitrotoluen
2,6-DNT	2,6-dinitrotoluen
ADNT	2-amino-4,6-dinitrotoluen + 4-amino-2,6-dinitrotoluen
AcN	Acetonitril
APCI	Atmospheric pressure chemical ionization (Atmosfærisk trykk kjemisk ionisering)
Ca(OH) ₂	Hydratkalk
Da	Dalton
DNB	1,3-dinitrobensen
ESI	Electrospray ionization (Elektrospray ionisering)
FFI	Forsvarets forskningsinstitutt
HMX	Oktahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin
LC/MS	Liquid chromatography/Mass spectrometry (Væskrokromatografi/massespektrometri)
MAE	Microwave Assisted Extraction (mikrobølgeekstraksjon)
NG	Nitroglyserin
PETN	Pentaeritryltetranitrat
RDX	Heksahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin
Tetryl	Metyl-2,4,6-trinitrofenylnitramin
TNB	1,3,5-trinitrobensen
TNT	2,4,6-trinitrotoluen
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
% w/w	% weight/weight (vektprosent)

7 Referanser

- [1] Johnsen A, Karsrud T.K, Rossland H.K, Larsen A, Myran A, og Longva K, "Forurensninger av eksplosiver i Forsvarets skyte- og øvingsfelt - forundersøkelse av ulike baner med vekt på prøvetakingsmetoder", FFI/RAPPORT- 2008/00535, 2008
- [2] Johnsen A, Strømseng A.E, Karsrud T.K, Ljønes M, Parmer M.P, John S, Lunder H, Larsen A, og Myran A, "Bestemmelse av utlekkingspotensialet i masser fra Haukberget I og II i Hjerkinnskyte- og øvingsfelt", FFI/RAPPORT 2008/00110, 2008
- [3] Voie O.A, "Toksikologiske og kjemiske egenskaper av sprengstoff og komponenter i ammunisjon", FFI/RAPPORT-2005/00444, 2006
- [4] Pennington J.C, Jenkins T.F, Ampleman G, Thiboutot S, Brannon J.M, Hewitt A.D, Lewis J, Brochu S, Diaz E, Walsh M.E, Taylor S, Lynch J.C, Clausen J, Ranney T.A, Hayes C.A, Grant C.L, Collins C.M, Bigl S.R, Yost S, and Dontsova K, "Distribution and fate of energetics on DoD test and training ranges: final report", USA Engineer Research and Development Center, Technical Report 06-13, 2006
- [5] Davis J. L, Brooks M.C, Larson S.L, Nestler C.C, and Felt D.R, "Lime treatment of explosives-contaminated soil from munitions plants and firing ranges", *Soil & Sediment Contamination*, vol. 15, no. 6, pp. 565-580, 2006
- [6] Voie O.A, "Tiltak på eksplosivforurenset grunn – et litteraturstudium", FFI-rapport 2009/00257, 2009
- [7] Hansen L.D, Larson S.L, Davis J.L, Culliane J.M, Nestler C.C, and Felt D.R, "Lime Treatment of 2,4,6-Trinitrotoluene Contaminated Soils: Proof of Concept Study", ERDC/EL TR-03-15, 2003
- [8] Janowsky J.V, "Ueber eine reaction der dinitrokörper", *Berichte*, vol. 4, p. 971, 1891
- [9] Waisner S, Medina V.F, Morrow A.B, and Nestler C.C, "Evaluation of chemical treatments for a mixed contaminant soil," *Journal of Environmental Engineering-Asce*, vol. 134, no. 9, pp. 743-749, 2008
- [10] Larson S.L, Davis J.L, Martin W.A, Felt D.R, Nestler C.C, Fabian G, O'Connor G, Zynda G, and Johnson B.A, "Grenade Range Management Using Lime for Dual Role of Metals Immobilization and Explosives Transformation. Field Demonstration at Fort Jackson, SC", ERDC/EL TR-08-24, 2008
- [11] Larson S.L, Davis J.L, Martin W.A, Felt D.R, Nestler C.C, Brandon D.L, Fabian G, and O'Connor G, "Grenade Range Management Using Lime for Metals Immobilization and Explosives Transformation. Treatability study", ERDC/EL TR-07-5, 2007
- [12] National Research Council, "Neutralization of energetic materials by hydrolysis," in *Review and Evaluation of Alternative Technologies for Demilitarization of Assembled Chemical Weapons*, 1999
- [13] Thorne P.G, Jenkins T.F, and Brown M.K, "Continuous Treatment of Low Levels of TNT and RDX in Range Soils Using Surface Liming", ERDC/CRREL TR-04-4, 2004
- [14] Semple K.T, Reid B.J, and Fermor T.R, "Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants", *Environmental Pollution*, vol. 112, no. 2, pp. 269-283, 2001

- [15] US EPA, "Innovative Uses of Compost. Composting of Soils Contaminated by Explosives", 1997
- [16] Nzengung V, and O’Niell W, “Demonstration of In-Situ Soil Bioremediation of Perchlorate and Explosives”, JSEM , 2007
- [17] John S, "Mikrobiell nedbrytning eksplosiver i jord fra Hjerkin -En undersøkelse gjort ved et militært demolerings og sprengningsfelt", Universitetet for miljø og biovitenskap, 2008
- [18] Hansen S.H, "Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) in soil by a chemical pretreatment and different biological treatments. Development of an analytical method for identification and quantification of TNT and its metabolites in soil", 2003
- [19] Larson S.L, muntlig kommunikasjon, 2009
- [20] US EPA, "METHOD 8330B: Nitroaromatics, nitramines, and nitrate esters by high Performance liquid chromatography (HPLC)", 2006

Appendix A Analyserapporter



Forsvarets forskningsinstitutt
Avdeling Beskyttelse

Dato: 01.02.2010

Analyserapport M10/013

Side 1 av 4

Analyserapport nr M10/013 Analyse av eksplosiver og nedbrytningsprodukter

Oppdragsgiver: FFI
Anmerkninger: Tilsats av Ca(OH)_2 har brutt ned internstandarder i ekstraktet, slik at kvantifisering er blitt umulig i to prøver.

Antall prøver: 22
Mottatt dato: 2009

Analyserapporten gjelder følgende analyser:

Analyseparameter	Metode identitet	Omfattes av akkreditering	Måleområde $\mu\text{g/g}$
HMX	G1, G3	Nei	0,05-50
RDX	G1, G3	Nei	0,05-50
TNB	G1, G3	Nei	0,05-50
DNB	G1, G3	Nei	0,05-50
TNT	G1, G3	Nei	0,05-50
2,6-DNT	G1, G3	Nei	0,05-50
2,4-DNT	G1, G3	Nei	0,05-50
2-ADNT	G1, G3	Nei	0,05-50
4-ADNT	G1, G3	Nei	0,05-50
PETN	G1, G3	Nei	0,05-50
NG	G1, G3	Nei	2,5-50

Denne analyserapporten består av i alt 4 sider. Analyserapporten gjelder analyse av prøvene slik de ble mottatt av FFI. Rapporten kan ikke gjengis i utdrag uten skriftlig godkjenning av FFI.

Kjeller, 01.februar 2010

Helle K. Rosland
Helle K Rosland
Senioringeniør

Marthe P. Parmer
Marthe Parmer
Forsker

Saksbehandler : Helle Rosland/ Marthe Parmer Innvalg : 63 80 7884/7866 Telefax : 63 80 75 09 Organisasjonsnr: 970 963 340 MVA
Adresse : Postboks 25, 2007 Kjeller Sentralbord : 63 80 70 00 Mil retn nr: 0505 Bankgiro: 7101.05.00030
Postgiro: 0801 5045745



ANALYSE AV EKSPLOSIVER OG NEDBRYTNINGSPRODUKTER I JORD

Instrument: LC-MS, single quadropole, simultan ESI/APCI i neg mode, Agilent Technologies.
Operatør: Helle K Rossland/Marthe P Parmer

<i>FFI-nr</i>	<i>Prøveidentifikasjon</i>
09-533	Prøve 1, jordprøve fra testområde for kompost før tilsetting av kompost. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-534	Prøve 2, jordprøve fra testområde for kompost før tilsetting av kompost. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-535	Prøve 3, jordprøve fra testområde for kalk før tilsetting av kalk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-536	Prøve 4, jordprøve fra testområde for kalk før tilsetting av kalk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-537	Prøve 5, jordprøve fra referanseområde. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-538	Prøve 6, jordprøve fra referanseområde. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-539	Prøve 7, jordprøve fra testområde for kalk etter tilsetting av kalk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-540	Prøve 8, jordprøve fra testområde for kalk etter tilsetting av kalk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-541	Prøve 9, jordprøve fra testområde for kompost etter tilsetting av kompost. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-542	Prøve 10, jordprøve fra testområde for kompost etter tilsetting av kompost. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-689	Prøve 1, jordprøve fra referanseområde seks uker etter start av forsøk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-690	Prøve 2, jordprøve fra referanseområde seks uker etter start av forsøk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-691	Prøve 3, jordprøve fra testområde for kalk seks uker etter tilsetting av kalk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-692	Prøve 4, jordprøve fra testområde for kalk seks uker etter tilsetting av kalk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-693	Prøve 5, jordprøve fra testområde for kompost seks uker etter tilsetting av kompost. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt

Analyse av eksplosiver og nedbrytningsprodukter



<i>FFI-nr</i>	<i>Prøveidentifikasjon</i>
09-694	Prøve 6, jordprøve fra testområde for kompost seks uker etter tilsetning av kompost. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-996	Prøve 10, jordprøve fra testområde for kalk 12 uker etter tilsetning av kalk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-997	Prøve 11, jordprøve fra testområde for kalk 12 uker etter tilsetning av kalk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-998	Prøve 12, jordprøve fra referanseområder 12 uker etter start av forsøk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-999	Prøve 13, jordprøve fra referanseområder 12 uker etter start av forsøk. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-1000	Prøve 14, jordprøve fra testområde for kompost 12 uker etter tilsetning av kompost. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt
09-1001	Prøve 15, jordprøve fra testområde for kompost 12 uker etter tilsetning av kompost. Demoleringsfelt, Svånådalen, Hjerkinnskytefelt

<i>Akronym</i>	<i>Forklaring</i>
HMX	Oktahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin
RDX	Heksahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin
TNB	1,3,5-trinitrobenzen
DNB	1,3-dinitrobenzen
NG	Nitroglyserin
Tetryl	Metyl-2,4,6-trinitrofenylnitramin
TNT	2,4,6-trinitrotoluen
2,6-DNT	2,6-dinitrotoluen
2,4-DNT	2,4-dinitrotoluen
2-ADNT	2-amino-4,6-dinitrotoluen
4-ADNT	4-amino-2,6-dinitrotoluen
PETN	Pentaerytritoltetranitrat

*: tilstøtt internstandard og eksplosiver er brutt ned i ekstraktet, slik at det ikke er mulig å kvantifisere eksplosiver i denne prøven. Sannsynlig årsak er høyt innhold av Ca(OH)₂.

Analyse av eksplosiver og nedbrytningsprodukter



<i>FFI-nr</i>	<i>HMX</i>	<i>RDX</i>	<i>TNB</i>	<i>DNB</i>	<i>NG</i>	<i>TNT</i>	<i>2,6-DNT</i>	<i>2,4-DNT</i>	<i>2-ADNT</i>	<i>4-ADNT</i>	<i>PETN</i>
	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>
09-533	1,1	3,8	0,80	0,15	<2,5	>50	<0,05	<0,05	2,5	1,9	<0,05
09-534	2,6	0,70	0,72	0,15	<2,5	>50	<0,05	<0,05	2,3	1,8	<0,05
09-535	1,5	40	0,98	<0,05	<2,5	>50	0,47	0,98	1,9	1,5	<0,05
09-536	<0,05	31	1,8	<0,05	<2,5	>50	<0,05	<0,05	3,2	2,7	<0,05
09-537	2,2	>50	3,6	<0,05	<2,5	>50	<0,05	<0,05	5,3	4,2	<0,05
09-538	3,2	>50	4,1	<0,05	<2,5	>50	<0,05	<0,05	2,9	2,3	<0,05
09-539	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
09-540	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
09-541	0,37	0,86	2,7	0,15	<2,5	>50	<0,05	<0,05	2,7	2,7	<0,05
09-542	<0,05	<0,05	2,1	<0,05	<2,5	>50	<0,05	<0,05	3,4	3,2	<0,05
09-689	0,64	27	0,93	<0,05	<2,5	>50	<0,05	<0,05	2,6	1,5	<0,05
09-690	8,8	34	1,0	0,14	5,8	>50	<0,05	<0,05	2,5	1,6	0,06
09-691	3,6	>50	0,93	0,15	4,2	>50	<0,05	<0,05	0,55	1,2	<0,05
09-692	3,9	13	0,73	0,15	<2,5	12	<0,05	<0,05	0,70	2,8	0,46
09-693	<0,05	<0,05	2,4	0,15	<2,5	>50	<0,05	<0,05	2,1	2,2	<0,05
09-694	3,3	0,23	2,3	0,15	<2,5	>50	<0,05	<0,05	2,6	2,7	<0,05
09-996	<0,05	32	1,8	0,22	<2,5	>50	<0,05	0,92	1,3	3,0	0,08
09-997	0,16	4,7	1,3	0,22	<2,5	48	<0,05	<0,05	1,0	2,2	0,16
09-998	1,2	>50	1,9	<0,05	<2,5	>50	<0,05	<0,05	3,6	2,8	<0,05
09-999	0,26	17	2,6	<0,05	<2,5	>50	<0,05	<0,05	3,8	2,7	<0,05
09-1000	0,11	1,1	0,81	<0,05	<2,5	>50	<0,05	<0,05	3,2	4,2	<0,05
09-1001	<0,05	13	0,73	<0,05	<2,5	>50	<0,05	<0,05	2,2	2,9	<0,05

Analyse av eksplosiver og nedbrytningsprodukter

**Appendix B Værstatistikk for Fokstugu Fjellstue i Dovre
(Oppland) fra www.yr.no**

Måned	Temperatur		Nedbør	
	Gjennomsnitt	Normal	Totalt	Normal
apr.2009	2,4°	-2,4°	10 mm	14 mm
mai.2009	5,1°	4,0°	35 mm	26 mm
jun.2009	7,9°	8,5°	46 mm	54 mm
jul.2009	11,0°	9,8°	69 mm	68 mm
aug.2009	9,8°	9,0°	69 mm	58 mm
sep.2009	5,5°	4,6°	42 mm	42 mm
okt.2009	-1,7°	0,9°	22 mm	39 mm
nov.2009	-3,3°	-4,7°	47 mm	29 mm
des.2009	-9,1°	-7,3°	20 mm	30 mm
jan.2010	-11,9°	-8,8°	12 mm	28 mm
feb.2010	-11,7°	-8,2°	8 mm	24 mm
mar.2010	-4,2°	-6,0°	20 mm	23 mm