MTBE-nedbrydning i danske grundvandssedimenter

Naturlig nedbrydning er en mulig afværgeteknik på benzinforurenede lokaliteter. I forbindelse med benzinforureninger har der de seneste år været stor fokus på benzinstoffet methyl tertiær-butyl ether (MTBE), der traditionelt er betragtet som meget svært nedbrydeligt. I denne artikel er der foretaget en undersøgelse af naturlig nedbrydning af MTBE i 6 danske grundvandssedimenter.

Boks 1.

Ren MTBE-nedbrydning
Mikroorganismerne er i stand til at leve udelukkende af MTBE, da nedbrydningen af MTBE fungerer som både energi- og kulstofkilde.

Cometabolisk nedbrydning
Mikroorganismerne er ikke i stand til at leve udelukkende af MTBE, men får dækket deres energi- og kulstofbehov ved nedbrydning af andre stoffer end MTBE, f.eks. n-alkaner.

Per Loll, Kaj Henriksen, Louise A. Bjergbæk, Susanne B. Mogensen og Claus Larsen

Miljøstyrelsen har i Vejledning nr. 6, 1998 /1/ åbnet mulighed for, at naturlig nedbrydning kan benyttes som oprensningsmetode på lokaliteter, hvor grundvandet er forurenet med f.eks. benzin.

Benzin er en blanding af en lang række stoffer med vidt forskellige fysiske og kemiske egenskaber. I forureningsmæssig sammenhæng er det især MTBE og BTEX'er (benzen, toluen, ethylbenzen og xylener), der påkalder sig opmærksomhed. Mens det er velkendt, at BTEX'er relativt let nedbrydes i grundvandsmiljøet, /2/, var det indtil for få år siden en almindelig antagelse, at der ikke foregik naturlig nedbrydning af MTBE. Af denne grund kunne naturlig nedbrydning ikke betragtes som et anvendeligt afværgekoncept på lokaliteter med MTBE-forurening.

I de senere år er der imidlertid, især i USA, fundet mikroorganismer, som er i stand til at nedbryde MTBE i forurenede grundvandssedimenter. Mikrobiologisk nedbrydning af MTBE kan principielt foregå på to måder, jf. boks 1.

I litteraturen anføres det, at der ikke kan forventes ren MTBE-nedbrydning med mindre sedimenterne har været udsat for MTBE over en længere årrække, og i forbindelse med cometabolisk nedbrydning af MTBE har f.eks. almindeligt forekommende propan-oxiderende mikroorganismer vist sig at være i stand til at nedbryde MTBE /3/.

Formål

Formålet med dette studie har været, at foretage en undersøgelse af om der kan forventes at foregå naturlig nedbrydning af MTBE i danske grundvandssedimenter, da dette er en forudsætning for, at naturlig nedbrydning kan anvendes som oprensningsmetode i forhold til MTBE-forurenet grundvand. Der er udtaget 6 forskellige grundvandssedimenter fra 4 lokaliteter, hvor der er konstateret grundvandsforurening med MTBE.

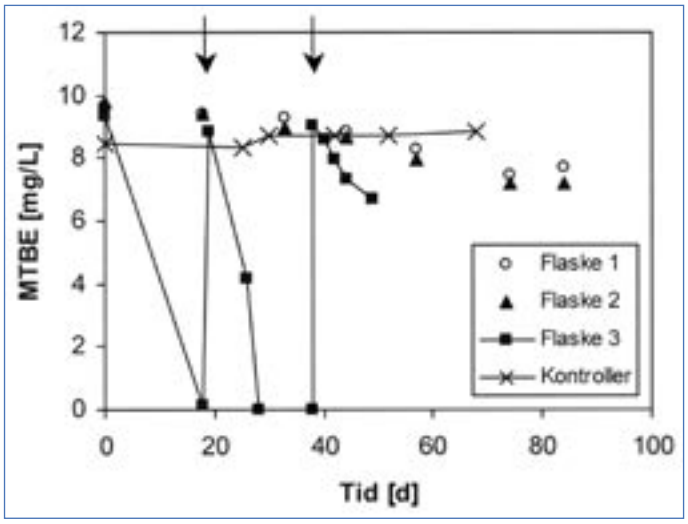
MTBE-nedbrydningen i sedimentprøverne er undersøgt hhv. med og uden tilsætning af propan under aerobe forhold. Nedbrydningspotentialer opnået uden tilsætning af propan kan relateres til potentialet for ren MTBE-nedbrydning, hvor der kun er MTBE til stede. Nedbrydningspotentialer opnået ved tilsætning af propan kan relateres til potentialet for cometabolisk MTBE-nedbrydning, hvor der findes forurening med såvel MTBE som andre benzinkomponenter (eksempelvis n-alkaner), samt til potentialet for stimuleret in-situ nedbrydning af MTBE ved tilførsel af propan og ilt til grundvandszonen.

Forsøgsbeskrivelse

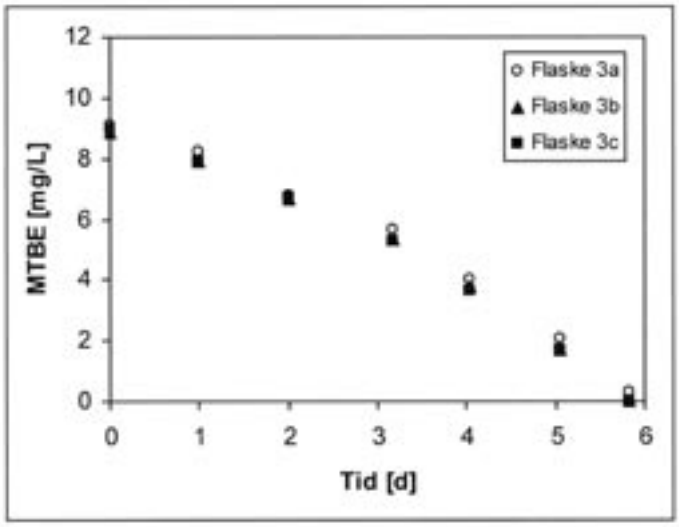
Tabel 1 giver en oversigt over de undersøgte grundvandssedimenter. Af tabellen fremgår også hvilke forureningsstoffer de udtagne sedimentprøver har været udsat for, samt en formodet tidshorisont for sedimentprøvernes forureningseksponering.

Sedimentprøverne er i tidsrummet mellem udtagning og forsøgsudførelse opbevaret ved 4°C. Inden forsøgets igangsættelse er der foretaget en mekanisk homogenisering af prøverne, og vandindholdet er bestemt for hvert sediment. Endvidere er der foretaget en gennemluftning af forurenede prøver for at afdampe forureningskomponenter til ikke-detektérbare niveauer.

Forsøgene er udført i 120 mL serumflasker med 10 gram sedimentprøve opslemmet i 20 mL Aalborg hanevand. Der er opstillet 3 replikater for hver kombination af sedimenttype



Figur 1. *Ren MTBE-nedbrydning i Aalborg gytje. Pilene angiver tidspunkter for tilsætning af MTBE til flaske 3.*



Figur 2. *Ren MTBE-nedbrydning i Aalborg gytje (flaske 3) efter opdeling i tre nye flasker.*

og fødegrundlag (hhv. med og uden propan). Endvidere er der for hver sedimenttype opstillet 2 kontrolprøver, der er autoklaveret ved 120°C i 20 minutter for at eliminere mikrobiologisk aktivitet i prøverne. Kontrolprøverne benyttes til at kvantificere en eventuel fjernelse af MTBE, der ikke skyldes biologisk aktivitet (adsorption, fordampning, kemisk nedbrydning m.v.).

Nedbrydningsforsøgene er udført ved laboratorietemperatur (ca. 23°C) under omrystning (ca. 150 rpm). Under udførelsen af forsøgene er det ved tilsætning af ren ilt sikret, at iltkoncentrationen er holdt over 2 mg O_2/L. Der er ikke tilført næringssalte udover indholdet i det anvendte Aalborg hanevand. Alle serumflasker er tilført en startkoncentration på ca. 10 mg MTBE/L. De propanstimulerede prøver er fra start tilført propan svarende til ca. 3,8 mg/L, og der er løbende tilsat propan for at holde koncentrationen over ca. 0,6 mg/L.

MTBE og propan er moniteret løbende via head-space analyse på en gaschromatograf med flammeionisationsdetektor. Ved injektion af 0,1 mL gasprøve er detektionsgrænsen for MTBE ca. 0,2 mg/L, mens detektionsgrænsen for propan er ca. 0,06 mg/L.

Ren MTBE-nedbrydning

I 4 af de 6 undersøgte sedimenter kunne der ikke konstateres noget fald i MTBE-koncentrationen over en periode på 60-85 dage. I sedimentprøven fra Aalborg (gytje) observeredes der en markant fjernelse af MTBE i én af de tre replikater, mens der blev observeret tegn på langsom nedbrydning i de to øvrige replikatprøver. Resultaterne for Aalborg-sedimentet fremgår af Figur 1.

Forskellen i nedbrydningen for de 3 replikater med Aalborg-sediment skyldes muligvis tilstedeværelse af f.eks. planterester i den ene af replikaterne (flaske 3), der kan have fungeret som mikrobiologisk "hot-spot" i sedimentprøven. Det observerede fald i nedbrydningsraten for sedimentet i flaske 3 efter tredje MTBE-tilsætning (38 dage) vurderes at kunne skyldes mangel på næringssalte.

For at opnå sikkerhed for, at den observerede MTBE-fjernelse fra flaske 3 (Aalborg gytje) ikke skyldtes abiotiske processer blev sedimentet fra denne flaske centrifugeret, homogeniseret og udluftet efter 49 dage. Sedimentet blev derefter opslemmet i 30 mL Aalborg hanevand og overført til tre 60 mL serumflasker, der blev tilført MTBE. Nedbrydningen blev herefter moniteret i de nye flasker og resultaterne fremgår af figur 2.

Efter opdeling af Aalborg-sedimentet fra flaske 3 blev der konstateret nedbrydning af MTBE fra ca. 9 mg/L til under detektionsgrænsen på mindre end 6 dage, og der blev konstateret sammenfald i nedbrydningsforløbene for de 3 replikater. Endvidere blev det observeret, at nedbrydningsraten tiltog over forsøgsperioden (kurven bliver stejlere med tiden), hvilket evt. kan skyldes, at mikroorganismerne efter en tilvænningsperiode til de aktuelle betingelser er blevet mere effektive, eller at der er sket en biomassetilvækst igennem forsøgsperioden.

For sedimentprøven med Ølstykke moræneler blev der ligeledes konstateret ren MTBE-nedbrydning, om end den foregik langsommere end i Aalborg-sedimentet. Nedbrydningen i dette sediment ophørte efter ca. 26 dage ved et niveau på ca. 6,2 mg/L og der vurderes, at være tale om næringssaltbegrænsning i dette sediment.

Cometabolisk nedbrydning

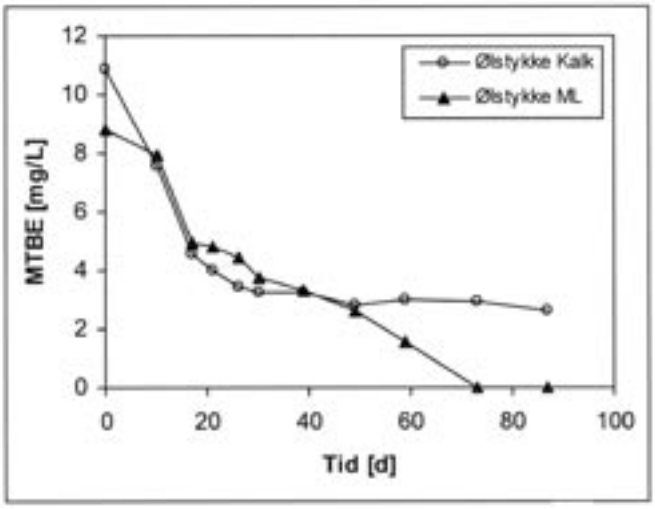
Ved stimulering med propan var der kun ét af de undersøgte sedimenter (Ferslev kridt), hvori der ikke blev observeret nedbrydning af MTBE. Der blev observeret nedbrydning af propan i alle 6 sedimenter, om end propan-nedbrydningen i Ferslev kridt foregik betydeligt langsommere end i de øvrige sedimenter. Resultaterne for Ferslev kridt tyder således på, at den mikrobiologiske aktivitet i dette sediment generelt var lav, hvilket muligvis kan hænge sammen med, at sedimentprøven formentlig aldrig har været udsat for forureningskomponenter, jf. tabel 1.

I modsætning til resultaterne for Ferslev kridt blev der observeret MTBE-nedbrydning i begge Ølstykke-sedimenter. Repræsentative resultater for disse sedimenter fremgår af figur 3.

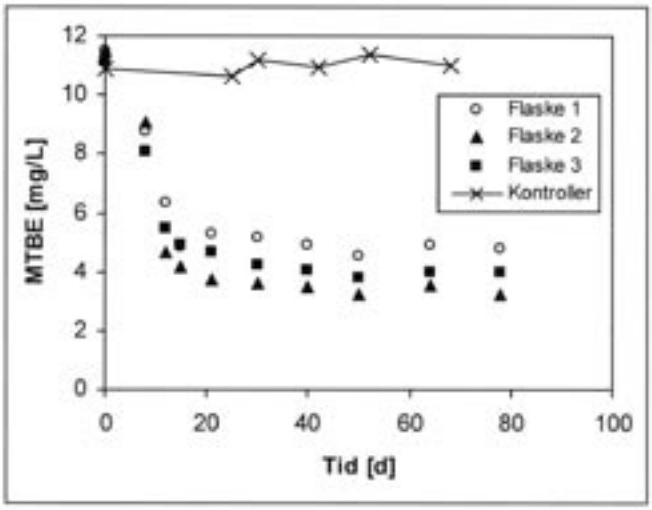
For kalksedimentet blev der observeret en forholdsvis hurtig MTBE-nedbrydning fra forsøgets start til dag 18, hvorefter nedbrydningen tilsyneladende går i stå og koncentrationen stagnerer omkring 2,6 mg/L. For morænelerssedimentet er der tegn på en kor-

Lokalitet	Magasin	Sediment	Stoffer	Periode
Ølstykke	Sekundært	Moræneler, sandet	MTBE	> 10 år
	Primært	Kalk	BTEX	> 10 år
Ferslev	Sekundært	Tørv	Uforurenet	-
	Primært	Kridt	Uforurenet	-
Aalborg	Primært	Gytje	MTBE og BTEX	ca. 15 år
Kroager	Primært	Smeltevandssand	MTBE og BTEX	> 10 år

Tabel 1. *Oversigt over undersøgte grundvandssedimenter.*



Figur 3. *Cometabolisk nedbrydning i Ølstykke kalk og moræneler.*



Figur 4. *Cometabolisk nedbrydning i Kroager sand.*

tere lag-fase (< 10 dage), hvorefter nedbrydningen en overgang foregår med samme rate som i kalksedimentet. Efter 18 dage falder nedbrydningsraten og nedbrydningen forløber til et niveau under detektionsgrænsen. Det bør bemærkes, at der i moræneler-sedimentet muligvis er tale om en kombination af cometabolisk nedbrydning og ren MTBE-nedbrydning.

I sandsedimentet fra Kroager blev der observeret en forholdsvis høj nedbrydningsrate de første ca. 14 dage hvorefter MTBE-koncentrationen stagnerer på et niveau omkring 3,2 - 4,8 mg/L, jf. figur 4. Stagnationen vurderes at kunne skyldes næringssaltbegrænsning og/eller et "ugunstigt" forhold mellem MTBE og propan i forhold til en effektiv nedbrydning af MTBE.

I Ferslev tørv blev der konstateret en forholdsvis beskeden cometabolisk nedbrydning (8,6 til 6 mg/L over en periode på 33 dage), mens der i Aalborg gytje er observeret en nedbrydning fra 8,4 til 4 mg/L over en periode på 54 dage. I sedimentet fra Aalborg blev propan-tilsætningen stoppet efter 60 dage, hvorefter MTBE-nedbrydningen fortsatte til under detektionsgrænsen. Det vurderes, at nedbrydningen i Aalborg-sedimentet efter 60 dage skyldes ren MTBE-nedbrydning, og at ren MTBE-nedbrydning i dette sediment hæmmes af propan.

Resultatsammenfatning

I tabel 2 er der for hvert sediment angivet maksimalt opnåede nedbrydningshastigheder samt slutkoncentrationer af MTBE for hhv. ren MTBE-nedbrydning og cometabolisk nedbrydning. For at kunne sammenligne nedbrydningsraterne for de forskellige sedimenter er der foretaget korrektion for eventuelle abiotiske tab i kontrolprøverne samt en normering af raterne med hensyn til tørstofindholdet i prøverne.

Det er væsentligt at påpege, at de opnåede nedbrydningsrater er afhængige af såvel antallet af aktive mikroorganismer i sedimentprøverne som af mikroorganismernes specifikke aktivitetsniveau. Forskelle i de opnåede nedbrydningsrater dækker således over disse to variable, ligesom der kan være tale om (rumlige) variationer indenfor den enkelte sedimenttype på hver lokalitet. Indflydelsen af rumlige variationer ses i ekstrem grad for de tre replikater for Aalborg gytje, jf. figur 1. I forhold til det specifikke aktivitetsniveau kan forskelle mellem sedimenternes in-situ betingelser og de aktuelle forsøgsbetingelser (redox-forhold, vandtype m.v.) have betydning for de opnåede nedbrydningsrater.

Ved at sammenholde tabel 1 og 2 ses det, at der er observeret ren MTBE-nedbrydning i 2 af de 3 sedimentprøver, der har været udsat for MTBE gennem en længere årrække (> 10 år). For Ølstykke moræneler ser tilstedeværelsen af propan ikke ud til at påvirke den rene MTBE-nedbrydning mens det omvendte

Tabel 2. *Maksimale nedbrydningsrater og slutniveauer.*
a = muligvis påvirket af ren MTBE-nedbrydning.
b = første rate er for flaske 1 og 2, anden rate er for flaske 3 og tredje rate er for flaske 3 efter opdeling.

Lokalitet	Sediment	Ren MTBE-nedbrydning		Cometabolisk nedbrydning	
		Max. rate [µg MTBE/g TS/d]	Slutniveau [mg/L]	Max. rate [µg MTBE/g TS/d]	Slutniveau [mg/L]
Ølstykke	Moræneler	0,10	6,2	0,82 [a]	<0,2 [a]
	Kalk	0	-	0,72	2,7
Ferslev	Tørv	0	-	0,71	6,0
	Kridt	0	-	0	-
Aalborg	Gytje	0,13 / 1,8 / 8,2 [b]	<0,2	0,35 [a]	<0,2 [a]
Kroager	Sand	0	-	2,8	3,2

tilsyneladende er tilfældet for Aalborg gytje.

Med hensyn til cometabolisk nedbrydning af MTBE bemærkes det, at 4 af de 5 sedimenter, hvor der forekommer cometabolisk nedbrydning har været udsat for forurening, og at der er sammenfald mellem tidligere forureningseksponering og lave restkoncentrationer af MTBE. Heraf opnås der slutniveauer under metodens detektionsgrænse på ca. 0,2 mg MTBE/L for de to sedimenter, hvor der også er observeret ren MTBE-nedbrydning. De observerede restkoncentrationer er sandsynligvis afhængige af det valgte koncentrationsniveau for propan og kan formentlig bringes ned ved optimering af propan-tilsætningen.

Som et eksempel på hvilket in-situ nedbrydningspotentiale, der er repræsenteret ved raterne i tabel 2 kan der udfra den opnåede maksimale nedbrydningsrate for ren MTBE-nedbrydning i Ølstykke moræneler samt standarddata for moræneler /1/ beregnes et aerobt nedbrydningspotentiale svarende til 160 mg MTBE/m^3/d, hvilket må betegnes som ganske betydeligt. Da forsøget er udført under omrystning har mikroorganismerne haft ideel adgang til de tilsatte forbrugsstoffer (ilt, MTBE, propan og næringssalte) hvorfor det maksimale potentiale naturligvis ikke kan forventes opnået under in-situ forhold.

Konklusion

Der er foretaget en undersøgelse af aerob naturlig nedbrydning af MTBE i 6 forskellige danske grundvandssedimenter. Der er konstateret ren MTBE-nedbrydning i 2 af sedimenterne, herunder i 2 af 3 sedimenter der har været udsat for MTBE i mere end 10 år. Der er endvidere konstateret propanstimuleret MTBE-nedbrydning i 5 af de 6 sedimenter.

Resultaterne indikerer således, samstemmende med tidligere undersøgelser, at sandsynligheden for at finde rene MTBE-nedbrydere er størst i sedimenter, der har været udsat for MTBE gennem længere tid samt, at der ikke kan forventes MTBE-nedbrydning i alle sedimenter.

På baggrund af de opnåede resultater vurderes det, at der findes naturlige aerobe MTBE-nedbrydere i danske grundvandssedimenter samt, at der under de rette forhold er potentiale for både ustimuleret og propanstimuleret biologisk nedbrydning af MTBE. Det vurderes derfor, at naturlig nedbrydning under de rette forhold kan være en oprensningsmulighed i forhold til MTBE-forureninger.

REFERENCER

/1/ Miljøstyrelsen. Oprydning på forurenede lokaliteter – hovedbind. Vejledning nr. 6, 1998.

/2/ Miljøstyrelsen. Miljøprojekt nr. 408. Naturlig nedbrydning af miljøfremmede stoffer i jord og grundvand, 1998.

/3/ Miljøstyrelsen. Miljøprojekt nr. 613. MTBE-nedbrydning i grundvand vha. alkanoxiderende mikroorganismer, 2001.

/4/ Bjergbæk, L. A. og S. B. Mogensen. Nedbrydning og transport af MTBE i danske grundvandssedimenter. Afgangsprojekt, Afd. for Miljøteknik, Aalborg Universitet, Juni 2002.

PER LOLL, civilingeniør, Ph.D. Ansat hos Dansk Miljørådgivning A/S, Vestergade 65, 9370 Hals. Arbejder med undersøgelse og afværge på forurenede lokaliteter og er fagligt ansvarlig på forsknings- og udviklingsopgaver, e-mail: pl@dmr.as.

KAJ HENRIKSEN, Lektor ved Afd. for Miljøteknik, Aalborg Universitet. Arbejder bl.a. med naturlig og stimuleret biologisk nedbrydning af forureningskomponenter i jord og grundvand, e-mail: i5kh@civil.auc.dk.

LOUISE A. BJERGBÆK, civilingeniør. Ph.D.-studerende ved Afd. for Miljøteknik, Aalborg Universitet.

SUSANNE B. MOGENSEN, civilingeniør. Ansat hos Carl Bro as.

CLAUS LARSEN, civilingeniør. Partner i Dansk Miljørådgivning A/S. Kvalitetssikringschef og koordinator på forsknings- og udviklingsopgaver, e-mail: cl@dmr.as.

VITUS BERING
CENTER FOR
VIDEREGÅENDE UDDANNELSE

Miljøkurser
Jord & Grundvand

I tæt samarbejde med myndigheder og virksomheder udbyder vi følgende kurser.

Kursusoversigt 2003:

6. maj: Feltmålinger af jord og grundvand

7. maj: Prøvetagning af poreluft

5. + 19. nov: Risikovurdering af forurenede grunde

Fjernundervisningskursus:

Grundlæggende GIS - individuel kursusstart.

Ring og hør nærmere om ovenstående eller se de uddybende kursusbeskrivelser på www.vitusbering.dk

INSTITUT FOR KOMPETENCE-UDVIKLING

Vi tilbyder livslang læring med et anvendelses-orienteret sigte:

- Miljøkurser
- Diplomuddannelser
- Åben Uddannelse
- Virksomhedskurser
- Videncenter
- Bibliotek

VITUS BERING CVU
INSTITUT FOR
KOMPETENCEUDVIKLING
CHR. M. ØSTERGAARDS VEJ 4
DK-8700 HORSENS
TLF. 7625 5000
FAX 7625 5260
IKU@VITUSBERING.DK
WWW.VITUSBERING.DK