

# Nedbrydning af olie i umættet zone - Processer, rater og praktiske udfordringer

**Per Loll, udviklingsleder, Ph.D**

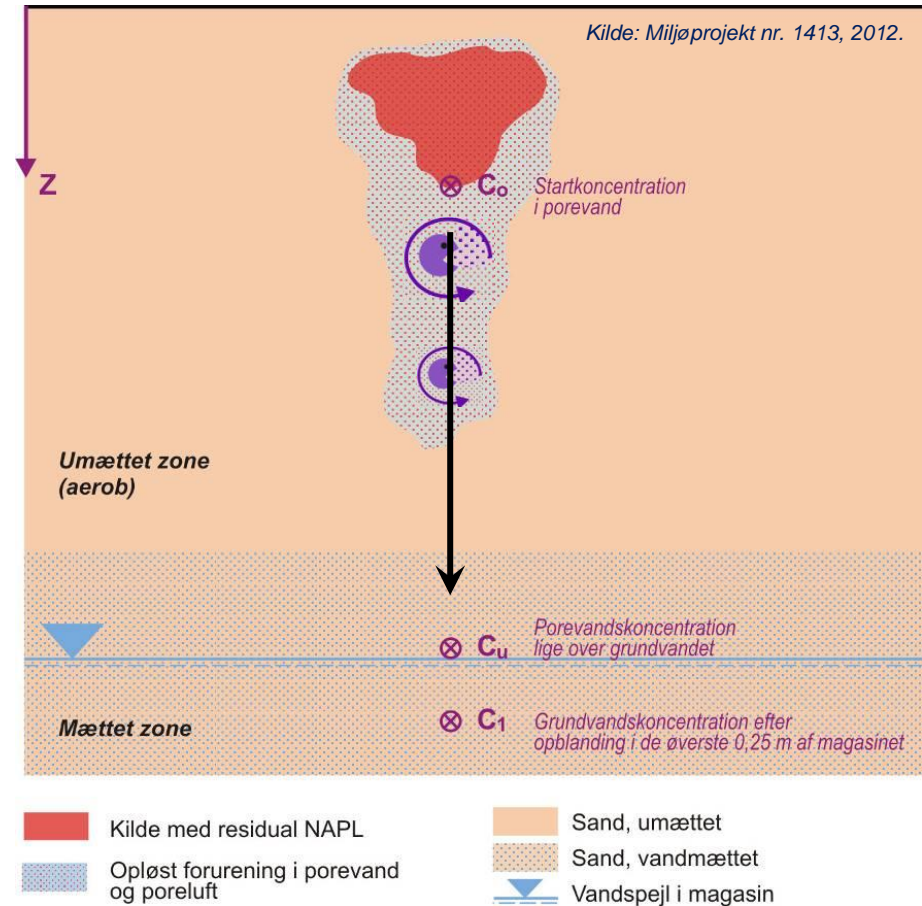
**ATV møde 28. januar 2015**

Ry	Slagelse	Jerslev J	Hvidovre	Kolding	Karup J	Nyborg	Oslo
86 95 06 55	58 52 24 11	70 22 06 55	48 22 24 00	76 32 65 00	97 43 06 55	40 76 06 61	+47 94 05 00 00



# Hvad er det vi snakker om? ... banen kridtes op

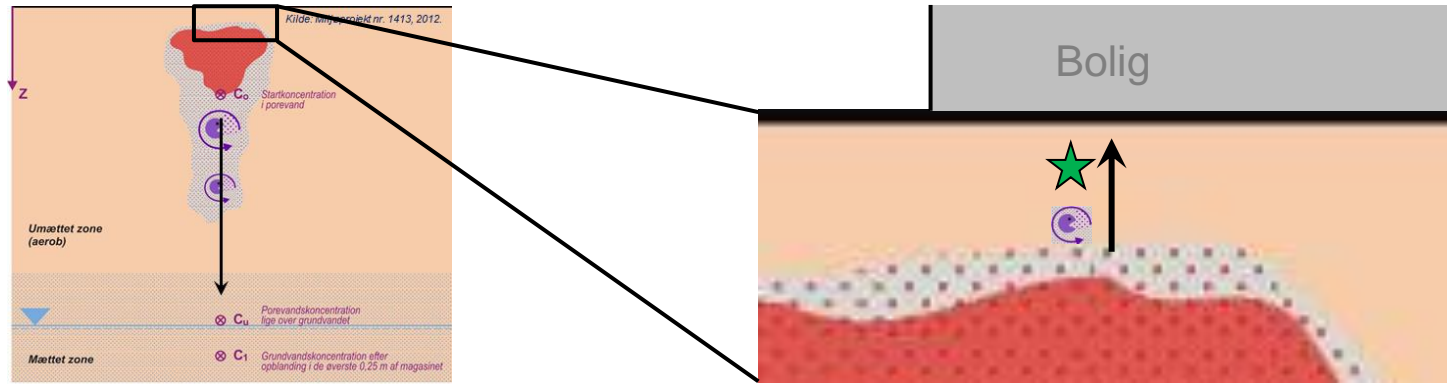
- Oliestoffer, dvs. benzin og olie.
- Jordens umættede zone (UZ); dvs. over grundvandsspejlet.
- Der er en umættet zone imellem kilde og receptorer.
- Naturlig nedbrydning under transport mod grundvandet (og indeklimaet).
- Dvs. der er mulighed for at kildestyrkekoncentrationen reduceres fra  $C_0$  til  $C_u$ .
- Der skal kun lave nedbrydningsrater til før reduktionen er betydelig.







- Hvis oliestofferne nedbrydes inden de når vores receptorer (grundvand og indeklime), udgør de måske ikke en risiko.
- Mindre konservative/mere retvisende risikovurderinger kan hjælpe os med at koncentrere vores indsats og ressourcer til de rette sager mht. afgrænsende undersøgelser og afværgetiltag.
- Essentielle spørgsmål:
  - Kan nedbrydning inddrages i vores risikovurderinger/JAGG-beregninger?
  - Foregår der nedbrydning, hvor ofte og hvor meget?
  - Hvordan dokumenterer vi nedbrydning?



- Ja, i JAGG 2.0 kan nedbrydning medtages under transport fra en kilde i UZ til førstkommande grundvandsmagasin i modulet ”vertikal transport”.



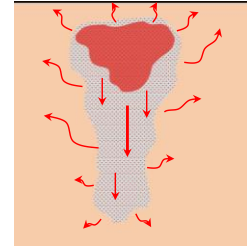
- Ift. indeklima- og udeluftvurderinger behøver vi ikke at tale om nedbrydning; ved måling over kilden er nedbrydning allerede ”inkluderet” i målingen.
- Problemer ved at overføre denne ”strategi” til grundvandsvurderinger:
  - Vi har kun få erfaringer med koncentrationsmåling i porevand (vand i UZ).
  - Nedsivning er forbundet med en langsom og svært håndgribelig dynamik.
  - Punkt receptor (indeklima) vs. fladereceptor (grundvand).
  - Det er billigt at måle meget ved overfladen, men dyrt at måle meget i dybden.

- Niveau 1 
  - Ingen nedbrydning. Kun en tidsmæssig forsinkelse af forureningspulsens.
- Niveau 2  
  - Nedbrydning dokumenteres kvalitativt: Den foregår, men raten er ukendt.
  - En lav nedbrydningsrate fra litteraturen bruges i risikoberegningen.
- Niveau 3 
  - Nedbrydning dokumenteres kvantitativt.
  - Nedbrydningsraten bestemmes og benyttes i risikoberegningen.
- Niveau 2 og 3 skal opfølges af grundig monitoring/dokumentation:
  - Balance imellem kildestyrke og nedbrydning - ingen forureningsspredning.
  - Det sandsynliggøres at nedbrydningen kan foregå over kildens levetid.
- Baggrundsrapporter til JAGG 2.0 er ikke udgivet, så det er uvist om vi må operere på alle tre niveauer – specielt niveau 2.
- Og der er endnu ingen etableret praksis ift. monitoring/dokumentation.

Miljøprojekt 1413, 2012

# Foregår der nedbrydning?

- Ja, benzin- og oliestoffer nedbrydes i jordens umættede zone:
  - På dampform eller opløst form i zone mellem hot-spot og receptorer.
  - Meget hurtigt under aerobe/iltrige forhold.
  - Langsommere under anaerobe/iltfrie forhold.



- På et ATV-møde i 2008 sagde jeg:

- Naturlige mikroorganismer der kan nedbryde benzin- og oliestoffer findes næsten alle vegne.
- Forsøg på AAU igennem de sidste 10 år viser, at mikroorganismer der kan nedbryde f.eks. BTEX *altid* vokser op i betydende antal (indenfor 2-14 dage).



- Poreluftkoncentrationer på villatanksager:

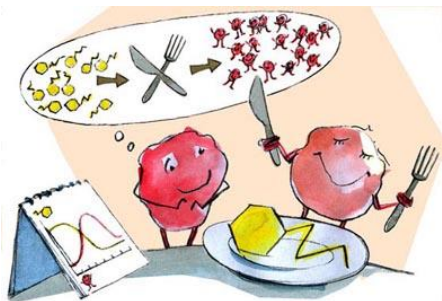
- Bare 6 mdr. efter spild er koncentrationerne <100 x afd.krit. Hvis der er >1 meter ren jord imellem forurening og målepunkt (1 meter aerob "reaktor").

- Benzin/olie i UZ, udenfor kildeområdet, er som at smide en pose slik foran en flok børn - den er hurtigt ædt ...



Miljøprojekt 1310, 2009

- Biologisk omsætning af benzin/olie skyldes at visse typer af mikroorganismer får energi og kulstof til vækst ved at nedbryde organiske molekyler.

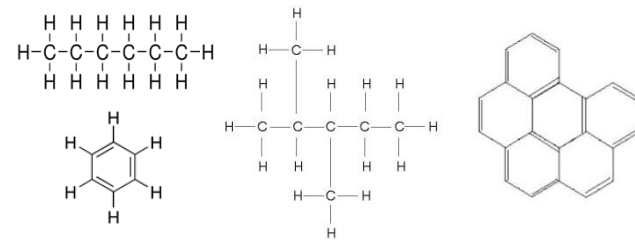


- Biomassen består ca. af (w/w): 50% **C**, 20% **O**, 14% **N**, 8% H, 3% **P**, 4,7% mikronæringsstoffer (S, K, Na, Ca, Mg, Cl, Fe) og 0,3% "andet".
- Nedbrydning af 100 L olie (70 kg **C**) kræver ca. 8,5 kg **N**, 1,8 kg **P** og 250 kg **O<sub>2</sub>**.
- Bemærk: Der er forskel på hot-spot og afskærende zone, da der ofte kommer til at mangle "noget" i hot-spot – der er kulstof i rå mængder.
- Når vi taler om risikovurdering inkl. nedbrydning er det derfor forudsat, at vi ser på en zone imellem hot-spot og receptor; vi taler *ikke* om oprensning af kilden, der kan have en levetid på årtier eller århundreder.

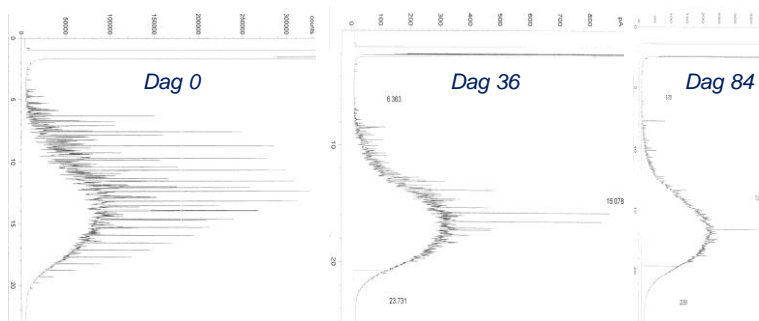
# Foregår der nedbrydning?

- Benzin og olie er blandingsprodukter med mange stoffer med meget forskellige fysiske og kemiske egenskaber:

- Stor forskel på bevægelseshastigheder.
- Stor forskel på nedbrydningshastigheder.
- Der er ofte en sammenhæng imellem de to.



- Generelt nedbrydes små, ligekædede alkaner og monoaromater (BTEX'er) hurtigere end større og mere komplekse molekyler:



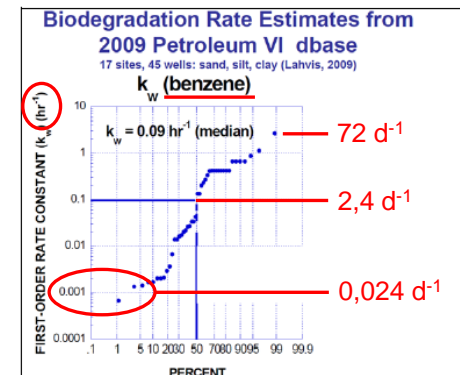
Biologisk nedbrydning af fyringsolie: Miljøprojekt nr. 1060, 2006.

- Forskellige dele af den mikrobielle befolkning nedbryder forskellige komponenter (ændres over tid).
- Generelt vil "bulk"raten falde med tiden.
- Det gør "bulk"mobiliteten også.



- Feltmålte nedbrydningsrater er ikke noget der hænger på træerne.
  - Begrundelse kommer vi til senere ...
- Litteraturstudier over batch-, kolonne- og lidt feltrater, både DK og udland.
- 1. ordens aerobe nedbrydningsrater i UZ:

	$k_1$ (d <sup>-1</sup> )	$T_{1/2}$ (d)
– Rater for benzen/BTEX, <u>absolut</u> lave ende	0,004-0,019	36-170
– Fyringsolie (totalkulbrinter)	0,0033	210
– I forprojekt til JAGG 2.0 anbefales (BTEX)	0,01-0,1	7-70
– I forprojekt til JAGG 2.0 anbefales (alifater, C6-C12)	0,1-1	0,7-7
– I JAGG 2.0 på <a href="http://www.mst.dk">www.mst.dk</a> (oliemodul)	0,02	35
- Bedre ilttilførsel = højere rater (>2-5 % i poreluft).
- Effektiv geniltning kan ikke forventes i aflejringer med højt naturligt vandindhold (silt, ler).



Miljøprojekt nr. 1413, 2012.

# Hvordan dokumenterer vi nedbrydningen?

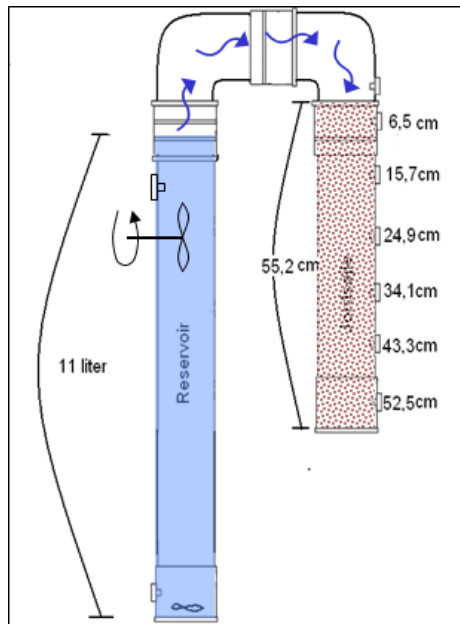
- Nedbrydningsrater kan ikke måles, men estimeres ved at måle et koncentrationsfald over tid og fitte en matematisk model til data (invers modellering).
- Den klassiske 1. ordens model fittet til labdata fra batch:



- I dette tilfælde inkluderer modellen ingen beskrivelse af det fysiske system – det er bare som det er, og antages konstant igennem forsøget.
- Det fysiske system har 0 dimensioner.
- Det er forholdsvis let og billigt at estimere nedbrydningsrater ud fra batch-forsøg, men jordprøven er forstyrret og raten muligvis  $>$  in-situ raten.
- Kan evt. bruges som en dokumentation for nedbrydningspotentiale.

# Hvordan dokumenterer vi nedbrydningen?

- Kolonneforsøg er et overskueligt fysisk system (1D) – i det her tilfælde simplificeret til et diffusivt system, dvs. uden konvektiv transport.

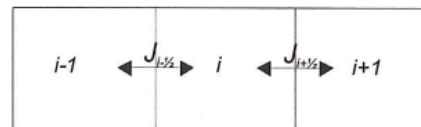


- Invers numerisk modellering:

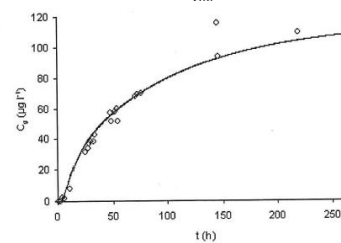
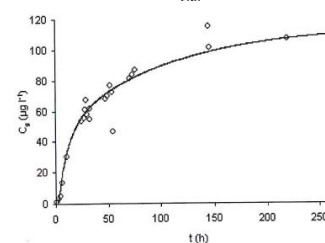
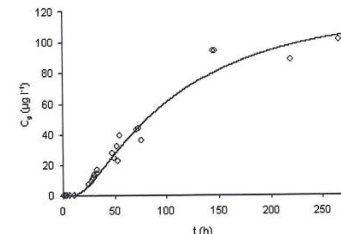
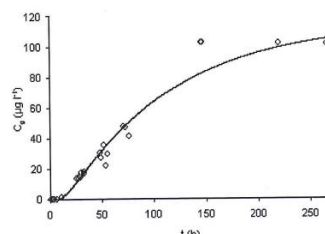
$$\left[ \frac{dC_{tot}}{dt} \right]_i = \frac{J_{i-1/2} - J_{i+1/2}}{\partial z} - \Phi(t)$$

$$J_{dif} = -D_{eff} \frac{\partial C_{tot}}{\partial z}$$

$$D_{eff} = \frac{D_p}{\varepsilon R_g}$$



$$R_g = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\varepsilon K_H} + \frac{\theta}{\varepsilon K_{II}}$$



- Selv i dette simple system volder inhomogeniteter og dynamiske effekter os problemer (= usikre nedbrydningsrater).

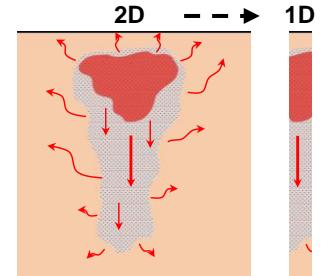
Figurer fra Kristensen, 2006 og Nørgaard, 2007.

- Og så banker virkeligheden på døren:
  - Jorden er vildt inhomogen, lagdelt og 3D.
  - Situationen er dynamisk (vejr og vind).
  - I UZ er der 3 stoffaser (adsorberet, opløst og gasformig) med dynamiske ligevægte.
  - Processerne er ikke-lineære, og har forskellige tidsskalaer (f.eks. diff. i gasfase ca. 1000 x vandfase).
  - Benzin/olie er sammensat af mange forskellige stoffer (42-175 navngivne i M.proj. 1220, 2008), med forskellige egenskaber.
  - Forskellige mikroorganismer nedbryder forskellige stoffer – med forskellige nedbrydningsrater.
  - Stofsammensætning og mikrobiel population ændrer sig i tid og sted.
- Det er svært at beskrive matematisk nøjagtigt – og umuligt at fastlægge de indgående parametre – så der bliver store usikkerheder i fittede nedbrydningsrater (invers modellering).



# Hvordan dokumenterer vi nedbrydningen?

- Kan vi så ikke bare forsimpler vores model/system?
  - F.eks. måle og modellere på et 1D udsnit af vores system:
- Kun hvis de forsimplinger vi laver, vil føre til konservative nedbrydningsrater – de skal jo bruges til en risikovurdering.
  - Og det modsatte er desværre tilfældet her.
  - En manglende matematisk beskrivelse af diffusion til siden (som vil forekomme i det system vi måler på), vil fejlagtigt medføre en modelmæssig tolkning af at stoffet er blevet nedbrudt, og medføre en for høj nedbrydningsrate.
- Så vi kan godt måle en rate i 3D og bruge den konservativt i en 1D-model, men ikke omvendt.
- I den mættede zone kan man lettere ”snyde” sit system 1D end i UZ, ved at opstille sine filtre på en centerlinje; diffusionen til siden negligeres.
- Men i UZ er diffusionen til siden betydende, ligesom lagdelinger typisk vil medføre stofspredning til siden (lagdeling på tværs af spredningsretning).



- Kan vi ikke låne andre tricks fra den mættede zone?
  - F.eks. bruge tracere (samme fysisk-kemiske egenskaber, bare ingen nedbrydning)?
- Idéen er sådan set god, men hvor det ”kun” er adsorption og opløselighed der er afgørende i det mættede system (igen kan diffusion ofte negligeres), så bliver både afdampning og diffusionshastighed afgørende i UZ.
- Så i praksis er det umuligt at finde egnede tracere (og der er jo mange forskellige kulbrinter).
- I labforsøg løses problemstillingen ved at lave sterile kontroller, men det er ret svært at bruge ude i virkeligheden.



- Jamen skal vi så ikke bare komme videre til de næste indlæg? Det her bliver vi jo ikke klogere på ... eller hvad? ...

- Der er gode nyheder:



- Nedbrydning af benzin- og oliestoffer foregår i vid udstrækning i jordens UZ.
- De mest mobile og risikopotente stoffer fjernes hurtigt.
- Nedbrydning går meget hurtigt under aerobe forhold (høj rate).
- Også under anaerobe forhold vil der være nedbrydning (lav rate).
- Benzin- og oliestoffer udgør sjældent en risiko i grundvand (erfaringer).
- I JAGG 2.0 kan vi inddrage nedbrydning i vores risikovurderinger for grundvand.
- Selv en lav nedbrydningsrate kan ofte eliminere risiko for grundvand.

- De dårlige nyheder:



- Benzin- og olieforureninger består af mange forskelligartede stoffer.
- Kildeområder forsvinder langsomt (eks. gamle OM-sager; benzin vs. gasolie).
- Den umættede zone er meget kompleks.
- Der findes ingen metoder hvormed vi kan måle nedbrydningsrater direkte.
- Det er forholdsvist let at påvise at der foregår nedbrydning lige nu, men hvordan kan vi sikre os at den bliver ved med at foregå (100 år)?



- Teknisk:

- Porevandsprøvetagning (slide 4) løftes til standard hyldevare-metode.
- Test og eksemplificering af hvor mange prøver i plan, dybder og tid der skal til for at vi er trygge ved risikovurderingen.
- *Det er noget vi arbejder på, men vi mangler samarbejdspartnere/penge.*

Komme videre med anbefalinger i Miljøprojekt nr. 1413, 2012:

- Udvikle og afprøve nedbrydningstests (M.proj. 1392, 2011).
- Teste analyseprogrammer med isotopfraktionering.
- Begynde at anvende Niveau 2 (slide 5): Kvalitativ dokumentation for nedbrydning og lav litteraturrete.
- Konkretisere vejledende strategier/måleprogrammer for dokumentation af nedbrydning i den umættede zone på den lange bane.



Litteraturgennemgang  
af strategier til  
dokumentation af  
nedbrydning af  
oliestoffer i den  
umættede zone

Miljøprojekt nr. 1413 2012



# Perspektiver – hvor skal vi hen?



- Administrativt:

- Hvor meget sikkerhed har vi behov for?
- Hvor meget sikkerhed har vi råd til?
- Det er som om nedbrydning, rent administrativt, er kommet i skammekrogen efter Radstedsagen (Miljøprojekt 752, 2003) – må den komme ud igen?



## Og så den flyvske til sidst:

- Vil jeg gerne på forsiden af Ekstrabladet med en eller anden del af mit faglige virke.
- Der er 2 ting jeg gerne lader andre forsvare:
  1. Indeklima og oliekulbrinter. Hvorfor skal vi bruge midler på at sikre at bidraget fra en jordforurening ligger under baggrundsniveauerne i alm. indeklima og ren udeluft?
  2. Oliekulbrinter og nedbrydning. Hvis olie næsten aldrig udgør en reel grundvandsrisiko fordi det bliver nedbrudt, hvorfor må vi så ikke bruge nedbrydning i vores risikovurderinger?



Tak for ordet 😊