

**SINTEF Kjemi**Postadresse: Boks 124, Blindern
0314 Oslo

Besøksadresse: Forskningsveien 1

Telefon: 22 06 73 00

Telefaks: 22 06 73 50

Foretaksregisteret: NO 948 007 029 MVA

SINTEF RAPPORT

TITTEL

Etablere teknikk for indirekte måling av lukt i behandlingsanlegg for organisk avfall ved on-line måling i kompostmassen.

FORFATTER(E)

Ove Bergersen og Bjørn Berg

OPPDRAGSGIVER(E)

NORSAS ved ORIO programmet kontrakt nr 0119

RAPPORTNR. STF66 A01510	GRADERING Åpen	OPPDRAGSGIVERS REF. Tormod Briseid	
GRADER. DENNE SIDE Åpen	ISBN 82-14-01237-6	PROSJEKTNR. 66421600	ANTALL SIDER OG BILAG 21
ELEKTRONISK ARKIVKODE rapport10-1	PROSJEKTLEDER (NAVN, SIGN.) Ove Bergersen	VERIFISERT AV (NAVN, SIGN.) Kåre Helge Karstensen	
ARKIVKODE	DATO 2001-05-25	GODKJENT AV (NAVN, STILLING, SIGN.) Arne Lund Kvernheim, Seniorforsker	

SAMMENDRAG

Hovedmålet med prosjekt har vært å etablere teknikk for direkte måling av lukt i behandlingsanlegg for organisk avfall.

Prosjektet har vist at sensorisk luktmåling (olfactometri) avspeilte meget høye luktverdier i alle rankene fra 3 uker og opp til 9. Fra rankealder 9 -10 ble lukten redusert. Metan er blitt målt med to typer teknikker. Instrument basert på IR (GA 94) egner seg for målinger av metan i konsentrasjonsområdet 1 til 50 % (v/v), mens GC med fotoionisasjonsdetektor (GC-PID) kan egne seg til målinger av metan i området fra 0,2 og opptil 2 % metan direkte i kompostranker. Begge instrumentene egner seg godt til direkte målinger i felt. Det ble påvist flere organiske forbindelser både direkte og indirekte i kompostrankene med GC-PID. Av utvalgte måleparameter var det TVOC (totalmengde flyktige organiske forbindelser) som gav best korrelasjon med luktanalysen ($r > 0,85$). Dihydrogensulfid (H_2S) og svovelholdige organiske forbindelser viste mindre korrelasjon til luktemisjon fra rankekompostering av våtorganisk avfall. Dette viser at mye av lukten sannsynligvis skyldes andre flyktige organiske forbindelser som f.eks. 2-butanon og 2-butanol. H_2S ble påvist i større konsentrasjoner i ranker med alder 5-8 uker. Øvrige luktsterke svovelholdige forbindelser ble observert i høyere konsentrasjoner tidligere i behandlingstiden (rankealder 3-4 uker).

STIKKORD	NORSK	ENGELSK
GRUPPE 1	Kjemi	Chemistry
GRUPPE 2		
EGENVALGTE	Kompostering	Composting
	Lukt	Odour

INNHALDSFORTEGNELSE

1	INNLEDNING	3
1.1	Mål	4
2	MATERIAL OG METODER	5
2.1	Undersøkte anlegg	5
2.2	Informasjon om rankene ved anlegg A og B	5
2.3	Beskrivelse av prøvetaking og kjemisk analyser	5
2.4	Bestemmelse av Total luktstyrke (ED 50).....	8
2.5	Bestemmelse av tørrstoff og pH.....	8
3	RESULTATER OG DISKUSJON	9
3.1	Optimalt deteksjonsprinsipp for on-line måling av metan (inert gass) direkte i kompostmasse.....	9
3.2	Korrelasjon mellom et utvalg av luktsterke svovelforbindelser med metankonsentrasjonen	11
3.3	Korrelasjon mellom direkte analyser (on-line) av kjemiske parametre med måling av lukt.....	14
3.4	Korrelasjon mellom indirekte måling av kjemiske parametre med måling av lukt	14
3.5	Målte parametre relatert til alder av rankene	17
4	KONKLUSJONER	20
5	REFERANSER	21

1 INNLEDNING

Tilbakeføring av organisk avfall til kretsløpet har vist seg å være vanskelig. Dette henger sammen med at avfallet rent estetisk er lite innbydende. Innhold av organiske og uorganiske miljøgifter har også bidratt til et negativt syn på gjenbruk av organisk avfall i form av ulike jordforbedringsprodukter. Bruken av substitusjonsprinsippet i industrien og en grundig kildekartlegging av avløpet fra virksomheter, har medført at nivået av uønskede kjemiske komponenter i organisk avfall er redusert. Innføring av kildesortering har bidratt til at organisk avfall fra husholdningen inneholder lave nivåer av ikke-organisk avfall. Bruken av "føre var prinsippet" i jordbruket har imidlertid medført at en tilbakeføring til kretsløpet er problematisk. I tillegg har svært mange anlegg som behandler organisk avfall hatt til dels store problemer med spredning av luktstoffer til bebyggelse i nærområder. Dette har bidratt til en ytterligere negativ fokusering på organisk avfall.

Utvikling av enkel metodikk for å registrere et mulig luktproblem på et tidlig tidspunkt og iverksetting av forebyggende tiltak før eventuell snuing eller vending av kompostmassen vil bidra til å redusere luktulempen ved behandling av organisk avfall.

Behandling av organisk avfall med tanke på tilbakeføring i kretsløpet via jordbruket, er i overveiende grad basert på mikrobiologisk behandling. Det er i hovedsak to veier man kan velge - enten anaerob eller aerob. Sistnevnte er det man forbinder med tradisjonell kompostering. Bruk av anaerob behandling er et valg som må sees i sammenheng med mulighet for å utnytte den energien som utvikles i form av gass. Råtnetanker kan innebære et luktproblem, men gjenværende organisk materiale er vesentlig redusert på grunn av dannelsen av metan og andre gasser.

I en aerob behandling - kompostering - vil bare om lag en 1/3 av den opprinnelige massen bli borte fordi bakterienes katabolisme representerer direkte fjerning av organisk stoff. Resten vil omdannes i form av nytt cellemateriale og vil dermed etterhvert bidra til den humusfraksjonen man finner igjen i komposten. På veien dit må det organiske avfallet hygieniseres og stabiliseres. Ved ikke optimale forhold vil det kunne oppstå anoxiske betingelser. Under slike reduktive betingelser vil det dannes organiske svovel og nitrogenforbindelser som til dels er svært luktssterke og har en lav luktterskel. I tillegg vil det også dannes flyktige fettsyrer og metan.

Måling av flyktige fettsyrer og H₂S er metoder som i en viss grad benyttes i laboratoriet for å måle lukt. Ulempen ved å basere målinger på disse kjemiske forbindelsene er at de kan forekomme i flere faser i kompostmassen - løst i vannfasen eller i gassfase. Løseligheten i vannfasen er avhengig av pH. Det er derfor langt vanskeligere å bruke disse som indikatorer for indirekte måling lukt. Avhengigheten av pH vanskeliggjør etablering av enkle on-line metoder. Det dannes imidlertid andre flyktige svovelforbindelser som har en langt lavere løselighet i vannfasen. Disse kan benyttes i et indirekte måleprinsipp on-line i kompostmassen.

På samme måte som organiske svovelforbindelser er et resultat av reduktive forhold i kompostmassen vil også metan dannes i registrerbare konsentrasjoner under slike forhold. Metan er også lite løselig i vannfasen og løseligheten er ikke influert av pH. Metan kan også måles ved hjelp av enkle IR-instrumenter. Dette er instrumenter som allerede finnes på mange av behandlingsanleggene i dag.

De benyttes i overveiende grad til å måle konsentrasjonen av CO₂ og O₂. Vi ønsket i dette prosjektet å bestemme optimalt deteksjonsprinsipp for indirekte måling av lukt on-line i kompostmassen. Både svovelforbindelser og metan vil bli studert i denne delen av prosjektet. To typer detektorer er benyttet: IR (infrarødt lys) og PID (fotoionisasjonsdetektor). Førstnevnte prinsipp brukes i dag rutinemessig på flere komposteringsanlegg i forbindelse med behandling av organisk avfall

Ved hjelp av en sonde som er koblet til detektoren suges gassfasen fra komposten og inn i detektoren og konsentrasjonen av flyktige forbindelser registreres med en gang. Denne type on-line målinger er raske å utføre og mange målinger kan gjennomføres i løpet av kort tid.

Anlegg som behandler organiske avfallskomponenter og slam fra renseanlegg bidrar til betydelige luktemisjon som oppfattes negativt i nærmiljøet. I dag er det begrenset kunnskap om lukt fra denne type anlegg, herunder hvilke komponenter i avfallet som bidrar til lukt, hvordan lukt oppstår og hvordan den kan reduseres. Lukt oppfattes svært forskjellig, og det kan være vanskelig å karakterisere og fjerne lukt. Å kvantifisere lukt er en av aktivitetene ved SINTEF Kjemi. SINTEF er alene i Norge på å utføre luktanalyser på industriområder, kloakk, våtorganisk avfallsbehandling og i vannrenseanlegg.

1.1 Mål

Hovedmål:

Etablere teknikk for indirekte måling av lukt i behandlingsanlegg for organisk avfall ved on-line måling i kompostmassen.

Delmål 1: Bestemme optimalt deteksjonsprinsipp for on-line måling av metan (inert gass) direkte i kompostmasse. Optimalisering inkluderer vurdering av deteksjonsgrense og reproduserbarhet.

Delmål 2: Bestemme korrelasjon mellom registreringer av et utvalg av luktsterke svovelforbindelser med metankonsentrasjonen. Alle er basert på on-line måling i kompostmasse.

Delmål 3: Sammenligne indirekte måling on-line i kompostmasse med off-line måling i luktpanel (Olfaktometer).

2 Material og metoder

2.1 Undersøkte anlegg

Målinger i delprosjekt 1 til 3 ble gjennomført på to forskjellige anlegg som driver rankekompostering organisk avfall:

A Sør-Østerdal interkommunale renovasjonsselskap, SØIR.

Anlegget er et enkelt rankekomposteringsanlegg som driver kompostering av våtorganisk avfall på en kompostplate utendørs.

B Gjøvik, Land og Toten interkommunale avfallsselskap, GLT-Avfall. Anlegget er et enkelt rankekomposteringsanlegg som driver rankekompostering av utrånnet kloakkslam. Anlegget er et beredskapsanlegg for slambehandlingsanlegget på Rambekk og fungerer som et hygiensieringstrinn i prosessen for behandling av slam i perioden før den planlagte tørkeprosessen er i drift.

Det er kun målinger for gjennomføring av delprosjekt 1 som er utført ved anlegg B.

2.2 Informasjon om rankene ved anlegg A og B

Rankene var ca 1 meter høye og 1,5 meter i bredde i bunn (se figur 1). Oppholdstiden i de tidligste rankene var fra 3 uker til de eldste på 10 uker. De 10 første prøvene ble tatt fra 7 dager gamle ranker. Prøve nr. 11-20 var fra 5 dager gamle ranker og 21-30 var fra 2,5 dager gamle ranker. Alder er her relatert til tid fra siste vending.

2.3 Beskrivelse av prøvetaking og kjemisk analyser

On-line metode 1

Metodene som er benyttet til on-line målinger er basert på aktiv prøvetaking som betyr at gassen suges ut fra rankene. To forskjellige teknikker er benyttet. Den ene er basert på en bærbar detektor (GA 94, Geotechnical instruments) som via en sonde kan måle direkte på CH₄ i komposten. Med samme instrumentet ble CO₂ og O₂ registrert. For de førstnevnte gassene er kvantifisering basert på IR mens O₂ ble kvantifisert basert på en elektrokjemisk celle. Dette er en kommersielt tilgjengelig detektor som er tilpasset måling direkte i komposten via en tilpasset sonde. Sonden bestod av rustfritt stål og hadde en lengde på ca 1,20m. Nederste enden var perforert med ca 16 hull med en diameter på ca 2 mm. Bruk av detektoren i forbindelse med måling av metan korrelert med måling av lukt representerer en ny anvendelse av instrumentet. Med samme instrumentet ble en temperatursonde tilkoblet og benyttet til å registrere temperaturen i rankene.

Detektoren er tilnærmet non-destruktiv som betyr at prøven passerer detektoren uten å bli påvirket i nevneverdig grad. Instrumentet suger ut gass med flow på ca 250 ml/min. Prøveposer som ble benyttet i Olfactometer-analysen ble koblet til eksosen fra instrumentet via en teflonslange. På den måten ble samme gassprøve som ble analysert med hensyn på metan også målt i luktpanelet. Denne teknikken ble benytte på de fem første prøvene men ble kuttet ut p.g.a. for mye kondensproblemer under fylling av posen når mange prøver ble tatt ut i løpet av kort tid. Den lave kapasiteten til instrument pumpen medførte en meget tidkrevende fylling av posene.



Figur 1 Illustrerer hvordan on-line måling ble utført (øverst) og hvordan rankene var lagt opp

On-line metode 2

En AIR sampler vacuumkoffert (Supelco Instruments) ble koblet til en sonde av aluminium med en lengde på ca 1,20 m. Sonden var perforert i enden på samme måte som sonden laget av rustfritt stål. Vacuumet ble tilpasset en flow på ca 5 l/min og eksosen ble overført til spesialposer (tedlar) for luktstyrke analyser. Når en pose var fylt opp ble GA 94 koblet direkte til posen via en teflonslange og ca 200 ml av posen ble brukt for å registrere nivået av CH₄, CO₂ og O₂. Deretter ble posen fylt opp på nytt og prøven ble lagret i svarte plastposer for å hindre påvirkning fra sollyset i påvente av videre analyse. Alle analysene er gjennomført i løpet av 48 timer etter prøvetaking.

On-line metode 3

Den tredje metoden som ble benyttet baserer seg på gasskromatografi (GC) (PE Photovac, Voyager, Perkin Elmer,). Dette er også et bærbart instrument som er tilpasset målinger i jord og kompostmasse via en tilpasset sonde (Bjørndal, 1999). Sonden bestod av syrevasket rustfritt stål tilkoblet instrumentet via et teflonrør. Deteksjonsprinsippet er basert på fotoionisasjon (PID). Detektoren er tilnærmet universell, men responsen er knyttet til ioniseringspotensialet (IP) til de enkelte kjemiske forbindelsene (Langhorst, 1981).

Denne teknikken ble både benyttet on-line og off-line. Ved on-line målinger ble den forannevnte sonden benyttet, mens ved off-line målinger ble gassprøveposene koblet til GC via en teflon slange med lengde på ca 20 cm og injisert på samme måte som med bruk av sonde. Bare ca 83 ml av posenes innhold ble utnyttet. Målingene ble utført både før og etter luktstyrkemålinger i Olfactometer. Prøvene ble analysert innen 48 timer etter prøvetaking i felt.

Det er utviklet metoder for måling av blant annet BTEX (Benzen, toluen, etylbenzen og xylener, 2-butanon, 2-butanol og eddiksyre), merkaptaner (metyl, etyl, 1-propylmerkaptan, butylmerkaptan). I tillegg ble dimetylsulfid og dimetyldisulfid og H₂S målt med dette instrumentet. To forskjellige kolonner er benyttet. For analyse av BTEX og merkaptaner er en kolonne med lengde 20 m x 0,32 µm id med 1 µm Supelcowax brukt. For analyse CH₄ og H₂S er det benyttet en kolonne med lengde 15 m x 0,32 mm id med 12 µm 100 % metylsilikon.

All identifisering av analytter er basert på retensjonstid. I alle metodene har kolonnetemperaturen vært konstant 60 °C. Syntetisk luft (5,5) ble brukt som bæregass (Aga). I dette prosjektet ble også metode for måling av metan samtidig med måling av H₂S benyttet. I tillegg til enkeltkomponenter ble også total mengde flyktige organiske komponenter (TVOC) bestemt. Ved TVOC analyse brukes en kort kolonne av deaktivert Fused Silica (FS) fra fabrikken. Det foregår ingen separasjon på denne kolonnen. TVOC-konsentrasjonen er relatert til isobuten kalibrert fra fabrikken. Isobuten er valgt p.g.a. medio ioniseringspotensiale. Metodene som brukt i dette arbeidet ble tilpasset analyse av kompostgass. For liten kapasitet på pumpe og påvirkning av detektor under fylling av posene gjorde at man valgte og ikke prioritere videre innsats på å tilpasse instrumentet for å fylle gassprøvepose.

Det har vært arbeidet med utvikling av kjemisk analyse korrelert med lukt analyser (Hobbs, et. al 1999). Dette utviklingsarbeidet har vært basert på off-line analyser og eksklusiv metan. Det har også vært forsøkt å utvikle en elektronisk nese uten å oppnå en god korrelasjon mellom dette arbeidet og tradisjonelle luktanalyser (Maricou, et. al 1998).

2.4 Bestemmelse av Total lukststyrke (ED 50)

SINTEF har utstyr og lang erfaring med lukstanalyser gjennom et olfactometer som måler lukst i lukststyrke ved hjelp av et eget lukstpanel. Utstyret er basert på det amerikanske Choice Triangle Olfactometer Dravnieks, A. (1979), Dravnieks, A., (1985). I dag finnes flere typer lukstinstrumenter som er beskrevet i en SINTEF rapport for SFT (Briseid og Nordgaard,1999). Måling av lukststyrke kan i noe grad være avhengig av hvilke apparater som benyttes. Derfor bør resultatene kunne omregnes til lukstenheter som er en standardisering av lukststyrke målinger i europeisk sammenheng (CEN,1997). Måleenheten er European Odour Units per cubic meter (Metoden er ute på høring og skal deretter oversettes til flere språk. Den kan forventes å bli godkjent som standard tidligst desember 2001). Hvert måleinstruments terskelverdi for n-butanol benyttes i omregningen fra lukststyrke (ED₅₀) til lukst enheter (OU_E /m³). SINTEFs instrument er kalibrert (å nytt 20 aug 2000) med n-butanol ved en gitt konsentrasjon, og viste at våre lukststyrkeverdier ED₅₀ skal multipliseres med en faktor på 8,2 for å få verdien i OU_E /m³. Sistnevnte verdi sier mer om lukstoffkonsentrasjonen.

Måleutstyret for lukststyrke benyttet i prosjektet er anvendt for å bestemme fortynningsfaktoren eller lukststyrke. Lukststyrkeverdien ED₅₀ angir hvilken fortykning som skal til for at 50 % av et trent panel ikke skal kjenne lukst fra en aktuell prøve. Verdien beregnes statistisk v.h.a. minste kvadraters estimat (MKE). Denne beregningsmåten tar hensyn til følsomheten til paneldeltakerne. Luftprøven suges inn i et Triangle olfactometer ved bruk av en liten pumpe (100mL/min), hvor luften fortynnes med lukstfri friskluft, med en total rate på 9000mL/min. Olfactometeret har et fortynningsoppsett som sørger for at prøven samtidig fortynnes til 6 forskjellige konsentrasjoner. Hvert trinn øker med en faktor på 3. Ved en normal bestemmelse av lukststyrken arbeider man med følgende fortyninger: 10x, 30x, 90x, 270x, 810x og 2430x. I tillegg kan olfactometeret tilkobles ekstrautstyr som øker fortynningsmulighetene meget. Det benyttede olfactometeret kan således opereres med fortyninger helt opp til ca. 60.000x.

En bestemmelse av total lukststyrke foretaes ved at en person lukter på de forskjellige blandingene av prøve + friskluft, og avgir et svar på om lukst merkes eller ikke. Ved hvert fortynningsnivå er det tre svarmuligheter. Ut av to glassrør strømmer lukstfri friskluft, mens det kommer luft + prøve ut av et tredje rør. Luften som strømmer ut igjennom hvert glassrør har en flow rate på 500mL/min. Denne flowen er nok til at nesens sensorer reagerer. Forsøkspersonens oppgave er å finne frem til røret hvor det kommer prøve (dvs. lukst). Man starter med det mest fortynnede nivå (laveste lukstkonsentrasjon) og lukter mot høyere og høyere konsentrasjoner. Et lukstpanel bestående av 6-8 trenede personer benyttes, og svarene fra alle benyttes til å regne ut panelets gjennomsnittsverdi. Ved en fortykning lik ED 50 vil halvparten av paneldeltagerne begynne å merke lukst. Uansett om spredningen blant paneldeltagerne er stor eller liten, så vil de matematiske beregningene bak log ED₅₀ og ED₅₀ verdiene gi et best mulig statistisk svar når et lukstinstrykk skal tallfestes.

2.5 Bestemmelse av tørrstoff og pH

Tørrstoffinnholdet (TS) ble beregnet i 10 g kompostprøve tørket i 2 døgn ved 105 °C. Tørrstoffet ble uttrykt i prosent av våtvekt. (Borud.K,1983)

Av samme materiale ble 5 g kompostprøve løst i 300 ml destillert vann og rørt 1 time i romtemperatur før avlesing av pH med (Phillips PW 9422 pH meter og glasselektrode CE4).

3 Resultater og diskusjon

3.1 Optimalt deteksjonsprinsipp for on-line måling av metan (inert gass) direkte i kompostmasse

For on-line måling, eller direkte analyse er det brukt to forskjellige detektorer i dette arbeidet. Begge systemene baserer seg på aktiv prøvetaking hvor poregassen i komposten suges ut ved hjelp av pumper som sitter integrert i instrumentene. Det ene systemet er en bærbar detektor som gir et svar direkte, mens det andre systemet er basert på kromatografisk separasjon hvor resultatet foreligger etter endt separasjon og deteksjon.

Gassblandinger for kalibrering

Deteksjonsgrense og reproduserbarhet ble testet ved å lage blandinger av metan i forskjellige konsentrasjoner sammen med nitrogen i 3 l tedlarposer. Gassposene var utstyrt med septum tilpasset injeksjon eller uttak av gassblanding. Nitrogen (Instrumentkvalitet 5,0, Aga) ble brukt som fortynningsgass ved tillaging av ulike metankonsentrasjoner. For å oppnå riktig volum nitrogen i posene ble disse fylt via et Rotameter kalibrert for nitrogengass (Aalborg Instruments & Controls, Inc). En kalibreringsgass som inneholdt 50 % metan (Aga) ble brukt som utgangspunkt for tillaging av andre blandinger. Det ble benyttet en 10 ml gasstett sprøyte (SGE) for uttak av metan. I tillegg ble det brukt en kalibreringsgass som inneholdt 2,48 % metan i en blanding av 20,5 % oksygen og 77,02 % nitrogen (Linde batch nummer 18060/4).

For å vurdere PID detektorresponsen med hydrokarboner med lengre kjedelengde enn metan ble butan brukt. (0,897 % butan i syntetisk luft, Aga)

IR-instrument (GA 94)

Deteksjonsprinsippet er basert på IR stråler ved bølgelengde 2906 cm^{-1} som angir området for strekkefrekvensen for C-H enkeltbindinger. Dette er et område hvor vann/fuktighet vil ha liten innflytelse på resultatet. I tillegg er instrumentet utstyrt med to filtre som skal absorbere fuktighet. Det ene av disse filtrene sitter på inngangen av detektoren mens det andre sitter på tubinggen mellom sonden og instrumentet. For å fjerne partikler er det påmontert et partikkel filter av typen Millex FG₅₀ med porestørrelse 0,2 μm (Millipore AS).

Instrumentet gir raske målinger hvor resultatet foreligger i løpet av ca 40 sekunder. I tillegg gir instrumentet nivå av O₂ og CO₂ i gass. Det er også et eget uttak for tilkobling av temperaturføler på instrumentet. Temperaturmålingene som er fremkommet i dette arbeidet er målt med dette instrumentet.

Instrumentet gjennomgår årlig service hos fabrikksertifisert laboratorium. Siste service var april 2001.

GA 94 er konstruert for målinger av blant annet metan i biologiske prosesser. Testing av nøyaktighet i det øvre konsentrasjonsområdet viser at instrumentet er innenfor - 2 % fra sanne verdi (kalibreringsgass med 50 % metan). I det nedre konsentrasjonsområdet registrerer instrumentet 1,9 % når sann verdi er 2,48 %.

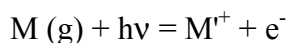
I gassblandingen som inneholdt 0,5 % metan ble det ikke registrert utslag på instrumentet. Deteksjonsgrensen for GA 94 er satt til 1 % metan.

Gasskromatografi med fotoionisasjonsdetektor (GC-PID)

Den bærbare gasskromatografen som er benyttet i prosjektet er utstyrt med tre kolonner hvor to er brukt i dette arbeidet (se avsnitt 2.3). Det er utarbeidet tre metoder som er tillrettelagt for bestemmelse av TVOC forbindelser inkludert CH₄ og H₂S. I tillegg er TVOC bestemt ved injeksjon på deaktivert fused silika. For å forhindre at partikler entrer systemet er det montert et filter med 1 µm porestørrelse på inngangen til gasskromatografen (Millipore 1 µm FA).

Det er mulighet for tre typer injeksjoner: via gasstett sprøyte, via gasspose og via en probe. Det er de to sistnevnte som er brukt i dette prosjektet. Injeksjonstiden kan endres fra 0,1 til 5 sekunder. Det er i de metodene som er brukt i dette arbeidet variert mellom to injeksjonstider, henholdsvis 0,8 og 5 sekunder. For å bestemme merkaptaner har det vært brukt en injeksjonstid på 0,3 og 5 sekunder

Fotoionisasjon utnytter UV-lys for å ionisere organiske molekyler. Dette GC-systemet er utstyrt med en lampe som sender ut lys med energi tilsvarende 10,6 eV. Det betyr at organiske molekyler som har et ionisasjonspotensial (IP) som er mindre eller lik 10,6 eV vil gi respons i et slikt detektorsystem. 10,6 eV tilsvarer energien i en bølge i det elektromagnetiske spektrum på 117,1 nm. Vi er med denne energien langt nede i UV området. Reaksjonen er illustrert i følgende generelle uttrykk:



Hvor h er Placks konstant og v er frekvensen til det ioniserende lyset. PID - responsen for alkaner er knyttet til kjedelengde. Dess lengre kjedelengde dess bedre respons (Langhorst, 1981). Vi har i dette arbeidet testet responsen for metan og sammenlignet denne med butan. Forholdet mellom responsfaktor for de to alkanene viser at PID detektoren er 450 x mer følsom for butan sammenlignet med metan. Dette henger sammen med en langt lavere IP for butan sammenlignet med CH₄. I utgangspunktet skulle man ikke ha forventet respons fra metan, men fordi instrumentet ikke er utstyrt med en monokromator vil energien i lyset som sendes mot prøven ha en Gauss fordeling. Dette vil medføre at det vil være fotoner tilstede som inneholder nok energi til å ionisere metan.

Ved en injeksjonstid på 0,8 sekunder er deteksjonsgrensen for metan 0,2 % (v/v). Presisjonen eller reproduserbarheten ved injeksjon av 0,5 % metan er ± 0,03%. Injeksjonstiden kan økes til 5 sekunder noe som kan forbedre deteksjonsgrensen. Reproduserbarheten er 0,007 % (v/v) ved injeksjon av 0,5 % metan.

GC-PID er mindre egnet til kvantifisering av metan i kompost når konsentrasjonen øker over 2 % metan. Dette p.g.a. dårlig oppløsning mellom metan og H₂S og svært forskjellig respons. Responsen til H₂S er langt bedre enn for metan noe som vil medføre at H₂S toppen maskerer metan. Når mengden metan øker, øker også konsentrasjonen av H₂S.

I tabell 1 er resultatene fra sammenligning mellom IR og GC-PID instrumentene satt opp.

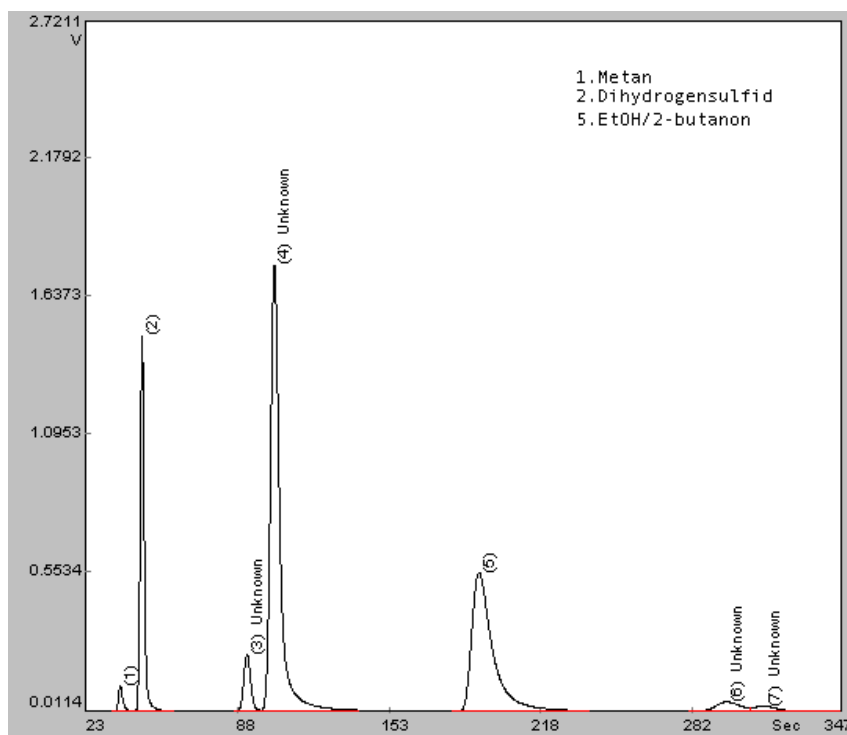
Tabell.1. Sammenligning av resultater for bestemmelse av metan med GA 94 og GC-PID.

Parameter	GA 94	GC-PID
Analysetid	ca 40 sekunder	367 sekunder
Deteksjonsgrense % (v/v)	1 %	0,2 %
St.dev	± 1 %	0,03%
Deteksjonsprinsipp	IR	PID
Tilleggsinformasjon ved direktemåling av metan	T, O ₂ , CO ₂	H ₂ S; 2-butanon /EtOH;
Bæregass	Ikke nødvendig	Luft (tank til ca 8 timers forbruk)
Batterikapasitet	ca 1 døgn	ca 1 døgn
Vekt kg	1,8	7
Pris NOK	ca 65000	ca 200000

I det videre arbeidet er det valgt å bruke metanresultatene basert på IR (GA 94).

3.2 Korrelasjon mellom et utvalg av luktsterke svovelforbindelser med metankonsentrasjonen

Bruk av GC-PID muliggjør identifisering og kvantifisering av TVOC - komponenter etter tilpasning av metoder. PID-detektoren er tilnærmet universell slik at identifisering er basert på sammenligning av retensjonstid for den ukjente forbindelsen med standarder. Analytten bør ha et ionisasjonspotensiale som er mindre eller lik 10,6 eV for å oppnå en tilfredsstillende følsomhet.



Figur 2.

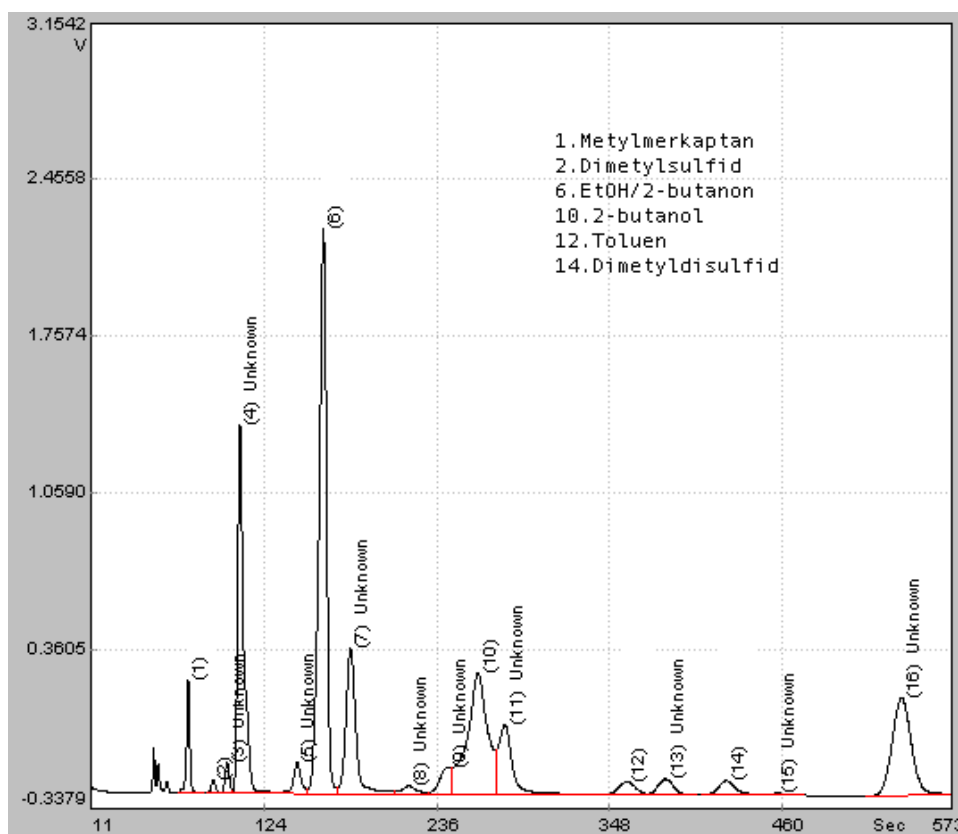
Prøve (nr. 2001-176-28) tatt fra kompostranke (uke 6) . 2 % metan; 92 ppm H₂S og 316 ppm 2-Butanon kvantifisert som EtOH. Injeksjon fra gassprøvepose 0,3 s; kolonnenlengde 15 m x 0,32 mm id med 12 um 100 % metylsilikon; kolonnetemperatur 60 °C.

Av figur 2 fremgår at det er det flere komponenter som mangler identifisering. Komponentene som eluerer som topp nr 3 og 4 forekommer i svært mange av prøvene.

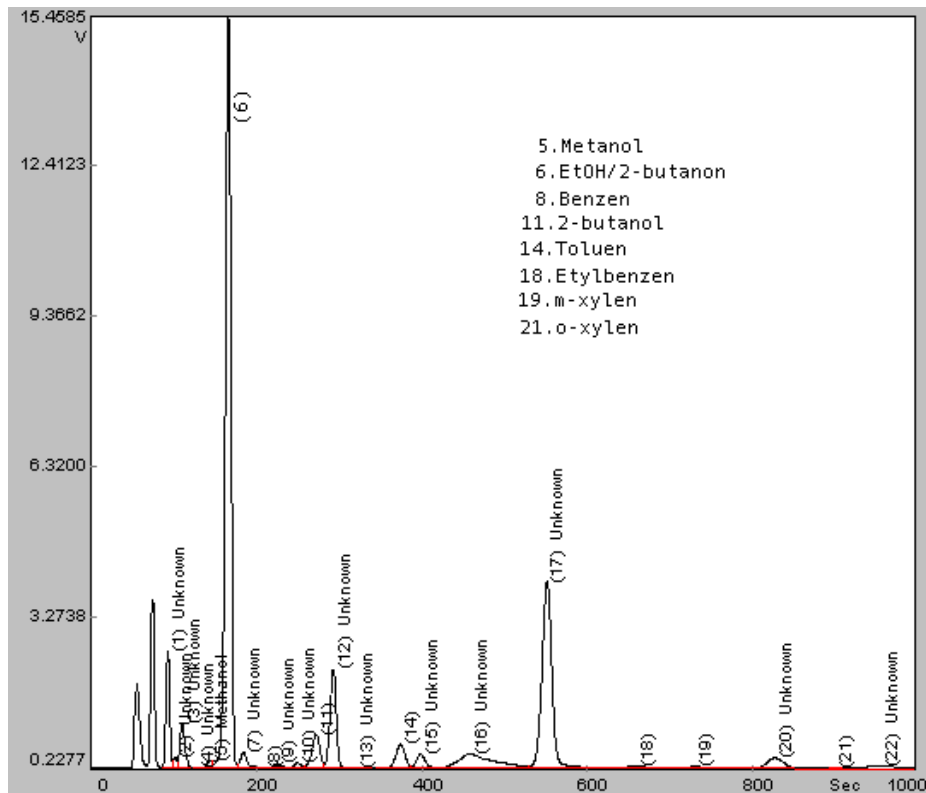
Metoden for å identifisere og kvantifisere svovelholdige komponenter er tilpasset separasjon på en polar kolonne. Som det fremgår av figur 3, er det svært mange komponenter som ikke er identifisert. Merkaptaner er sjeldent forekommende i kompostgassen. Derimot er DMS (dimetyldisulfid) svært ofte forekommende. Nivået er lavt eller ikke identifisert i ranker som er eldre enn 8 uker.

Dessuten forekommer 2-Butanol (den reduserte formen av 2-butanon) i de fleste prøvene som er tatt i dette kompostmaterialet. Det er bare i de eldste rankene (> 7 uker) vi ikke finner EtOH/2-butanon.

I noen av prøvene er det også analysert etter en metode som kvantifiserer BTEX - benzen, toluen, etylbenzen og xylen (figur 4). På samme måte som 2-Butanon forekommer også toluen ofte. Hovedmengden toluen finnes i ranker som er fra 3 til 6 uker.



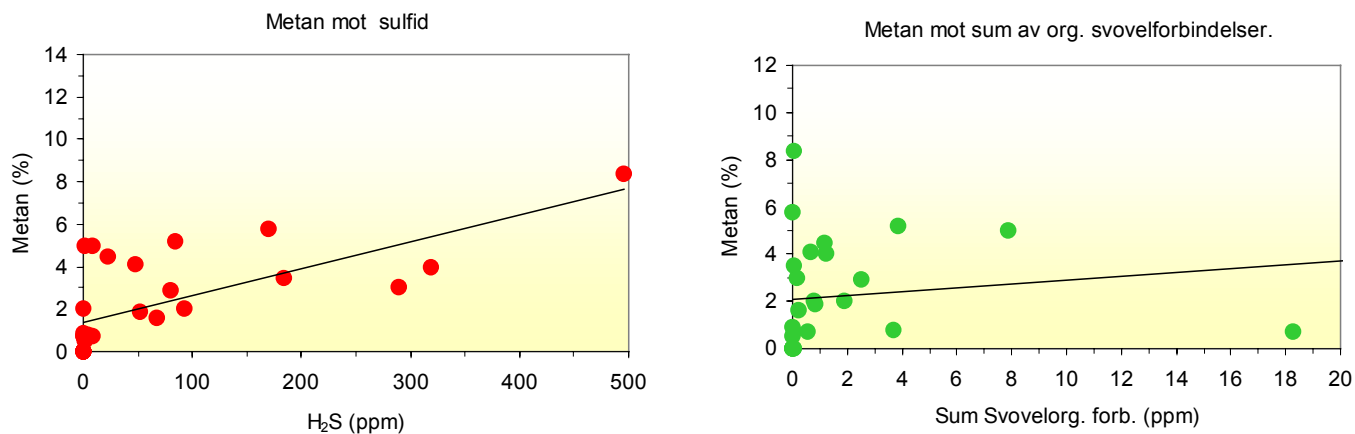
Figur 3. Prøve (nr 2001-176-4) tatt fra kompostranke (uke 3). 16 ppm metylmerkaptan; 0,2 ppm DMS; 3,9 ppm toluen; 8 ppm dimetyldisulfid; 2-Butanon >> 500 ppm kvantifisert som EtOH. Injeksjon fra gassprøvepose 0,3 s; kolonne: 20 m x 0,32 µm id med 1 µm Supelcowax. Kolonnetemperatur 60 °C.



Figur 4.

Prøve (2001-176-30) tatt fra kompostranke (uke 5). Foruten 2-Butanon og toluen er benzen, metanol, etylbenzen, m-xylen og o-xylen identifisert. Injeksjon fra gassprøvepose 5,0 s; kolonne: 20 m x 0,32 μm id med 1 μm Supelcowax. Kolonnetemperatur 60 °C.

Etter at 30 prøver ble analysert viste resultatet at det ikke var noen entydig korrelasjon mellom metan konsentrasjonen og H₂S og luktsterke svovelorganiske forbindelser (merkaptaner og disulfider). Best sammenheng ble observert mellom metan og H₂S (se figur 5) hvor korrelasjonskoeffisienten ble beregnet til 0,68. Korrelasjonen mellom metan og summen av de identifiserte organiske svovelforbindelsene var 0,21.



Figur 5
Regresjonskurve beregnet på metan mot H₂S og organiske svovelforbindelser (antall prøver 30).

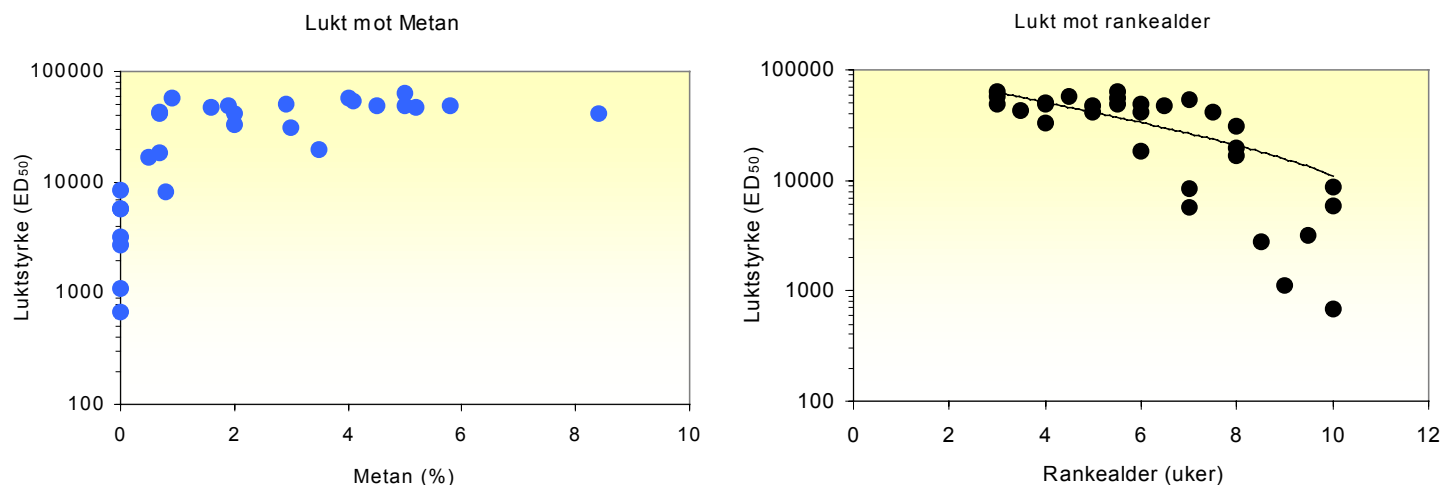
3.3 Korrelasjon mellom direkte analyser (on-line) av kjemiske parametre med måling av lukt

Lukt mot CH₄ og lukt mot rankealder er plottet i (se figur 6 og tabell 2). Lukt mot metan viser en positiv korrelasjon (0,67) mens lukt mot rankealder viser en negativ korrelasjon på -0,80. Høyt CO₂ innhold og lavt O₂ innhold var også dominerende i rankealder 5 - 6. Negativ korrelasjonen mellom lukt og O₂ ble beregnet til -0,75, mens positiv korrelasjon ble beregnet mellom sensorisk lukt og CO₂ på (0,72) (se tabell 2). Det må bemerkes for alle korrelasjonsstudiene at resultatene er basert på et begrenset antall prøver.

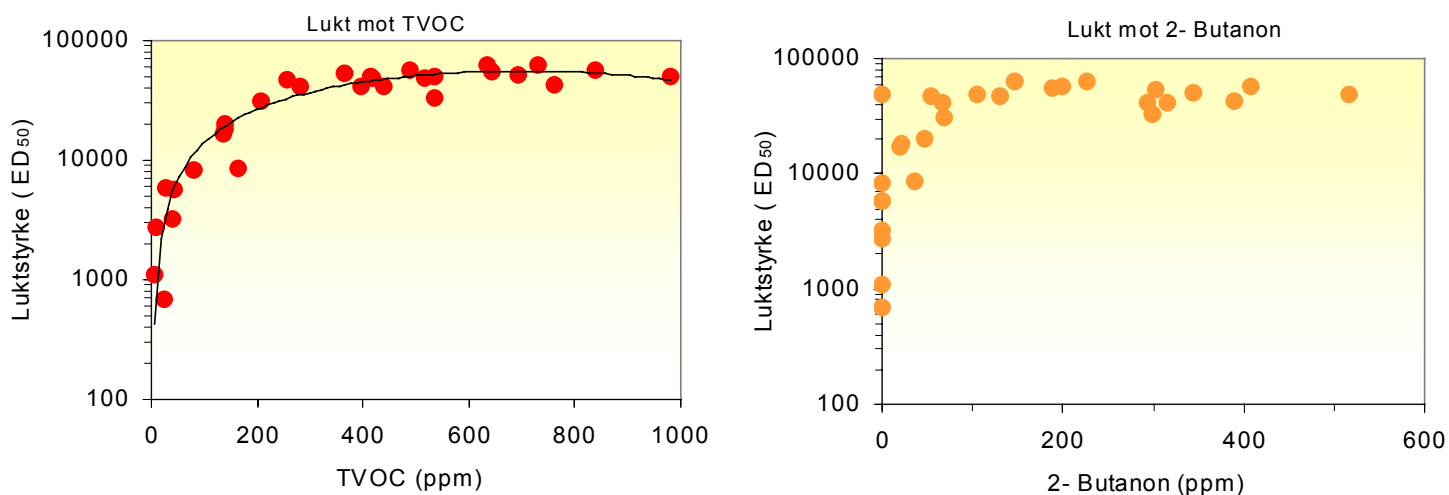
3.4 Korrelasjon mellom indirekte måling av kjemiske parametre med måling av lukt

Korrelasjonskoeffisienten til lukt med de forskjellige målte parametre er vist i tabell 2. Den klart beste korrelasjonen ble funnet mellom luktstyrken og TVOC som ikke er så unaturlig siden sensorisk luktmåling med mennesker vil reagere og kunne skille på forskjellige kjemiske produkter som utvikles igjennom en nedbrytnings prosess av kildesortert våtorganisk avfall. Den positive korrelasjonskoeffisienten ble beregnet til 0,86 (tabell 2, figur 7). Positiv korrelasjon på 0,50 ble påvist mellom lukt og 2- butanon som ble påvist i større mengder fra flere av rankene.

Lukten var generelt sterk i hele komposteringstiden fra 3 uker til og med 8. En nedgang ble først observert etter uke 9 og 10 og da ble også de fleste andre målte parametre observert lavere.



Figur 6
Trendkurve av lukt med logaritmisk skala mot metan rankealder (over) O₂ og CO₂ (under).



Figur 7
Trendkurve for lukt med logaritmisk skala mot TVOC og 2-Butanon.

Den sterkeste korrelasjonskoeffisienten ble beregnet mellom rankealder og TVOC (-0,88) vist i tabell 3. En trend i negativ retning ble også observert mellom rankealder og 2-butanon på (-0,68), mens alle de andre beregnede parametre hadde alle negativt fortegn, og lavere korrelasjonsverdier. Figur 8 viser de to regresjonskurver som viser sammenheng selv om det er litt spredning i dataene.

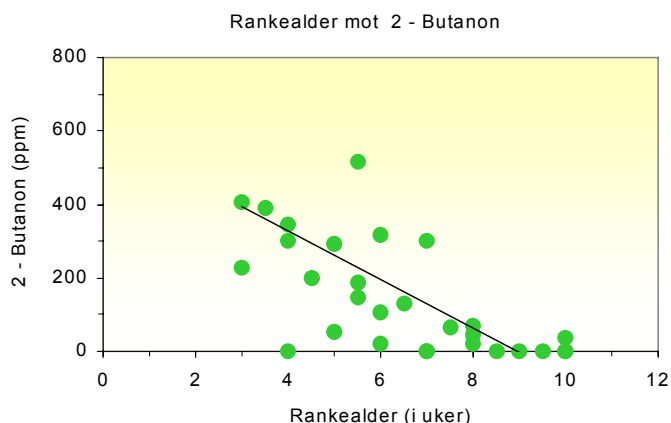
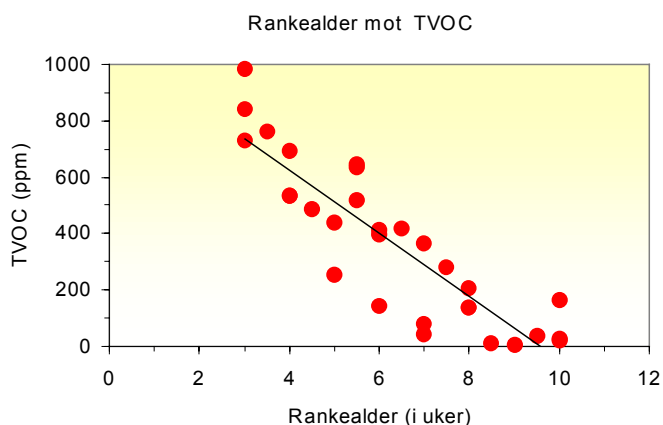
Tabell 2 Korrelasjonskoeffisienten beregnet på lukt mot kjemiske målte parametre (antall prøver 30)

		Korrelasjonskoeffisient
Lukt (ED₅₀)	TVOC (ppm)	0,86
	Metan (%)	0,67
	H ₂ S (ppm)	0,36
	Etanol/ 2-butanon (ppm)	0,50
	Toluen (ppm)	0,50
	merkaptaner (ppm)	0,16
	Org svovelforb. (ppm)	0,40
	Rankealder (Uker)	-0,80
	Oksygen (%)	-0,75
	Karbondioksid (%)	0,72

Tabell 3

Korrelasjonskoeffisienten beregnet på rankealder mot lukt kjemiske målte parametre. (antall prøver 30)

		Korrelasjonskoeffisient
Rankealder	TVOC (ppm)	-0,88
	Metan (%)	-0,38
	H ₂ S (ppm)	0,18
	merkaptaner (ppm)	-0,38
	Org svovelforb. (ppm)	-0,52
	2- Butanon (ppm)	-0,68
	Toluen (ppm)	-0,55



Figur 8 Regresjonskurve av rankealder mot TVOC (venstre) og 2-Butanon (høyre).

3.5 Målte parametre relatert til alder av rankene

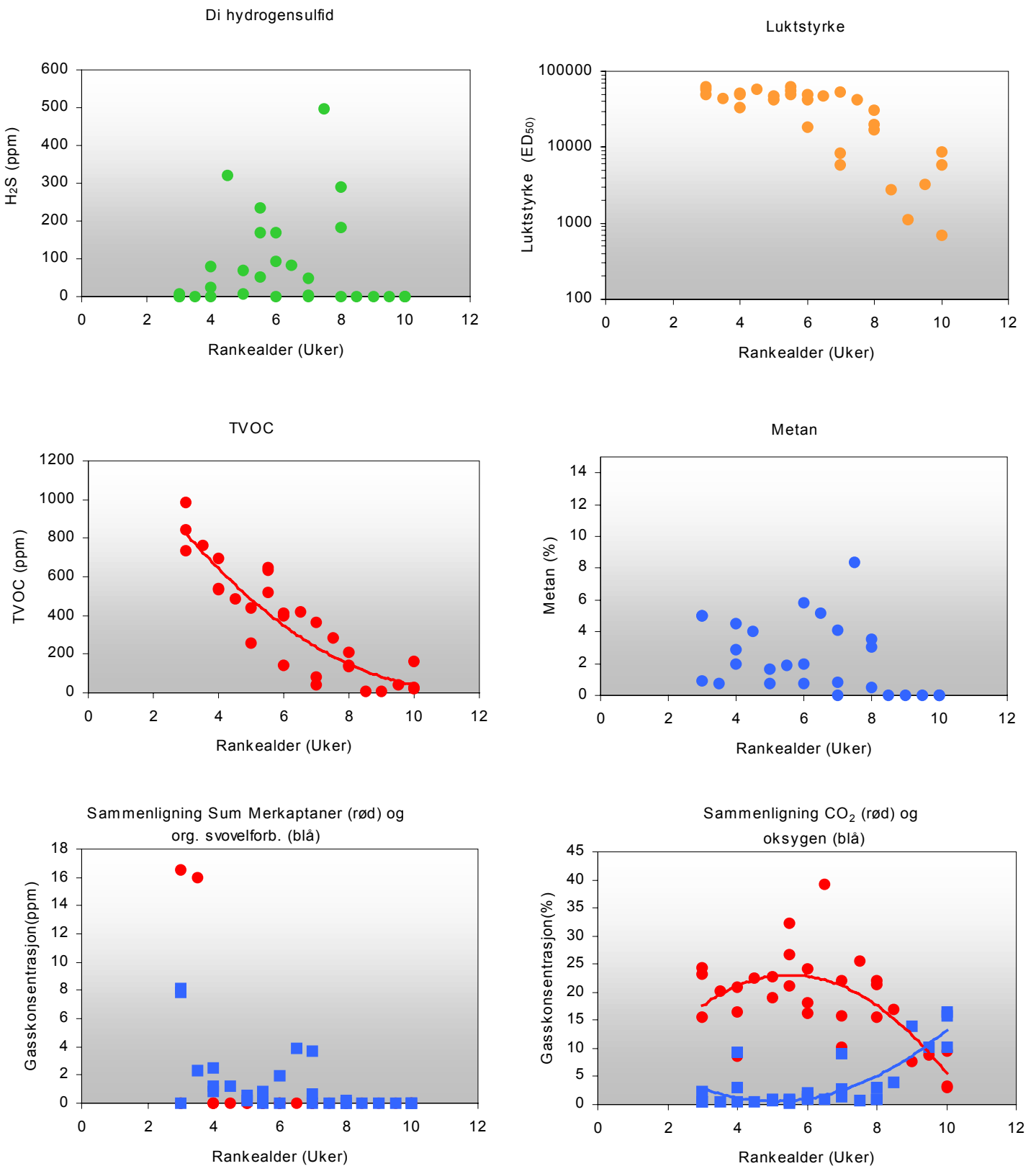
Under undersøkelsen ble det påvist at luktemisjonen fra rankene var sterk fra uke 3 og opp til og med 8. Først etter 9-10 uker kompostering blir luktstyrken redusert (se figur 9, orange). Allikevel ble de laveste verdiene målt til omkring 1000 i luktstyrke som vil være omkring 8200 luktstoffenheter (Oue/m^3). Dette viser tydelig at rankekompostering av kildesortert våtorganisk avfall generer luktutslipp til omgivelsene. Det vil være en klar anbefaling at slik kompostering utføres innendørs med avsug slik at luktemisjonen kan rense via luktreseptstyr som f.eks. våtscrubber koblet til biofilter. Alternativt at det utvikles andre egnede løsninger for å håndtere luktemisjon i forbindelse med rankevending.

Tabell 4 viser en oppsummering av alle målte parametre basert på gjennomsnittsverdier fra to og to uker slått sammen. Emisjonen av TVOC fra rankene viste den tydelig samme tendens som lukt, men ble raskere redusert relatert til alderen på rankene. De klart høyeste TVOC konsentrasjonene ble påvist i ranker med alder på 3-4 uker (figur 9, rød). Dihydrogensulfid hadde et optimum ved rankealder 7-8 (tabell 4), mens summen av svovelorganiske forbindelser og merkaptaner ble påvist med høyere konsentrasjon når rankealderen var 3 til 4 uker. Senere i komposteringsperioden ble konsentrasjonene liggende nær deteksjonsgrensen. Metangass ble observert i flere av rankene men synes å være i større målbare konsentrasjoner i ranker med alder 4-7 uker (figur 9, blå). De høyeste verdiene ble målt i ranker med ukealder 3-4 (se tabell 4). Det kan derfor tyde på at metan er en mere usikker forbindelse å benytte som måleparameter siden lokale anaerobe soner lokalt i ranken er kanskje vel så avgjørende som rankealder.

Høyere nivåer av CO_2 og lave nivåer av O_2 som tyder på høy biologisk aktivitet ble observert i ranker 5-6 uker gamle. Disse ranker bør derfor vendes oftere for å unngå anaerobitet slik at luktemisjon også reduseres noe. Uansett så vil økt vending føre til økt luktavdrivelse til omgivelsene i åpne ranker.

Luktstykkeverdiene omregnet til luktenheter (Oue/m^3) viser tydelig at rankekompostering av mat avfall vil frembringe mye lukt når rankene blir vendt. Selv etter 9-10 uker komposteringstid vil lukten være høy.

De fleste målte parametre viser nedgang i målte konsentrasjoner som f.eks. metan, merkaptaner, organiske og svovelorganiske forbindelser vist over tid. Derimot H_2S viste tydelig større konsentrasjoner i ranker med lengere komposteringstid. Både pH, % tørrstoff fra kompostmateriale og temperatur målt inne i rankene viste liten variasjon.



Figur 9
Viser tydelige nivåer og trender av målte parametre basert på rankens alder.

Tabell 4.

Viser målte on-line og off-line parametre basert på igjennomsnittverdier i ranker med alder 3-4 , 5-6, 7-8 og 9-10 ukers behandlingstid.

Rankealder	Luktstyrke	Luktenheter	TVOC	Toluen	2-Buntanon	Metan	H ₂ S	Mercaptaner	Andre org svovelforb.	pH	TS	Temp.	O ₂	CO ₂
Uker	ED ₅₀	Oue/m ³	ppm*	ppm	ppm**	%	ppm	ppm	ppm***		%	°C	%	%
3 og 4	50490	414021	696	3	370	3,1	54	4	3	8	46	70	2,1	18,9
5 og 6	45908	376446	429	2	197	2,6	97	0	1	8	51	70	1	24,4
7 og 8	22433	183952	158	0	63	2,5	128	0	1	9	51	69	2,9	18,7
9 og 10	3873	31755	52	0	7	0	0	0	0	9	48	55	13	6,4

* Detektorens linearitet er ikke testet ved høye konsentrasjoner

** Inkluderer både EtOH og 2-butanon

*** Inkluderer dimetyldisulfid og dimetylsulfid

4 Konklusjoner

Det er i dette arbeidet tatt om lag 40 direkte analyser i kompost av organisk avfall. I Tredve av disse inngår også olfactometriske-målinger. Nivåer av komponenter som har fremkommet pga mulige lokale anaerobe lommer i komposten, hadde fått mindre betydning for sluttresultatet ved flere målinger i en og samme ranke.

- Instrument basert på IR (GA 94) egner seg for målinger av metan i konsentrasjonsområdet 1 til 50 % (v/v) i kompostranker.
- GC med fotoionisasjonsdetektor (GC-PID) kan egne seg til målinger av metan i området fra 0,2 og opptil 2 % metan direkte i kompostranker.
- GC – PID er brukt til måling og identifisering av flyktige forbindelser som f.eks H₂S, merkaptaner, ketoner og alkoholer.
- GC-PID kan tilpasses måling av flyktige organiske komponenter som eluerer ved en kolonnetemperatur på 60 °C og som har et ionisasjonspotensiale som er $\leq 10,6$ eV. En lang rekke komponenter er detektert men fortsatt ikke identifisert.
- Sensorisk luktmåling (olfactometri) avspeilte meget høye luktverdier i alle rankene fra 3 uker og opp til 9. Fra rankealder 9 -10 ble lukten redusert.
- Måling av TVOC med GC-PID gav en tilfredsstillende korrelasjon med olfactometer måling. TVOC synes å være en nyttig måleparameter for å stadfeste sterke luktverdier. Ved lavere luktstyrkeverdier under 1000 i ED₅₀ verdi vil TVOC være mindre egnet som måleparameter for lukt. Dette er imidlertid i komposteringsammenheng en svært lav verdi som representerer 10x bakgrunnsverdien målt som TVOC.
- H₂S og svovelholdige organiske forbindelser målt med GC-PID viste liten korrelasjon til luktemisjon fra rankekompostering av våtorganisk avfall. Dette viser at mye av lukten skyldes andre flyktige organiske forbindelser som f.eks. 2-butanon og 2-butanol. H₂S ble påvist i større konsentrasjoner i ranker med alder 5-8 uker, mens de øvrige luktsterke svovelholdige forbindelser ble observert i høyere konsentrasjoner tidligere i behandlingstiden (rankealder 3-4 uker).
- I alle rankene ble det målt høy mikrobiologisk aktivitet relatert til høy temperatur, forbruk av O₂ og produksjon av CO₂.
- 4-7 uker gamle ranker bør vendes oftere ut fra komposteringshensyn. Dette vil dessverre gi mer lukt til omgivelsene.
- Metangass ble påvist i flere av rankene med alder 3 til 8 ukers. Hvorvidt disse rankers anaerobitet er representative for generell rankekompostering bør utredes nærmere. Plast og bleier i kompostmassen kan øke graden av anaerobitet og dannelse av sterk luktemisjon, når rankene blir vendt.

Ulike komposterings - metoder/teknikker vil sannsynligvis kunne påvirke nivået av enkeltkomponenter og TVOC. Det vil derfor være viktig å vurdere de resultatene som er fremkommet i dette arbeidet med utslipp fra andre anlegg. Identifisering av ukjente komponenter vil gi nyttig tilleggsinformasjon.

Lukkede anlegg har etablert biofiltere som luktmur mot omgivelsene. Målinger i og omkring biofilter med tanke på reell kapasitet og muligheten for registrering av eventuell nedgang i kapasiteten vil være viktig for å forebygge luktutslipp. Våre erfaringer i dette prosjektet med bruk av GC-PID i direkte analyse i biologiske medier, og de data som er fremkommet, kan sannsynligvis gi informasjon som kan brukes i et slikt videre arbeid.

5 Referanser

- Borud, K (1983)
Degradation and organisms -diversity in thermophilic sewage sludge compost at approximately constant temperature. Cand.sient thesis, University of Bergen. 125pp.
- Bjørndal, J. (1999)
"Kan gi nye svar", Kretsløpet, nr 6 side 30.
- Briseid, T og Nordgaard, E. (1999)
Lukt og luktproblemer fra biologiske behandlingsanlegg for våtorganisk avfall og slam. SINTEF rapport ISBN 82-14-01082-9.
- CEN (1997)
Draft European standard prEN 13725:1999 E.
- Dravnieks, A. (1979)
Odor treshold measurement by dynamic olfactometry: Significant operational variables. Air Pollut. Control Assoc., 30, 12, 1284.
- Dravnieks, A., (1985)
Atlas of odor character profiles. ASTM Data Series 61, ASTM Publication Code Number 05-061000-36.
- Hobbs, P. J., T. H. Misselbrook, T. R. Cumby. (1999)
"Production of emission of odours and gases from aging pig waste", J. Agriic. Engng res. 72 , 291.
- Langhorst, M. L., (1981)
"Photoionization detector - sensitivity of organic compounds", J. Chromatographic Sci., 19, 98.
- Maricou, H., D. Pereira, L. Verschuere, S. Philips, W. Verstraete. (1998).
"Measurments of some volatile compouds by means of the electornic nose", water, Air, and soil pollution, 107, 423.