

Naturlig nedbrydning som afværgemetode: Hvordan kan avancerede kemiske og mikrobiologiske analyser anvendes til dokumentation?



Katerina Tsitonaki, kats@orbicon.dk

Nina Tuxen, Ida Damgaard, Henriette Kern-Jespersen (Region Hovedstaden)

Rasmus Jakobsen og Christian Albers (GEUS)

Cecilie Bang Ottosen og Mette Broholm (DTU Miljø)

Liselotte Clausen (Krüger)

Vintermøde 2018



Region
Hovedstaden

DTU Miljø
Institut for Vand og Miljøteknologi

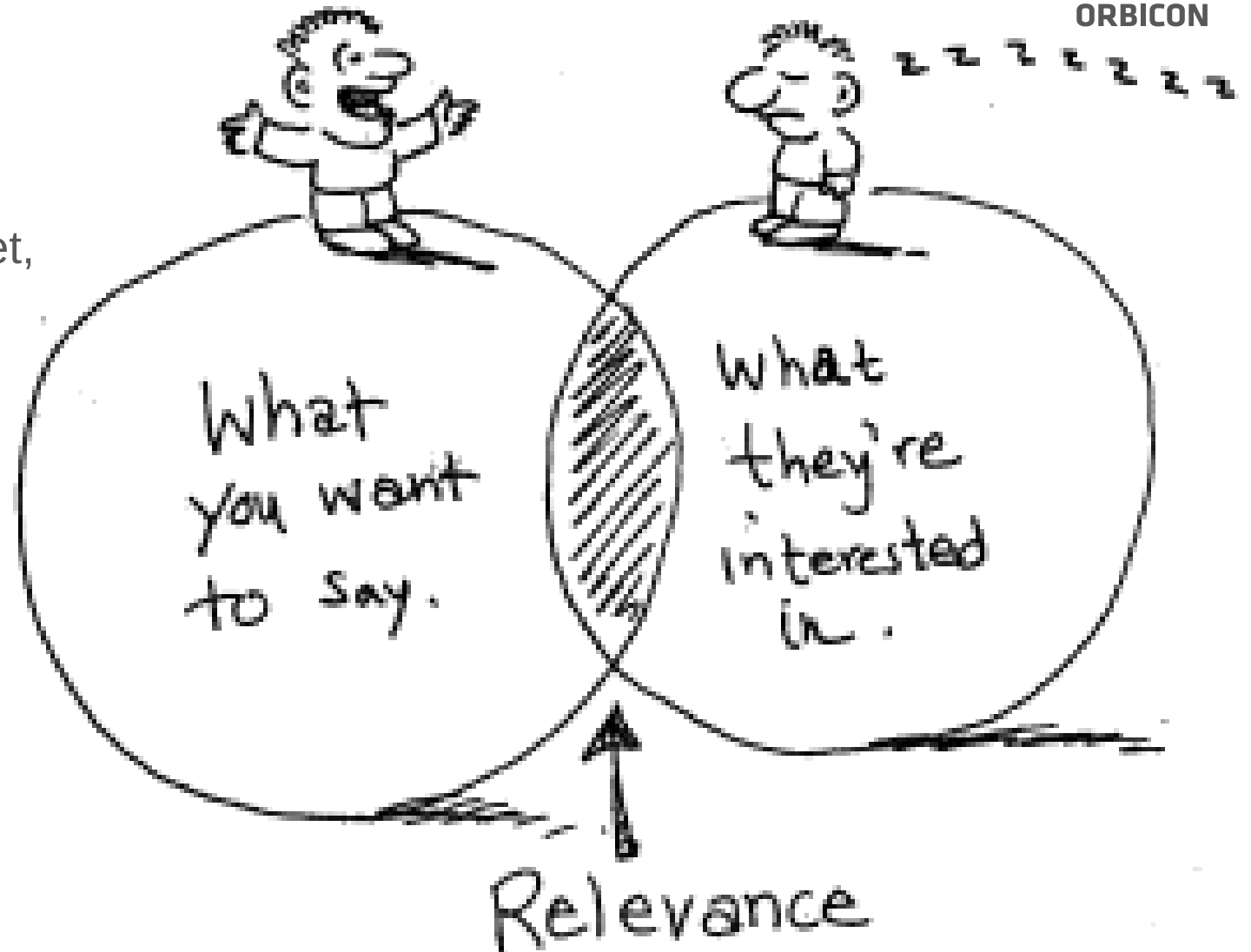


KRÜGER  VEOLIA

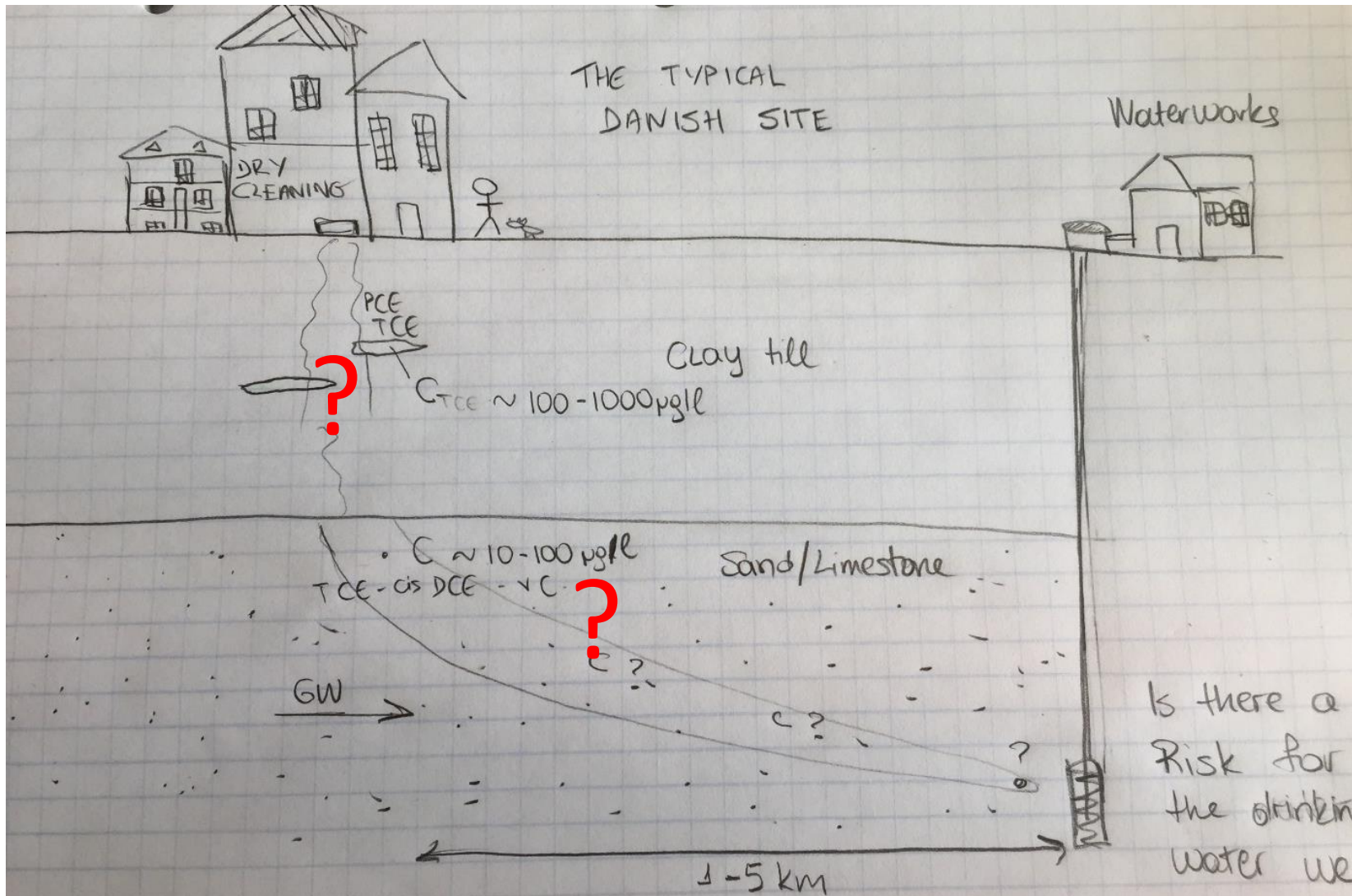


Dagsorden

- Problemstillingen
- Kort intro til stabile isotoper-hvad er det, hvordan kan de tolkes?
- Kort intro til mikrobielle analyser
- Case Study-Resultater
- Kan vi bruge disse værktøj på andre sager? En foreløbig vejledning om brugen af nedbrydning på forureningssager



Problemet



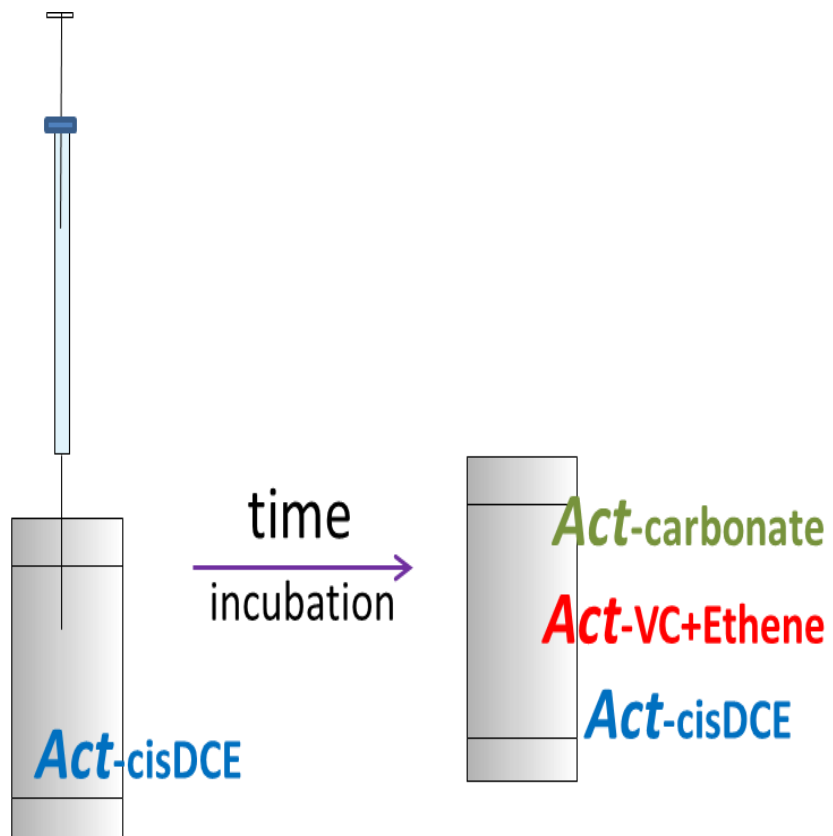
Værktøj der blev anvendt i projektet



- Udtagning af kerne til bestemmelse af dekloreringsraten ved injektion af ^{14}C -cis-DCE (GEUS)
- Isotopfraktionering til at bevise, at der foregår nedbrydning af stoffet (CSIA, 2D CSIA)
- Quantarray- chlor microbiological assays til kvantificering af specifikke kendte nedbrydere og nedbrydergener



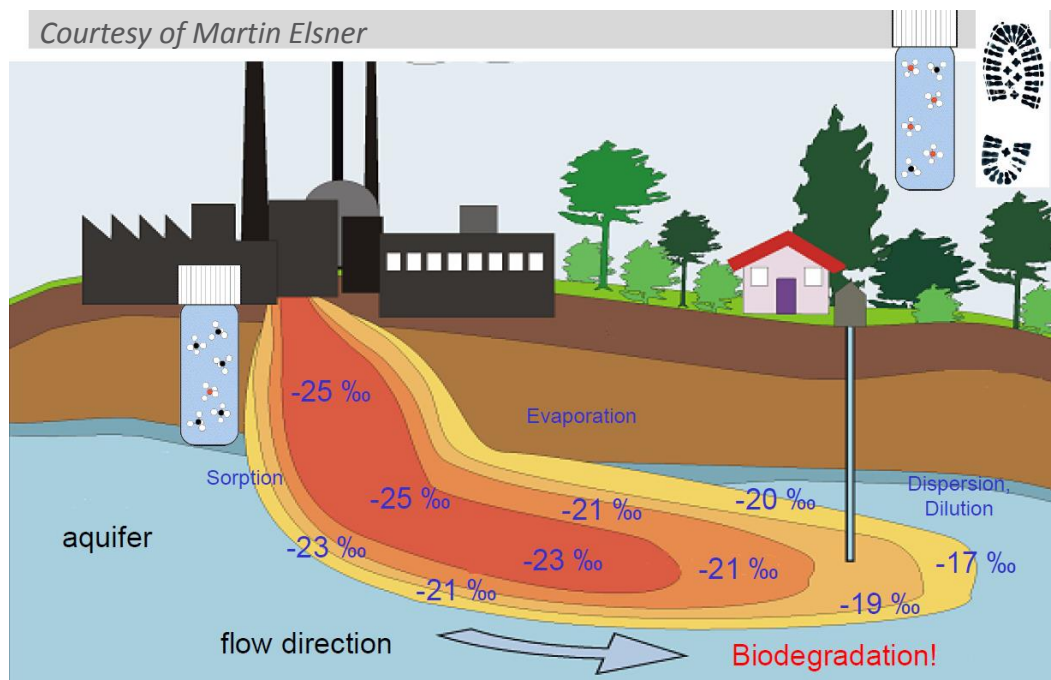
Kernemetoden



Man tilsætter en spormængde ^{14}C -mærket DCE til en intakt kerne og lader det blive omsat med den chlorerede ethen, der er tilstede i kernen naturligt.

Fordele	Ulemper
Hurtig inkubation (få uger)	Under udvikling/ kun GEUS kan pt.
Ideel til kildeområder men kan måske også bruges i fanen	Kan ikke bruges ved alt for høje koncentration
In situ rate	Kun repræsentativ for det specifikke punkt, flere kerner kan være nødvendige
Kan bruges ved både aerobe og anaerobe forhold (måler den totale nedbrydning)	

Isotopfraktionering /Stabile isotoper



Isotopfraktion rapporteres som $\delta^{13}\text{C}$ notation relativ til VPDB standard (‰):

$$\delta^{13}\text{C} = (R/R_{\text{st}} - 1) \cdot 1000$$

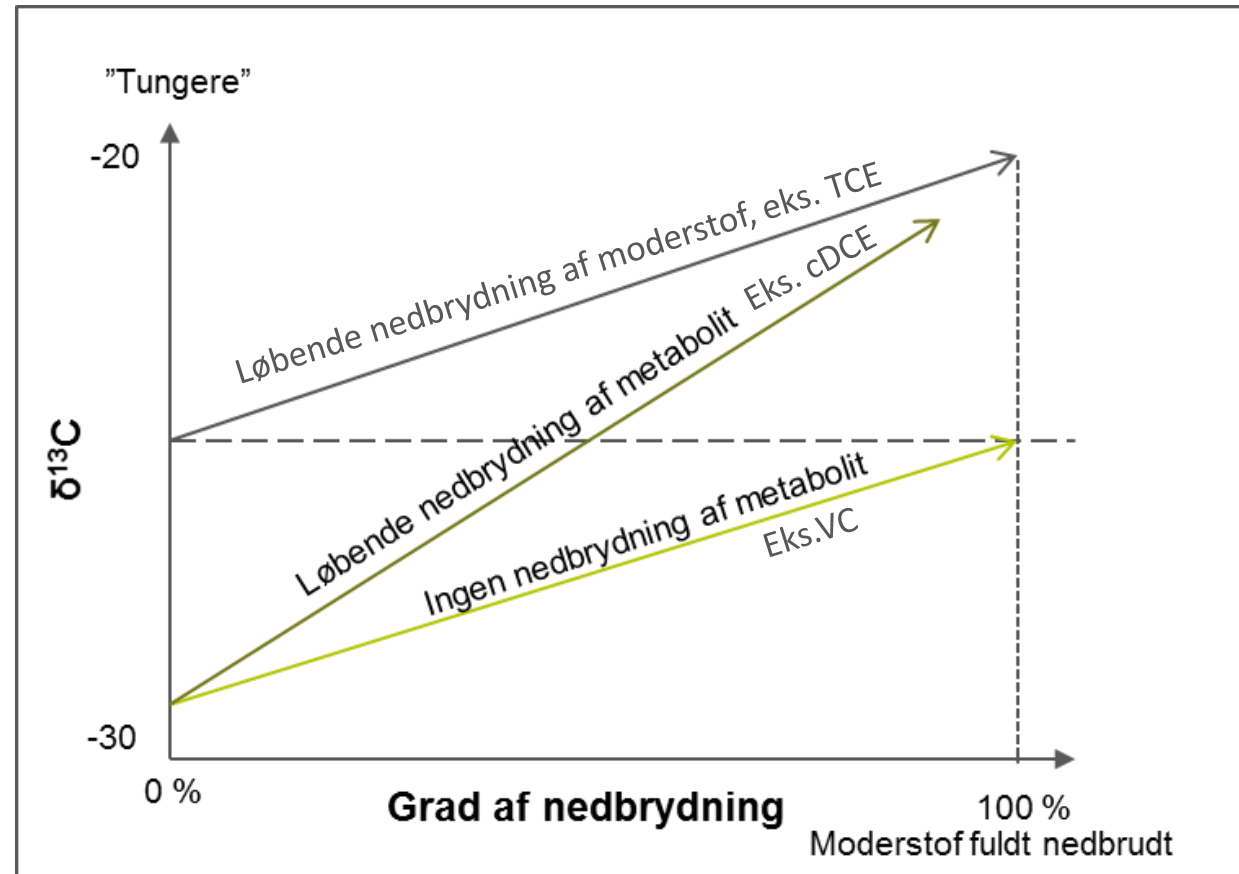
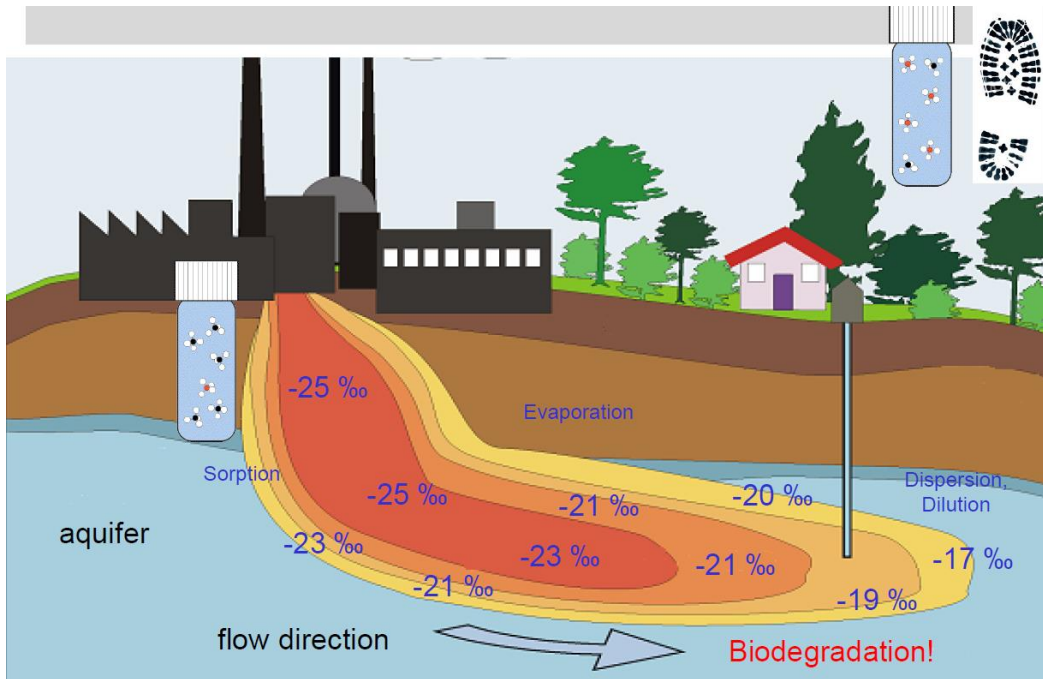
hvor $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$

- Ændringerne i isotopsammensætning er i størrelsesorden ‰, hvorfor de per definition er ganget med faktor 1000

Isotopfraktionering

- Kulstof i organiske stoffer består af 2 stabile isotoper ${}^{12}\text{C}$ og ${}^{13}\text{C}$
 - ${}^{13}\text{C}$ udgør kun få procent
- Ved nedbrydning brydes ${}^{12}\text{C}$ - ${}^{12}\text{C}$ bindinger hurtigere end ${}^{12}\text{C}$ - ${}^{13}\text{C}$ bindinger
 - Fraktionen af ${}^{13}\text{C}$ øges i det stof, der nedbrydes
 - Fraktionen af ${}^{13}\text{C}$ i nedbrydningsproduktet er initielt lav, stiger derefter til den fraktion, som ${}^{13}\text{C}$ udgjorde i moderproduktet
- Chlor i chlorerede organiske stoffer består tilsvarende af 2 stabile isotoper ${}^{35}\text{C}$ og ${}^{37}\text{C}$
- Isotopfraktionering ved opløsning og ved sorption er ubetydelig

Isotopfraktionering /Stabile isotoper

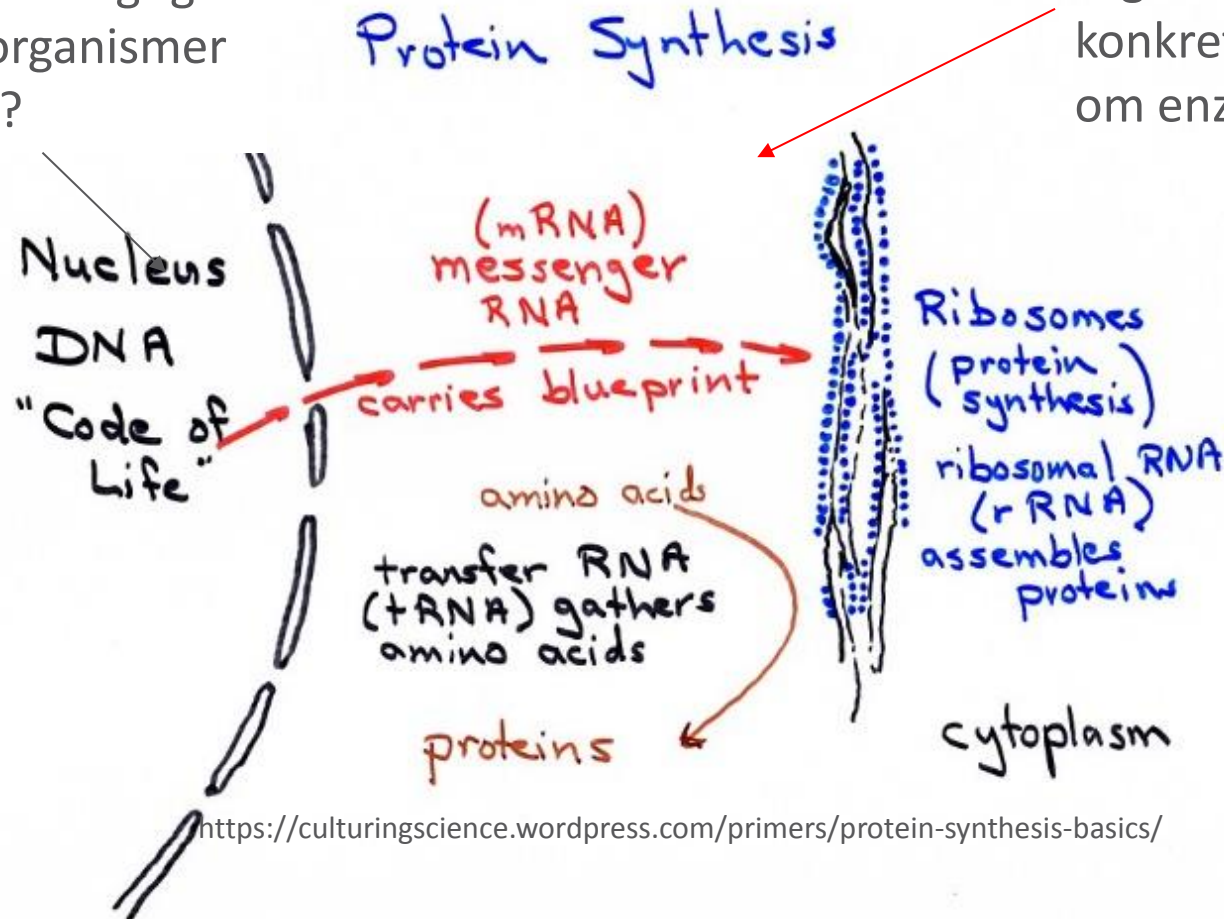


PCE -> TCE -> cDCE -> VC -> etnen

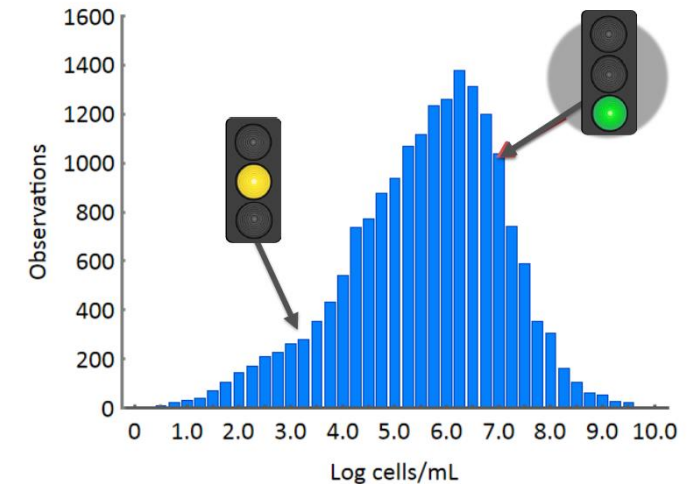
Lidt om mikrobiologiske analyser

DNA: Er de rigtige gener/organismer tilstede?

mRNA: aktiveres kun når organismen skal bruge det konkrete enzym. Fortæller om enzymet er aktivt!

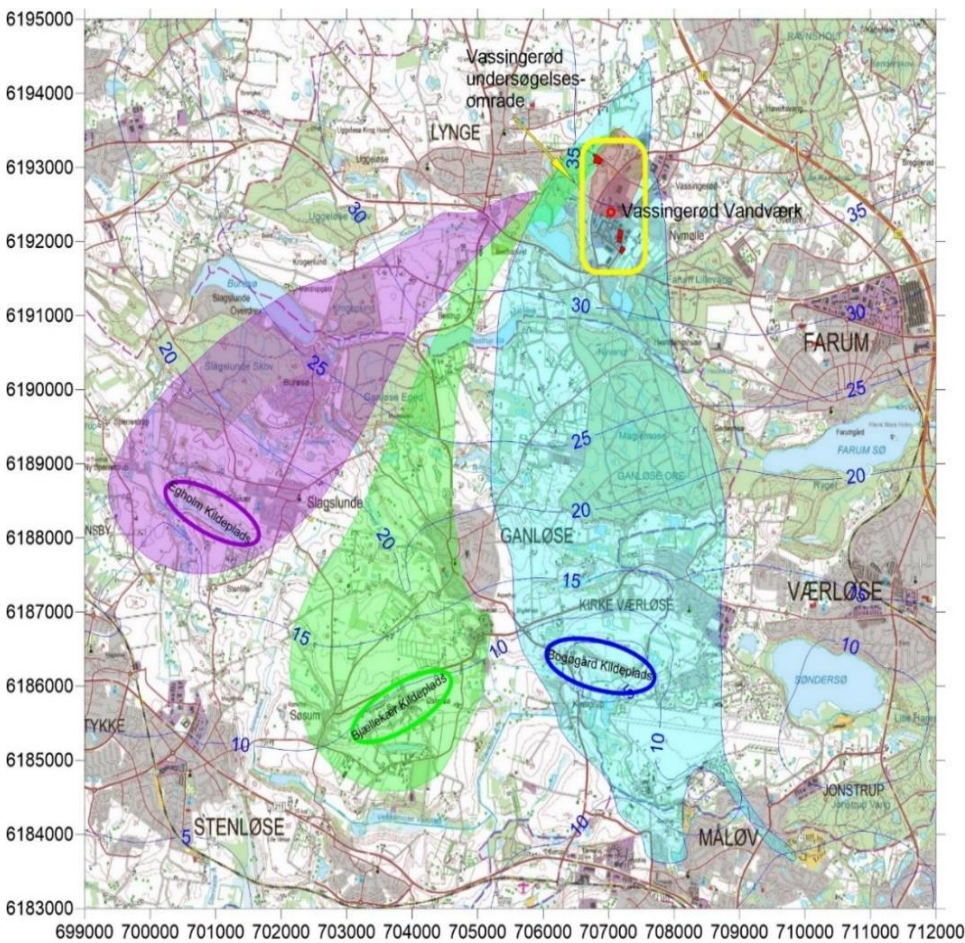


Is that a low, medium or high concentration?

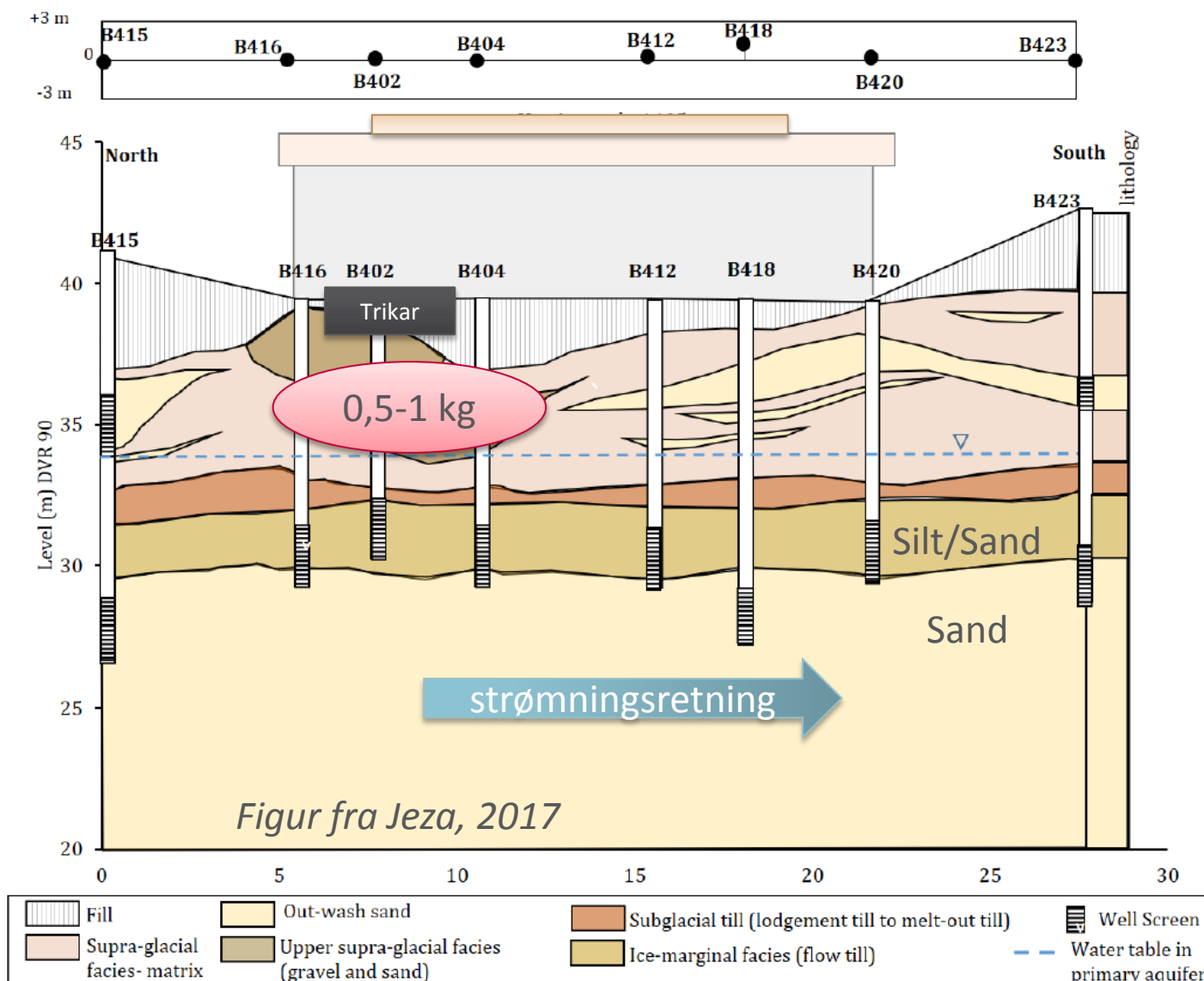


Microbial Insights database med erfaringstal for antal af Dehalococcoides.

Case Study



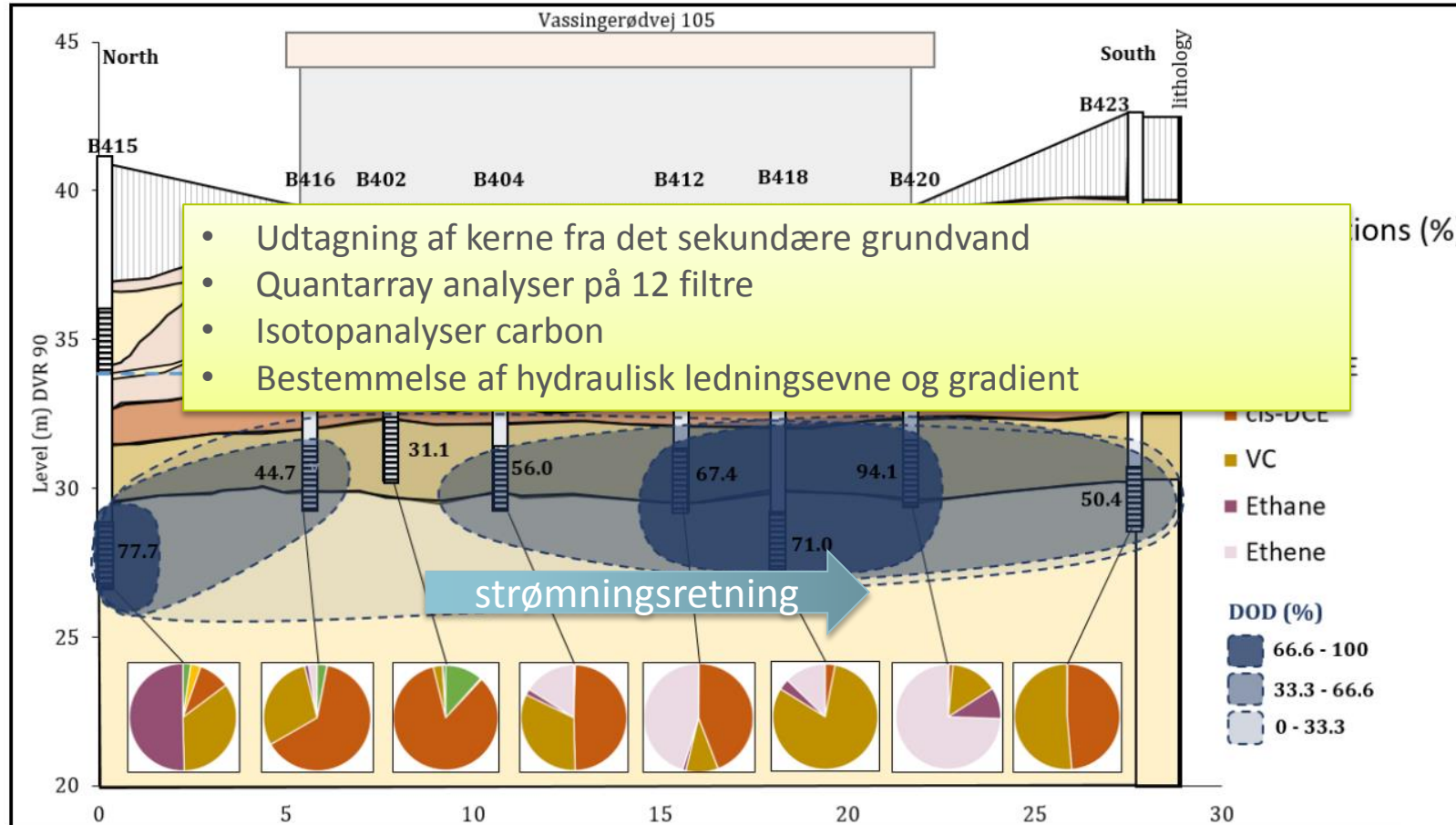
Case Study-Baggrund



Maskinfabrik: 1964 til 1970
 Plastvirksomhed 1970 til 1978
**Maskin- og overfladebehandlingsvirksomhed
 med anvendelse af 1,1,1-TCA og TCE som
 affedtningsmiddel 1982 til 2001**

Dekloreringsgrad/ molfraktioner og redoxforhold i det primære magasin

Figur fra Ottosen, 2017



Allerede her har vi bevis på at der sker nedbrydning. Spørgsmål er om den er hurtig nok til at komme i mål

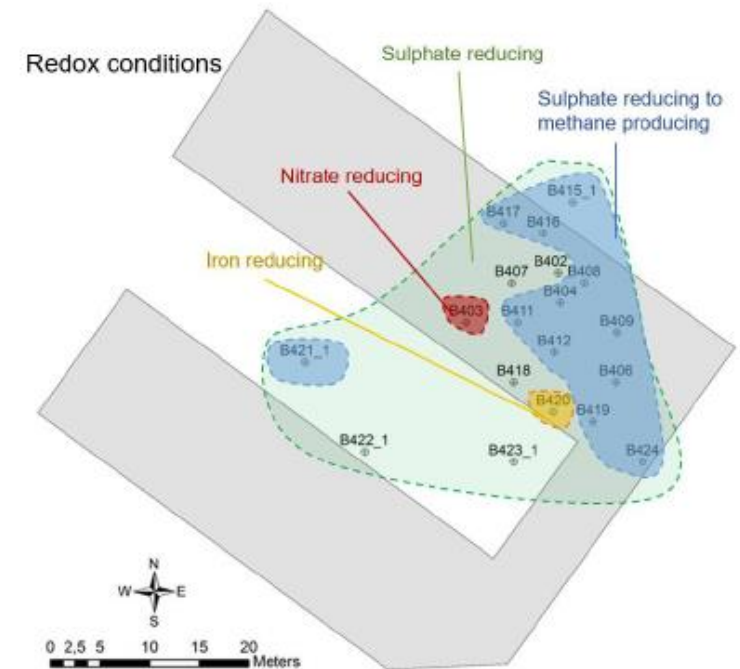


Figure A 12: Interpretation of redox conditions in the aquifer. Figur fra Ottosen, 2017

Resultater fra kernemetoden- Nedbrydningsraten i det sekundære grundvand

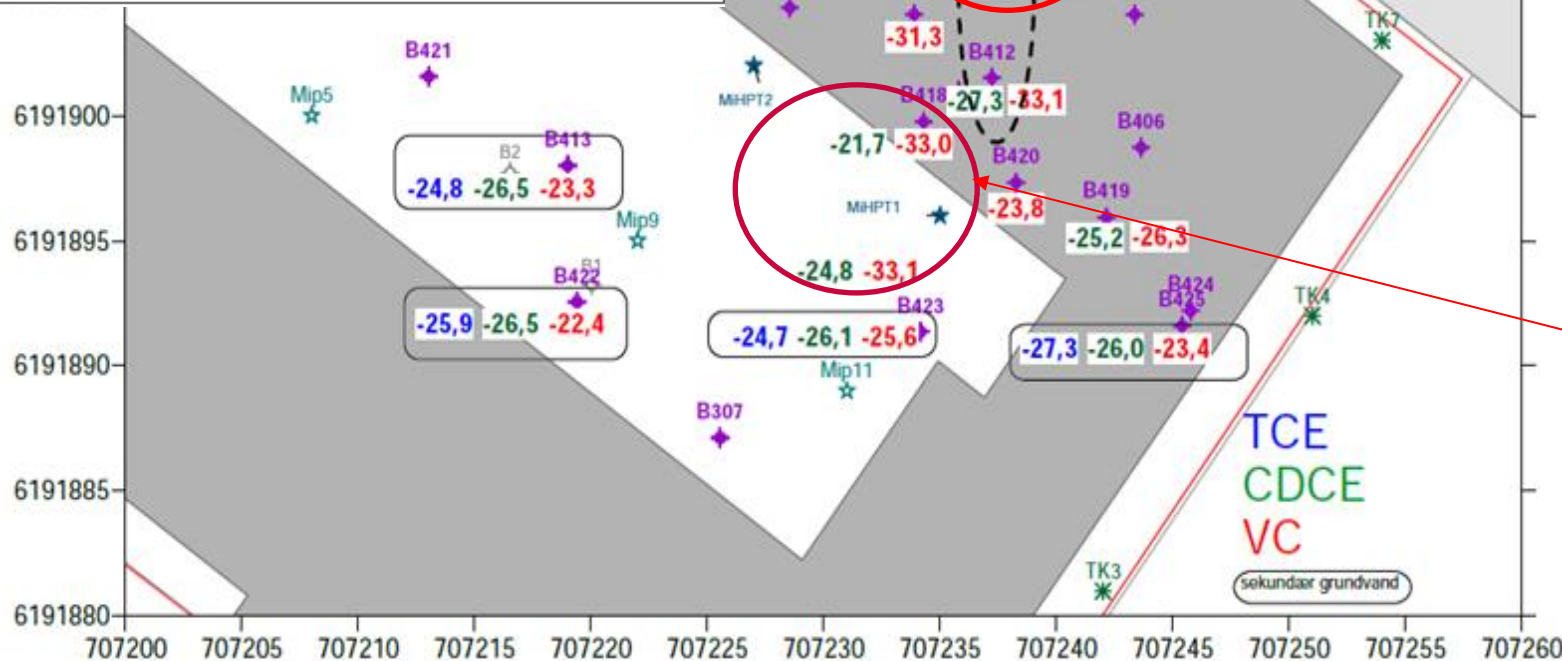
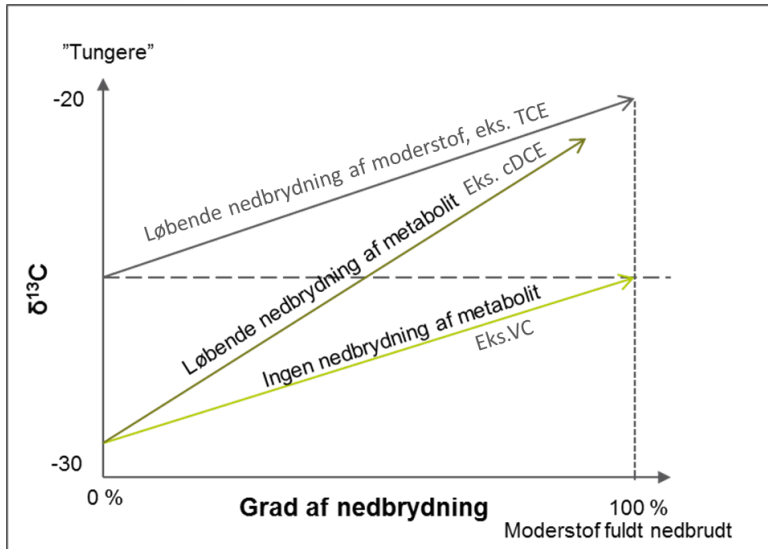


Prøve	Dybde meter under terræn (midte)	injiceret aktivitet i DPM ¹	Inkubationstid i dage	Beregnet rate år-1 for nedbrydning af cis DCE
VA1-A	6.94	176000	15	0,41
VA1-B	6.82	193000	25	0,3
VA1-C	6.7	201000	36	0,45



Svarende til en halveringstid på 2-3 år

Resultater for Isotopfraktionering $\delta^{13}\text{C}$

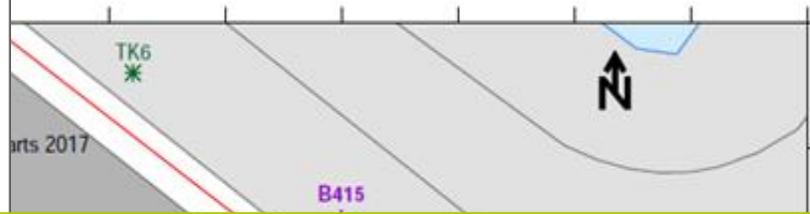
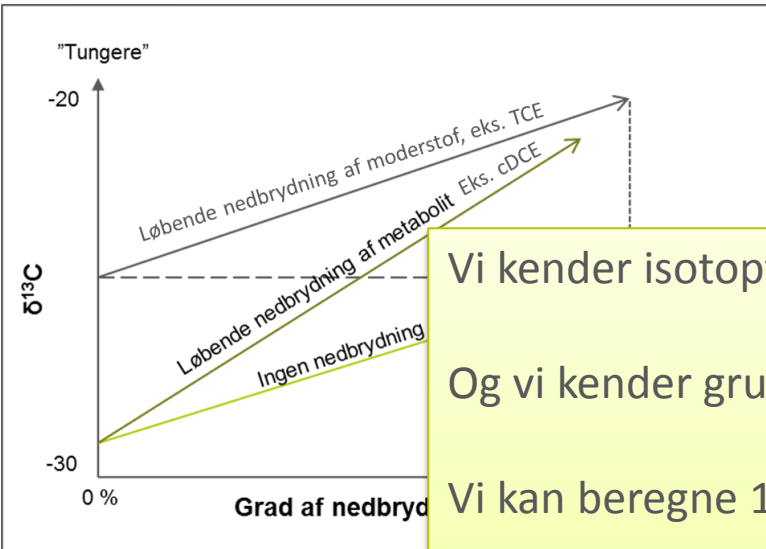


Laveste $\delta^{13}\text{C}$ for TCE er -27,3

Tunge værdier for VC viser at den også nedbrydes

Lettere VC værdier længere nedstrøms samt markant **tungere cisDCE værdier** indikerer at en væsentlig del af cisDCE → VC nedbrydning foregår i magasinet.

Resultater for Isotopfraktionering $\delta^{13}\text{C}$



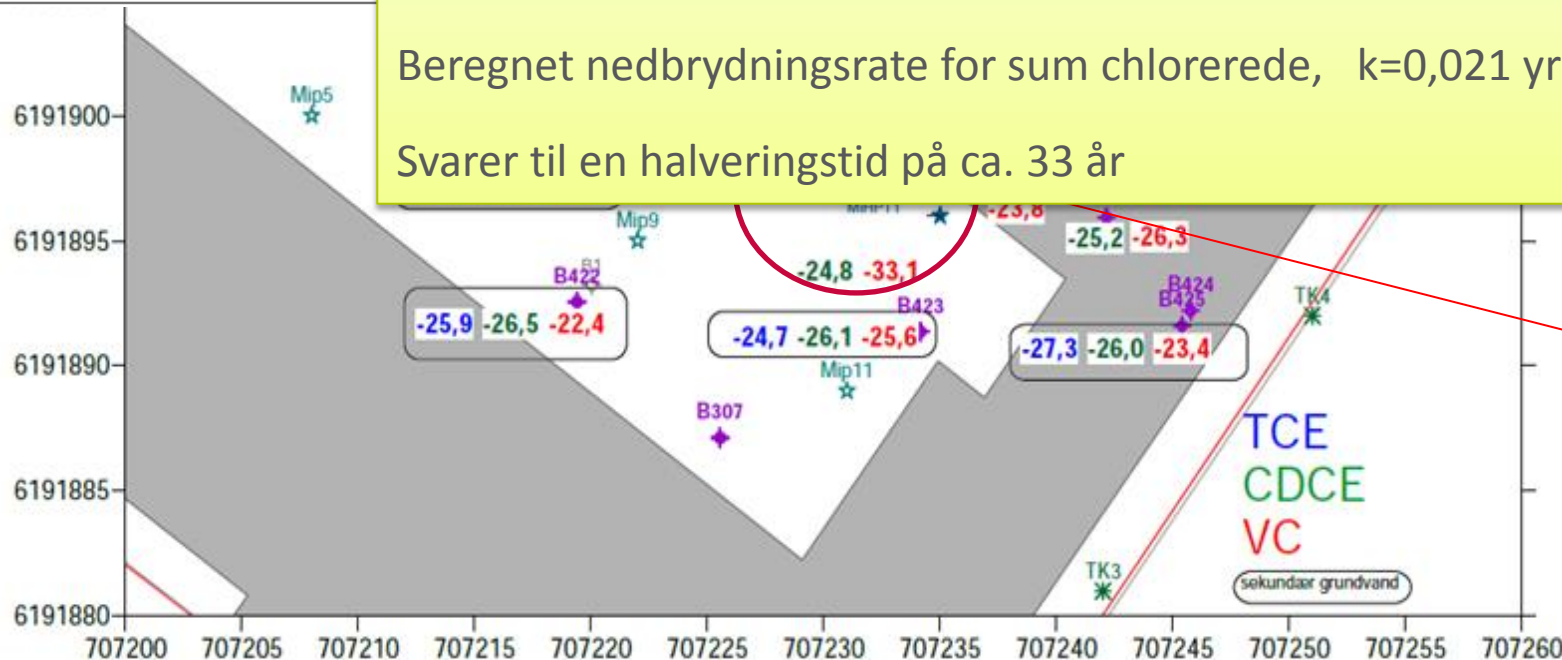
Vi kender isotopfraktionering langs en strømningsslinje

Og vi kender grundvandshastigheden (transporttiden mellem de to punkter)

Vi kan beregne 1. ordens nedbrydningsrate

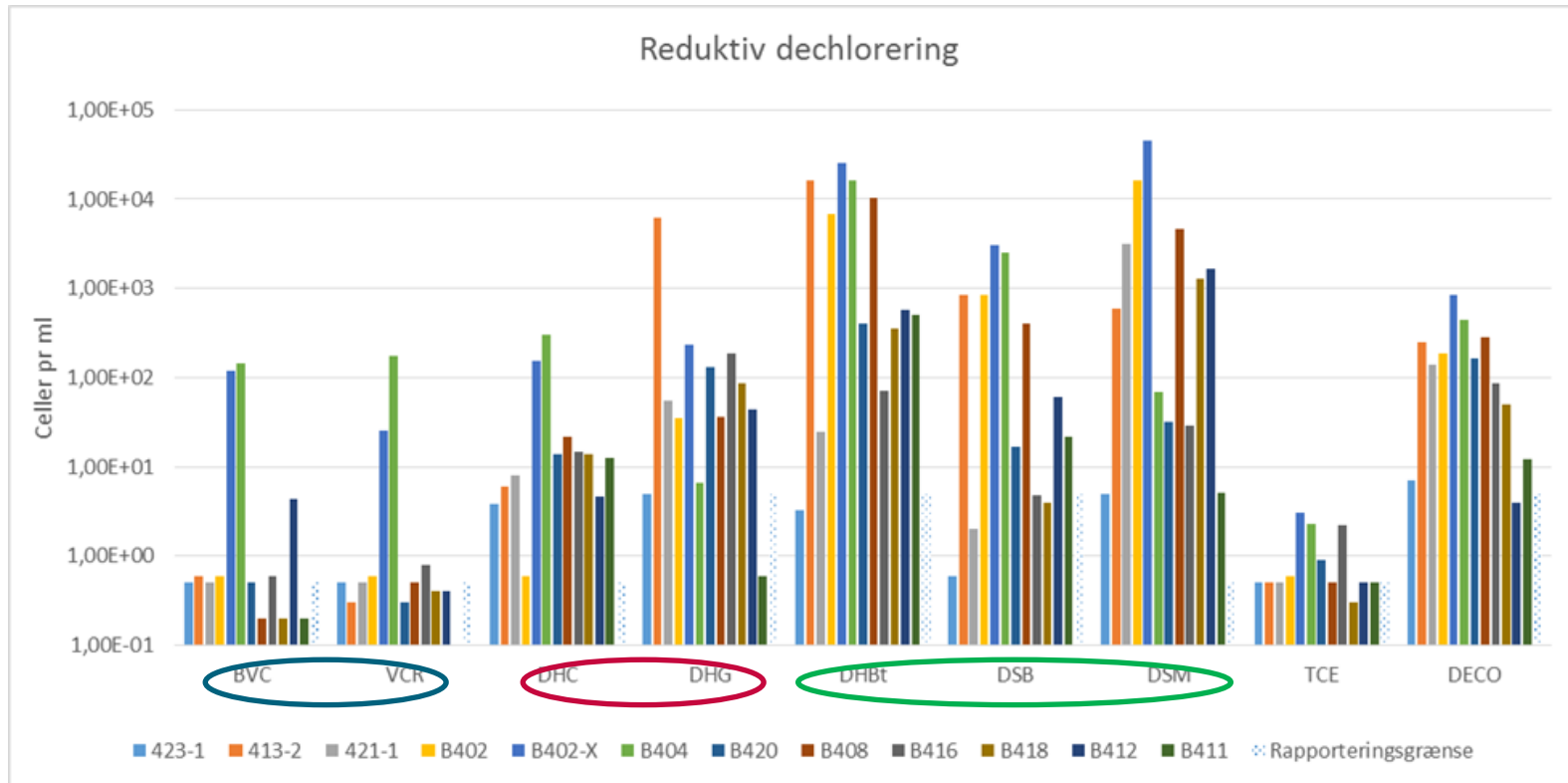
Beregnet nedbrydningsrate for sum chlorerede, $k=0,021 \text{ yr}^{-1}$

Svarer til en halveringstid på ca. 33 år



...dier længere nedstrøms samt markant **tungere cisDCE værdier** indikerer at en væsentlig del af cisDCE $\rightarrow$ VC nedbrydning foregår i magasinet.

Resultater af Quantarray analyser



Gode mikrobielle forhold, dog
bvc og vcr gener kun i to
boringer

Dehalogenimonas kan indeholde
VC nedbryder gen (ikke
analyseret)

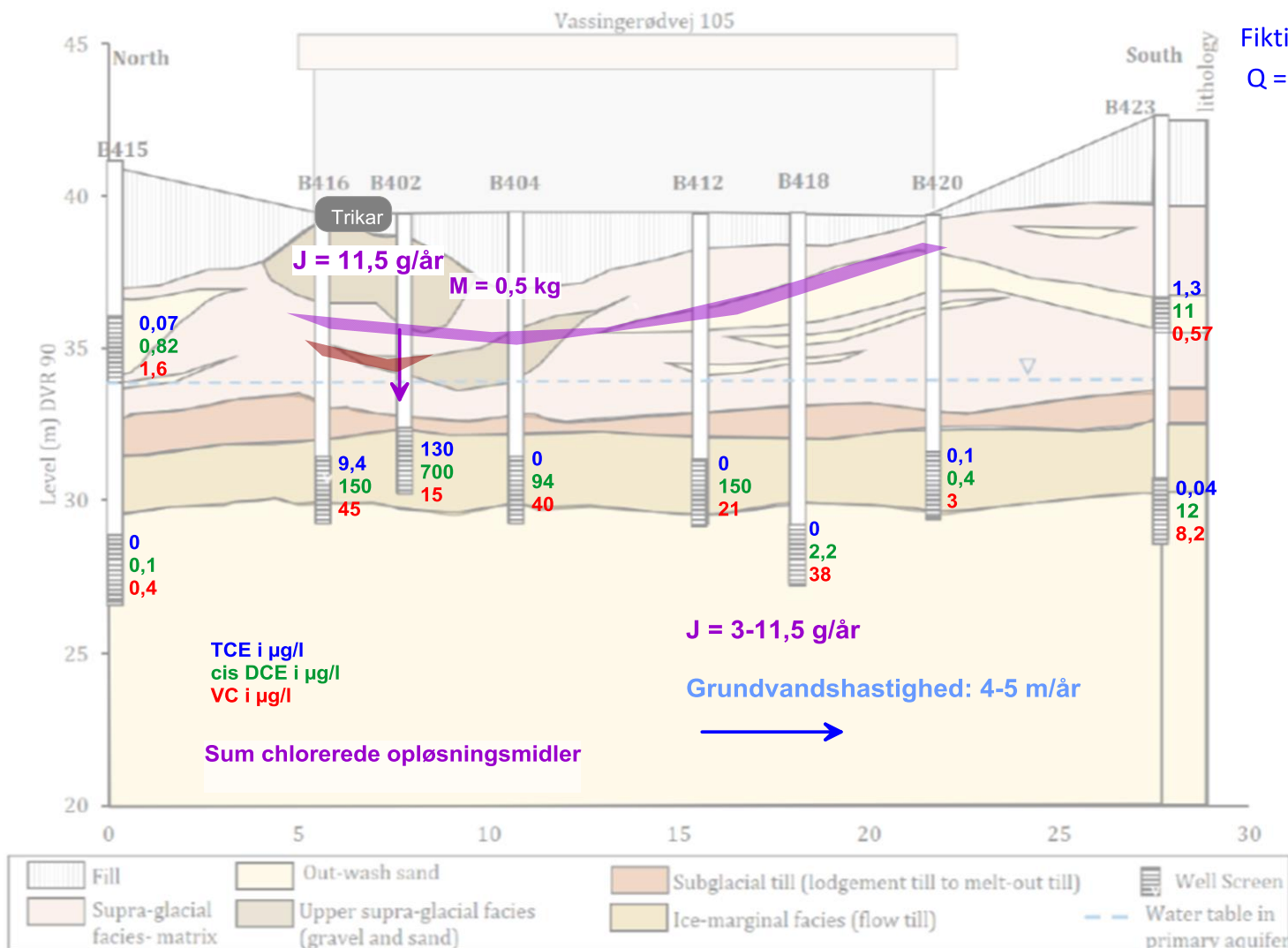
- Vinylchlorid reduktionsgener (*bvc* and *vcr*). Disse gener er påvist i boringer B402, B404 og B412 i ret høje antal, hvilket er bevis for at der her sker **komplet dechlorering**.
- *Dehalogenimonas* (DHG) and *Dehalococcoides* (DHC) som er organismer, der kan udføre komplet dechlorering. Disse organismer er **fundet i alle prøver**, hvilket også indikerer, at der er potentiale for komplet nedbrydning i alle boringer, såfremt mikroorganismene besidder de rigtige gener.
- Dehalobacter (DHBt), Desulfitobacterium (DSB) and Desulfuromonas (DSM), som kan udføre **dechlorering af PCE og TCE til cDCE** er ligeledes fundet i **alle udtagne prøver**.
- Organismer der indeholder gener *tceA* kan ligeledes nedbryde TCE til cDCE er fundet i lave niveauer i en række boringer.



Tør jeg regne
med
nedbrydning i
risikovurdering?

Checklist

- ☒ Nedbrydningsprodukter
- ☒ Redoxforhold
- ☒ Reduktion i koncentration langs
strømningsretning
- ☒ Isotopberigelse
- ☒ Specifikke nedbrydere
- ☒ Troværdig konceptuel model



Fiktiv Indvinding
 $Q = 10.000 \text{ m}^3/\text{år}$

Risikovurdering påvirkning af ressourcen

En acceptabel flux fra lokaliteten kan sættes til 10 g/år, hvis målsætningen er at Miljøstyrelsens kvalitetskriteriet ikke overskrides i en fiktiv vandindvinding på 10.000 m³.

1. Ordens nedbrydning $C=C_0e^{-kt}$

Eller for flux:

$$J=J_0e^{-kt}$$

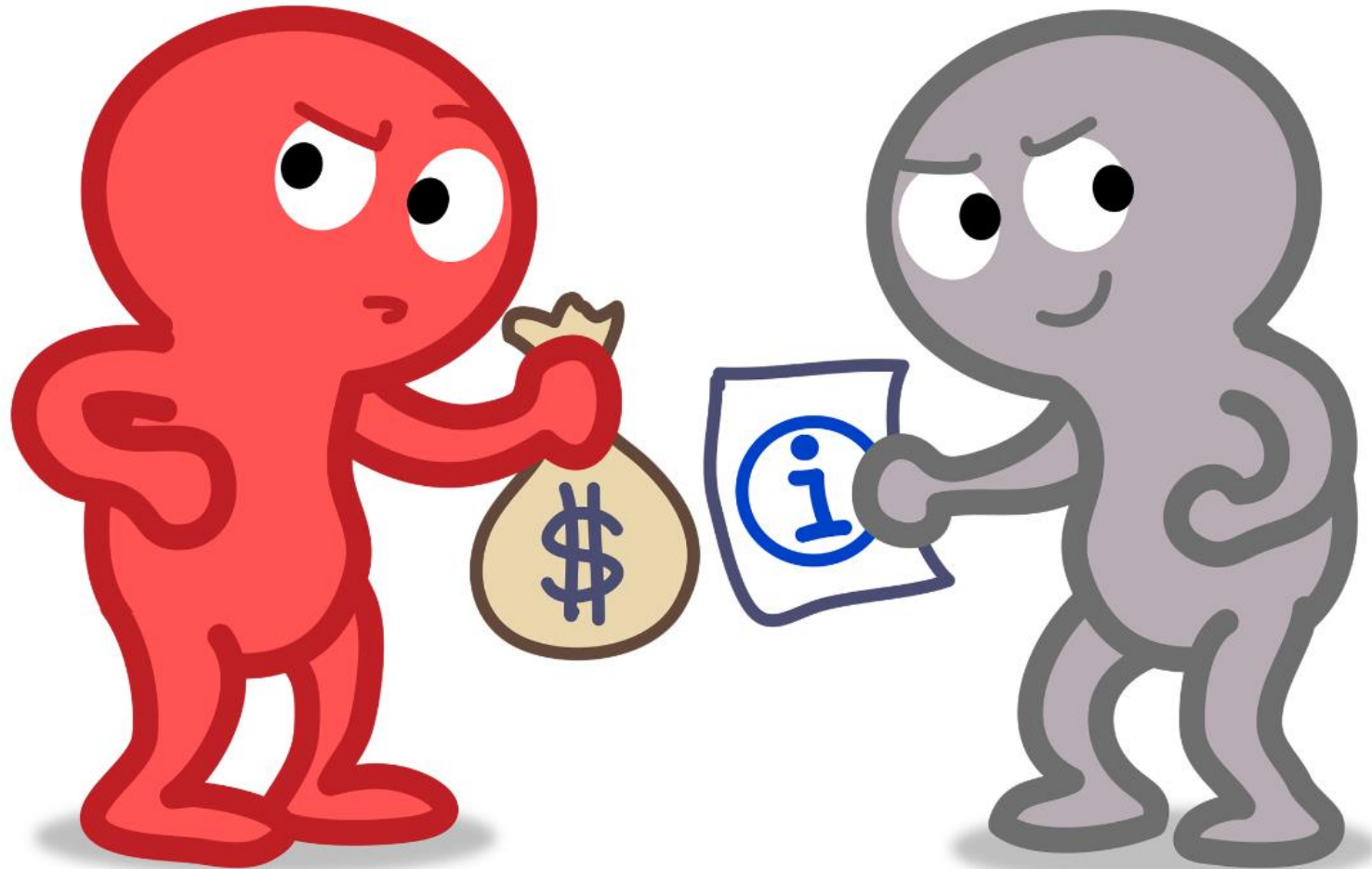
$$t= \ln(11,5 \text{ g/år}/10 \text{ g/år})/0,021 \text{ år}^{-1}= 7 \text{ år}$$

På baggrund af den målte nedbrydningsrate (k) på 0,021 ar⁻¹, vil dette målflux være opfyldt **efter ca. 7 år**.

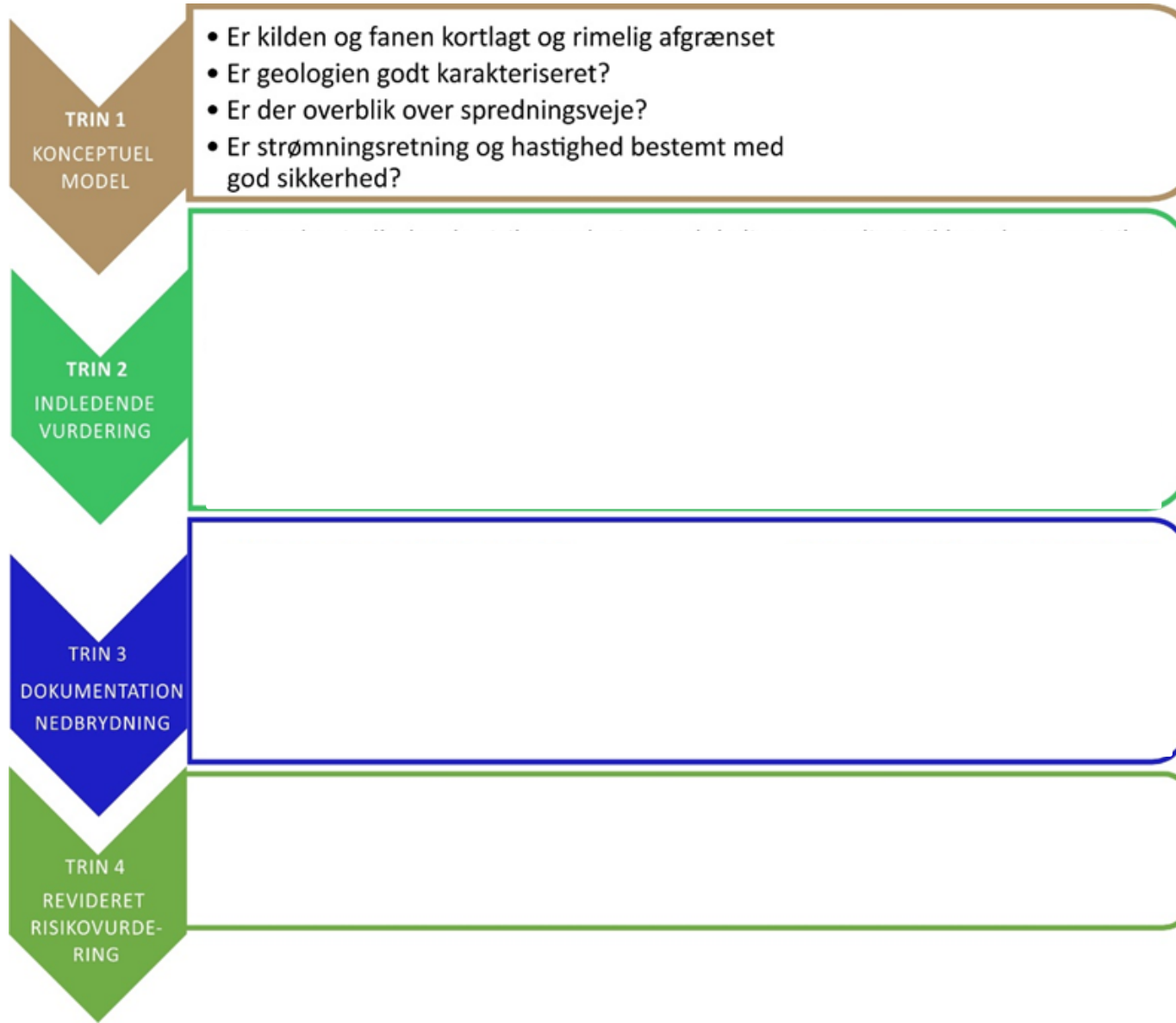
Strømningshastighed på lokaliteten er ca. 4-5 m/år, hvilket betyder at den zone, hvor der kan forventes **en uacceptabel påvirkning er på ca. 30 meter**.

For ca. 300.000 kunne vi lukke sagen med god samvittighed og lille usikkerhed

Alternativt vil en afværgepumpning koste mindst 1 million i etablering og 2-3 millioner med driftstid på 15 år



Perspektivering- Fremgangsmåden for en undersøgelseslokalitet



Kan vi med disse værktøjer i højere grad anvende nedbrydning i risikovurdering?

Hvordan kan disse værktøj bruges i undersøgelser for at undgå afværgepumpning?

Hvordan kan disse værktøjer anvendes i monitoringsager eller driftssager for at de kan lukkes hurtigere?

Tak for opmærksomheden

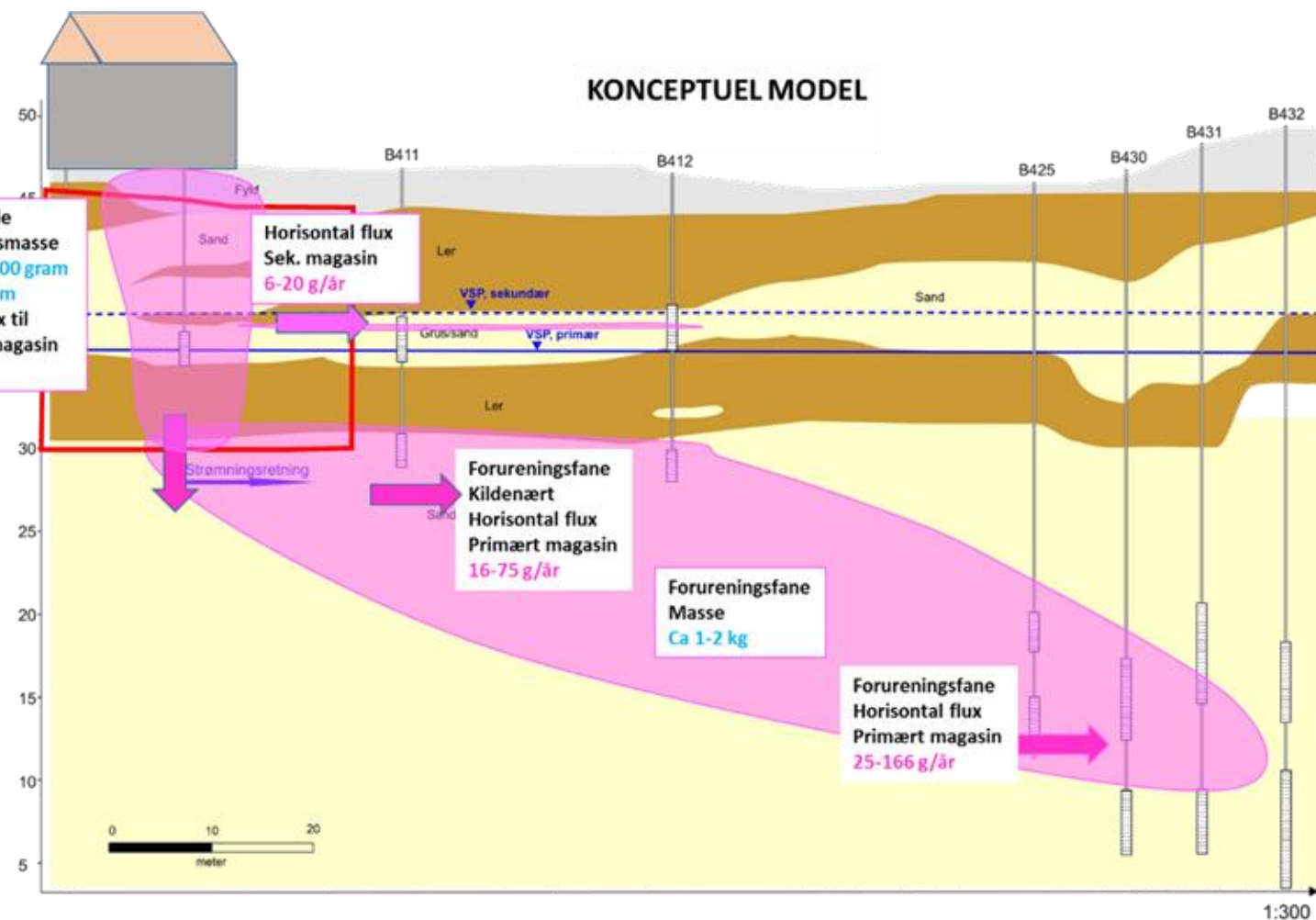
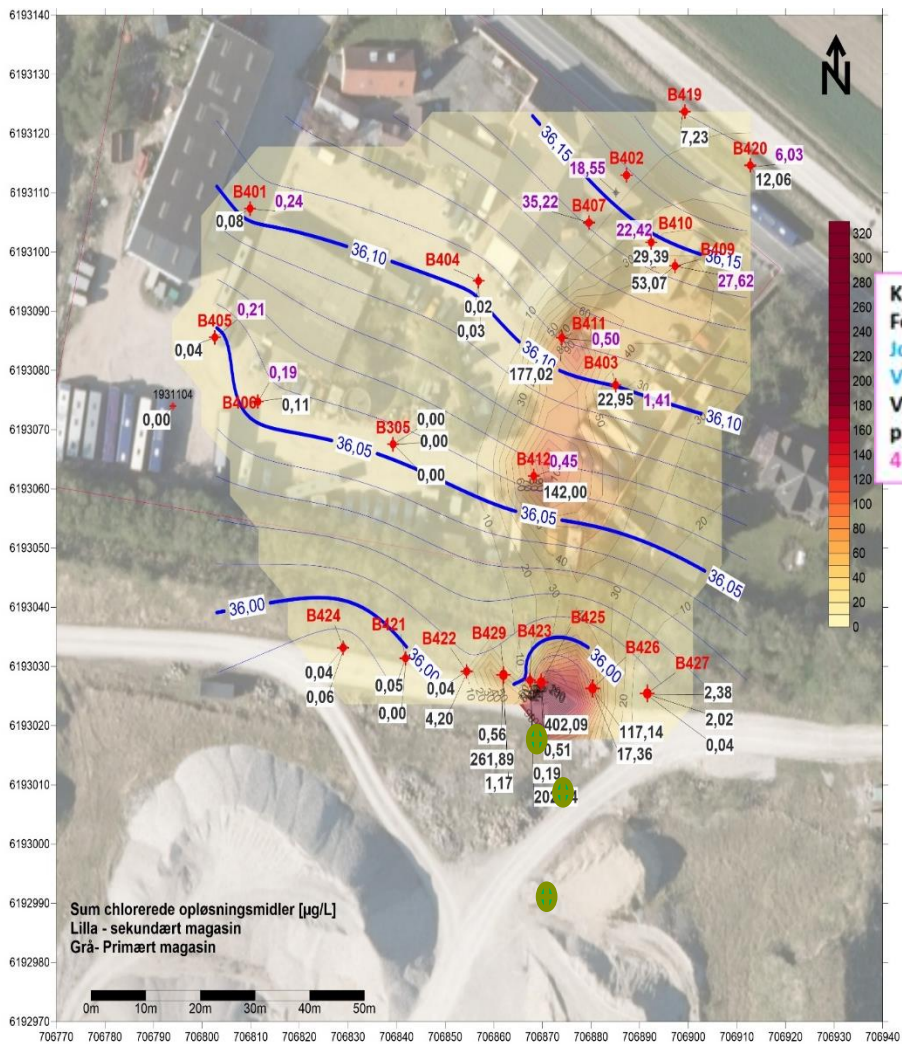


- ❖ Der er i dag kommercielle tilgængelige værktøj til at påvise med god sikkerhed at der foregå nedbrydning på en lokalitet og kvantificere denne
- ❖ Jo mere vi bruger disse værktøj, jo billigere kan de på sigt blive
- ❖ Investeringen kan godt være pengene værd
- ❖ Men husk at vurdere omfanget af nedbrydningszonen og forventet varighed af nedbrydning

Ekstra slides



Case Study 2: Kan naturlig nedbrydning betale sig som afværgeløsning?



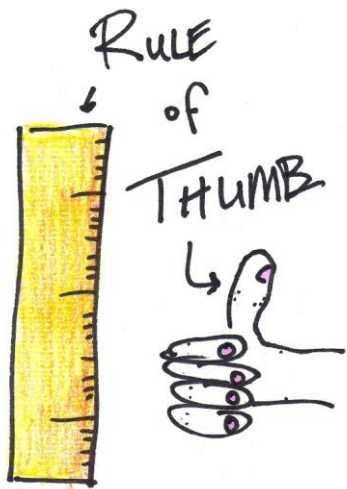
Case Study 2: Kan naturlig nedbrydning betale sig som afværgeløsning?



Afværgemetode	Etablering	Drift kal rente 0%	Total kal.rente 3%
Afværgepumpning uden reinfiltration	2675	7989	7580
Afværgepumpning med reinfiltration	2825	4323	5479
Moniteret naturlig nedbrydning	950	910	1627
<i>Plumestop</i>	1750	780	2415
<i>SRD fane</i>	2100	650	2654
<i>ISCO fane</i>	1680	400	2021

Omkostninger i 1000 kr.

Et par tommelfingerregler for chlorerede opløsningsmidler



derudover

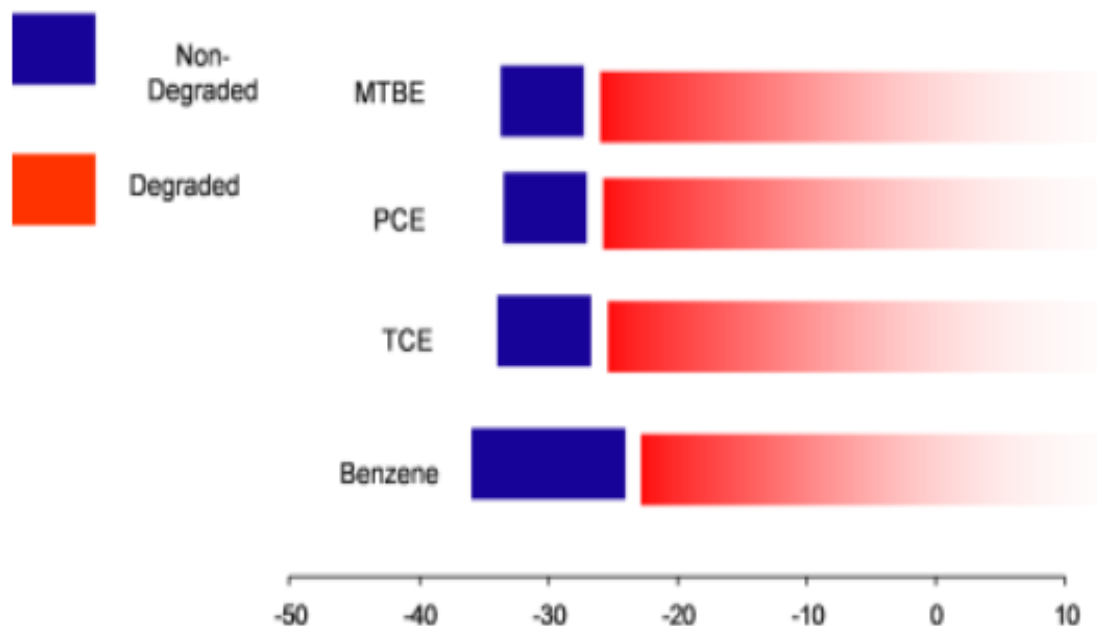
> 2 ‰ → Stærk indikation

> 1 ‰ → indikation

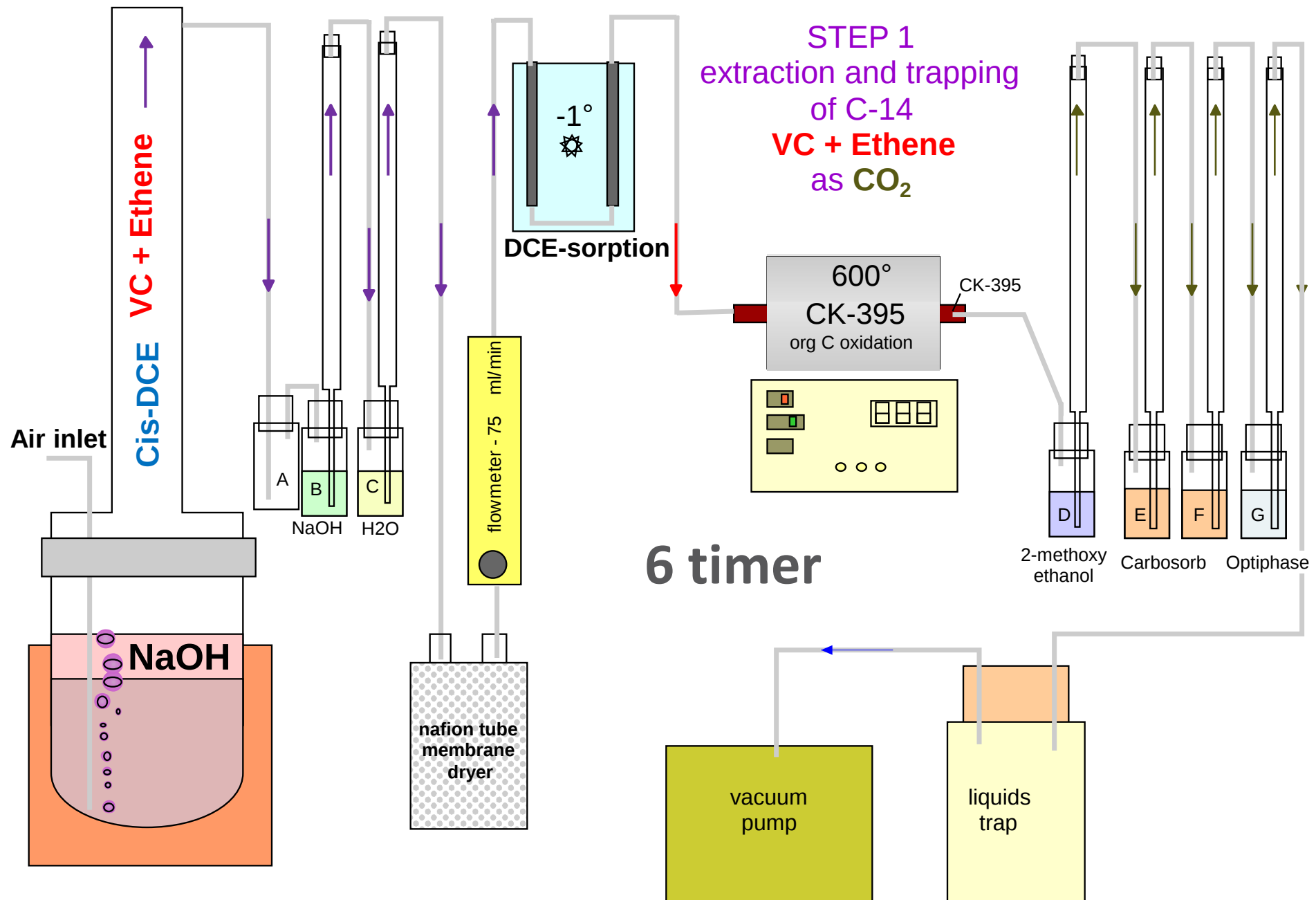
> 0,5 ‰ → Svag indikation

Metodens usikkerhed er ca. $\pm 0,5$ ‰

Primære værdier $\delta^{13}\text{C}$ for moderprodukter er oftest < -22 ‰
Værdier > -20 ‰ kan indikere nedbrydning



Source: ItrcWeb.org



STEP 2
extraction of
C-14 carbonate
as CO_2

