

FORUDSÆTNINGER FOR NATURLIG NEDBRYDNING AF OLIESTOFFER I DEN UMÆTTEDE ZONE UNDER TYPISKE DANSKE FORHOLD

Ph.d. Andreas Houlberg Kristensen
Udviklingsleder, ph.d. Per Løll
DMR A/S

Chefkonsulent Mads G. Møller
Afdelingsleder Lars Mortensen
Rambøll Danmark A/S

Lektor emeritus Kaj Henriksen
Professor Per Møldrup
Sektion for Miljøteknologi, Aalborg Universitet

ATV JORD OG GRUNDVAND

Vintermøde om jord- og grundvandsforurening
Vingstedcentret

8. – 9. marts 2011

RESUMÉ

I opgraderingen af risikovurderingsværktøjet JAGG til version 2.0 vil det som noget nyt være muligt, at vurdere naturlig nedbrydning under nedsivning af oliestoffer til primært grundvand. Hvorvidt naturlig nedbrydning finder sted i betydeligt omfang afhænger af de aktuelle jordfysiske og geokemiske forhold. Særligt vigtigt er poreluftens indhold af ilt samt tilgængeligheden af næringssalte. Denne artikel beskriver typiske indhold af ilt, kvælstof og fosfor i dybe umættede aflejringer på danske lokaliteter. Artiklen er primært baseret på erfaringer fra et tre-årigt ErhvervsPhD-projekt på Aalborg Universitet.

BAGGRUND

Jordforurening med olieprodukter - f.eks. benzin, diesel og fyringsolie - er kendetegnet ved en naturlig massereduktion over tid som følge af biologiske nedbrydningsprocesser. Ét gram jord indeholder normalt mellem 10^5 og 10^{11} bakterier, hvoraf omkring 0,1 % kan anvende oliestoffer i deres metabolisme. Når jorden forurenes vil andelen af olienedbrydende bakterier øges til op mod 100 % af den samlede population - og i visse tilfælde kan nedbrydningen begrænse forureningens spredning til ganske få centimeter /1, 2/. Nedbrydningsraten er dog stærkt afhængig af de aktuelle jordfysiske og geokemiske forhold i jorden /2, 3/.

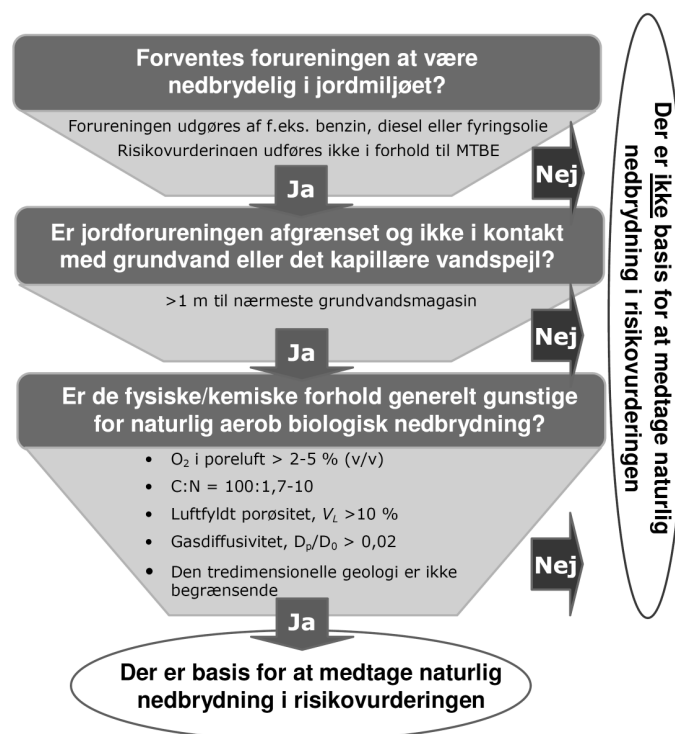
Traditionelt bliver naturlig nedbrydning ikke taget i betragtning i risikovurderinger af transport af forurening fra jordens umættede zone til bygningers indeklime eller underliggende grundvandsmagasiner. Risikoen for forurening af indeklime kan forholdsvist enkelt belyses ved udtagning af poreluftprøver lige under gulv. Derimod kan det være vanskeligt at vurdere den reelle risiko for nedsivning af gasformig eller opløst forurening fra et hot-spot til det underliggende grundvand; specielt da udvalget af metoder til repræsentativ prøvetagning af nedsivende porevand er meget begrænset.

Miljøstyrelsen iværksatte i 2006 en revidering af risikovurderingsværktøjet JAGG (Jord, Af-dampning, Gas, Grundvand), med det formål at udvikle en forbedret og mere brugervenlig version 2.0. I den forbindelse har NIRAS i samarbejde med DTU leveret et nyt koncept til beregning af stoftransport og nedbrydning igennem den umættede zone og til det førstkomende underliggende grundvandsmagasin /4/. For at udnytte det nye modelværktøj og inkludere biologisk nedbrydning i konkrete risikovurderinger, er det nødvendigt at kunne vurdere om lokalitetsspecifikke forhold tillader betydelig biologisk aktivitet samt estimere størrelsesordenen af de forventede nedbrydningsrater /4, 5/. Udkastet til JAGG 2.0 lægger op til følgende fremgangsmåde i tre niveauer:

- Niveau I: Der udføres en beregning af nedsivning til grundvandet uden at medtage nedbrydning. Beregningen forudsætter en geologisk model for lokaliteten.
- Niveau II: Der udføres en beregning af nedsivning til grundvandet ved brug af en konservativ nedbrydningsrate baseret på litteratordata. Dette gøres kun hvis: (a) forudsætningerne for nedbrydning vurderes, at være til stede; og (b) O_2 - og CO_2 -koncentrationer i poreluften indikerer, at aerob nedbrydning finder sted.
- Niveau III: Der fremskaffes lokalitetsspecifikke data til estimering af nedbrydningsrater i den umættede zone – f.eks. ved in-situ nedbrydningsforsøg. Desuden sandsynliggøres ved massebalancer på ilt, kvælstof (N) og fosfor (P), at raten kan opretholdes over en tidshorisont, der svarer til kildens forventede levetid. Endeligt skal den naturlige forureningsfjernelse dokumenteres ved monitoring.

Rambøll og Aalborg Universitet gennemførte fra 2007 til 2010 et ErhvervsPhD-projekt, der havde til formål at undersøge hvordan geologiske og fysiske forhold, og variabiliten af disse, påvirker den naturlige nedbrydning af benzinformuring i den umættede zone. Studiet bestod af en litteraturgennemgang samt en række laboratorie- og feltundersøgelser.

Projektets resultater er opsummeret i /2/ og /3/. Bl.a. blev der præsenteret et screeningsværktøj til indledende vurdering af potentialet for naturlig nedbrydning på olieforurenede lokaliteter (svarende til niveau IIa). Værktøjet, der er vist i fig. 1, er målrettet en anvendelse sammen med JAGG 2.0 i en situation med nedsivning af opløst eller gasformig forurening fra et hot-spot i den umættede zone til det førstkomende grundvandsmagasin. Af parametrene medtaget i fig. 1 vurderes især jordens indhold af ilt og næringssalte at være afgørende ved vurdering af potentialet for naturlig nedbrydning.



Figur 1. Beslutningsværktøj til screening for potentiel biologisk afskæring af forureningsudbredelse fra et hot-spot i den umættede zone til førstkomende grundvandsmagasin /3/. Luftfyldt porøsitet er forholdet mellem volumen af luftfyldte porer og jordens samlede volumen. Gasdiffusivitet (D_p/D_0) er forholdet mellem gasdiffusionskoefficienten i jord (D_p) og i fri luft (D_0). C:N er forholdet mellem jordens indhold af kulstof (C) og kvælstof (N). I olieforurenede jord vil indholdet af C være meget tæt på indholdet af oliestoffer, der generelt består af > 80 % C (på massebasis).

FORMÅL

På baggrund af erfaringer fra det omtalte ErhvervsPhD-studie beskriver denne artikel typiske indhold af ilt og næringssalte (kvælstof og fosfor) i den dybe umættede zone. Endvidere diskuteres hvilke faktorer, der oftest vil være begrænsende for biologisk afskæring af forureningsspredning på typiske danske lokaliteter.

PORELUFTENS INDHOLD AF ILT

Ilt er den absolut vigtigste forudsætning for naturlig nedbrydning af oliestoffer i umættet jord. Aerobe nedbrydningsprocesser forudsætter generelt omkring 1-2 mg O₂/liter porevand, svarende til omkring 2-5 % O₂ i poreluften /1, 3/. Anaerob nedbrydning af kulbrinter er blevet påvist i forurenede grundvand - eksempelvis ved denitrifikation eller sulfatreduktion af BTEX'er - men i den umættede zone betragtes ilt normalt som en forudsætning for effektiv biologisk afskæring af forureningsudbredelse. I tilfælde af transport over længere afstande (f.eks. 10-20 meter) vil anaerob nedbrydning dog formentlig kunne medføre en reduceret flux.

Typiske koncentrationer af ilt og kuldioxid

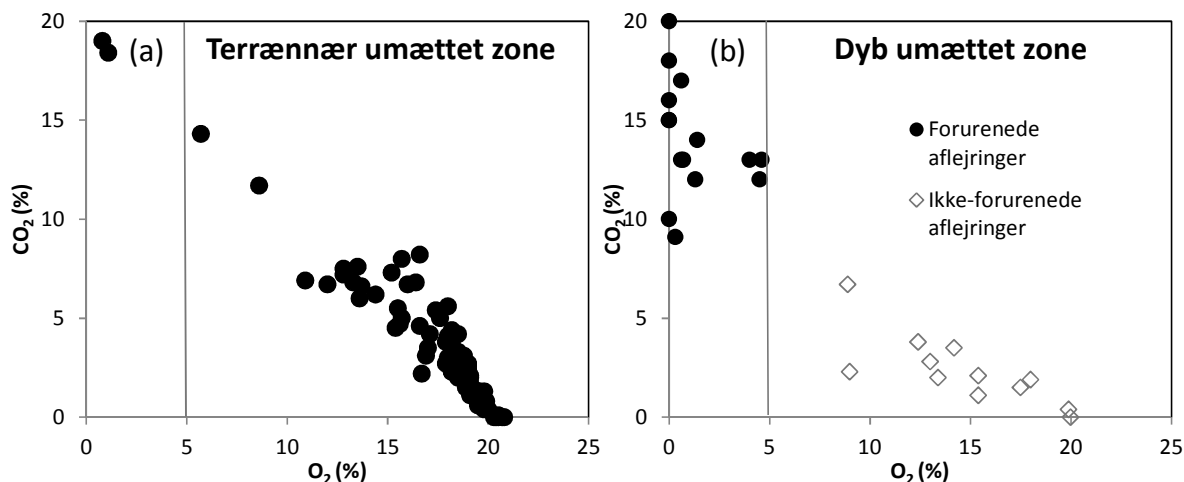
Sandede og homogene umættede aflejringer har typisk høje naturlige iltindhold. I en større feltundersøgelse foretaget af DTU på Flyvestation Værløse blev der målt koncentrationer af ilt og kuldioxid svarende til atmosfæreniveauer i en ca. 3,3 meter dyb og ikke-forurenede umættet zone bestående af smeltevandssand /6/.

Også i dybere sandaflejringer træffes erfaringsmæssigt høje iltindhold i ikke-forurenede jordzoner. I /7/ blev der eksempelvis påvist mere end 15 % O₂ i ca. 17 meters dybde i homogent smeltevandssand. Derimod viste erfaringerne fra det omtalte ErhvervsPhD-studie, at tilstedeværelse af lavpermeable lagdelinger kan forhindre vertikal transport af atmosfærisk ilt til jordforureningen /8/.

I forurenede jord vil naturlig omdannelse af oliestofferne til kuldioxid ved aerob respiration bewirke en tydelig lineær sammenhæng mellem poreluftens indhold af O₂ og CO₂, som illustreret i figur 2. Figur 2a viser resultatet af poreluftmålinger foretaget i terrænnære aflejringer (både forurenede og afskærende zoner) på 3 olieforurenede lokaliteter /9/. Kun en meget lille andel af målingerne (2 ud af 81) viser iltkoncentrationer lavere end 5 % O₂, hvilket er et resultat af den korte afstand til atmosfæren. I olieforurenede jord umiddelbart under bygninger træffes erfaringsmæssigt ligeledes aerobe forhold såfremt jorden er sandet eller gruset /9/.

I dybtliggende benzin-/olieforurenede jord er muligheden for atmosfærisk geniltning selvsagt ringere, end den er nær terrænoverfladen. Figur 2b viser poreluftmålinger foretaget mellem 5 og 15 meter under terræn på en benzinformurenede lokalitet. I dette datasæt er omkring halvdelen af de målte iltindhold (13 ud af 25) lavere end 5 % O₂, svarende til alle målinger foretaget i - eller indenfor én meter - fra jordforurenede aflejringer.

Forskellen mellem figur 2a og 2b illustrerer, hvordan jordforurening sandsynligvis vil medføre iltbegrænsende forhold når dybden eller geologien hæmmer tilførslen af atmosfærisk ilt (her begge dele), mens der meget ofte vil være overskud af ilt nær terræn. Dette betyder samtidigt, at risikoen for iltbegrænset nedbrydning generelt vil være større ved nedadrettet transport af gasformig eller opløst forurening mod grundvandet end ved gastransport mod overliggende bygninger. Dog vil iltkoncentrationen være lavest i områder med målbar jordforurening, mens tilgængeligheden af ilt typisk vil være højere i jord beliggende længere end 1-2 meter fra jordforurenede områder.



Figur 2. Målinger af ilt og kuldioxid foretaget i poreluftprøver fra (a) terrænnær umættet zone (0,5-1,7 meter under terræn) på tre olieforurenede lokaliteter /9/ og (b) dyb umættet zone (5-15 meter under terræn) på en større benzinforurenede lokalitet /8/.

INDHOLD AF NÆRINGSSALTE I DYBE AFLEJRINGER

Næringsfattige forhold i undergrunden kan begrænse væksten af bakterier og hæmme nedbrydningsprocesserne. Nedbrydning vil ganske vist finde sted uden mikrobiologisk vækst, men på lang sigt kan næringsfattige forhold udsulte jordens biomasse og forhindre effektiv nedbrydning /1/. Desuden viser erfaringer fra laboratoriet, at tilførsel af kvælstof (N) og fosfor (P) til jordprøver næsten altid stimulerer den observerede nedbrydning /10/.

Betydning af N- og P-indhold for kildereduktion vs. biologisk afskæring

Oftest benyttes en C:N:P på 100:10:1 (målt i masser) som en tommelfingerregel for det indhold af makronæringsstoffer, der vil tillade en langtidsholdbar naturlig nedbrydning i olieforurenede jord uden mangel på kvælstof eller fosfor /11/. Forholdet regnes traditionelt ud fra totalindhold af kulbrinter (C), kvælstof (N) og fosfor (P) og anvendes ved vurdering af mulig nedbrydning i forurenede kildeområder /2/.

Ovenstående tommelfingerregel har imidlertid vist sig i visse situationer at give et konservativt bud på det optimale indhold af næringssalte. For eksempel viser erfaringer med bioventilering fra 135 olieforurenede lokaliteter i det amerikanske flyvevåben, at nedbrydning kan finde sted på trods af teoretisk N- og P-begrænsning /12/. Derudover er der i undersøgelser med tilsætning af NPK-gødning til olieforurenede jord ved "land farming" foreslået en optimal C:N:P på 100:1,7:0,125 (målt i masser) /13/. Dette svarer til et forhold imellem N og P på 13-14.

Man skal være opmærksom på, at totalindhold af kvælstof og fosfor ikke nødvendigvis repræsenterer den mængde, der er umiddelbart tilgængelig for bakterierne. Derimod svarer totalkoncentrationer snarere til den pulje, der kan frigives til porevandet (og jordbakterierne) over en længere tidshorisont (mere end 10 år). Under naturlige og ikke-stimulerede forhold er det netop den tidshorisont, der vil være relevant ved vurdering af naturlig kildereduktion eller biologisk afskæring af forureningens spredning i den umættede zone. Derfor er totalindhold af N og P formentlig de mest relevante i forbindelse med nedsivningsberegninger i JAGG 2.0.

Ved vurdering af naturlig nedbrydning under stimulerede eller forcerede forhold (f.eks. bio-ventilering eller forceret udvaskning) kan det være hensigtsmæssigt i stedet, at anvende opløste næringsssaltkoncentrationer som et mål for den "tilgængelige" pulje, da man her arbejder med en kortere tidshorisont (typisk 3-5 år) /11/. Der findes ingen generelt anvendelig tommelfingerregel for forholdet mellem opløste og totalkoncentrationer af næringsssalte. De fleste studier i litteraturen anvender totalindhold frem for "tilgængelige" indhold, da sidstnævnte kan være vanskelige at definere.

Typiske koncentrationer af kvælstof og fosfor

I tabel 1 findes et sammendrag af totalindhold af kvælstof (N) og fosfor (P) målt i den dybe umættede zone (> 2 meters dybde) på en benzinformuren lokalitet i det førnævnte Erhvervs-PhD-studie /8/.

Generelt var N- og P-koncentrationerne 30-240 % højere i moræneler end i sand, hvilket er i overensstemmelse med et højere indhold af organisk stof i moræneler. I tabel 1 er $N_{tot}:P_{tot}$ betydeligt under 10, og generelt er totalindholdet af fosfor højere end totalindholdet af kvælstof. Det indikerer, at kvælstof i dette eksempel sandsynligvis er det begrænsende næringsstof for biologisk nedbrydning i den dybe umættede zone. Desuden var den opløselige fraktion af kvælstof en faktor 10-20 lavere end totalindholdet, mens den for fosfor var op mod en faktor 100 lavere end totalindholdet /8/. Målinger af N- og P-indhold (opløste og totalindhold) viste ingen tegn på reducerede koncentrationer i de forurenede aflejringer sammenlignet med ikke-forurenede områder.

	Antal	f_{oc} (-)		N_{tot} (mg N/kg TS)		P_{tot} (mg P/kg TS)		$N_{tot}:P_{tot}$ §	Potentiel nedbrydning # (mg C/kg TS)
		Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.		
SAND	17	0,0007	0,0006	10	4,7	279	37	0,036	100
MORÆNELER	45	0,0011	0,0012	20	10	363	88	0,055	200

§: $N_{tot}:P_{tot} < 10$ indikerer, at kvælstof vil være det begrænsende næringsstof.
 #: Potentiel N-begrænset nedbrydning af oliestoffer ved antagelse af et behov for kvælstof svarende til C:N = 10. Dvs. potentiel nedbrydning = $10 \times N_{tot}$

Tabel 1. Totalindhold af kvælstof og fosfor i dybtliggende umættede aflejringer målt i et befæstet byområde i Nyborg. Prøverne var kalkholdige (10-30 % $CaCO_3$). Prøveudtagning fra 2-15 m.u.t.

Under antagelse af, at 1 kg kvælstof muliggør nedbrydning af 10 kg kulbrinter (jf. C:N = 100:10 /11/), er der i tabel 2 beregnet potentielle nedbrydningsmængder på ca. 100-200 mg kulbrinter/kg TS. Da olieforureningen fandtes i koncentrationer op mod 5.000 mg/kg TS er det således tydeligt, at der er risiko for N-begrænsning på lang sigt i selve kildeområdet. Dette ses også ud fra en gennemsnitlig C:N:P i de forurenede aflejringer på omkring 100:1,6:31 /14/.

Ved nedsivning igennem en afskærende umættet zone skal volumen af den afskærende zone (på baggrund af ovenstående) således være i størrelsesordenen 25-50 gange større end volumen af den forurenede zone, som spredningen sker ud fra. Denne beregning er selvsagt meget afhængig af hvilken kritisk C:N der er gældende.

VARIATIONER AF GEOKEMISKE OG JORDFYSISKE PARAMETRE

Dansk geologi er typisk opbygget af lagdelinger beliggende parallelt med terrænoverfladen. Det medfører, at variationen af fysiske og kemiske faktorer i jorden generelt er 2-5 gange større i vertikal retning end i horisontal retning /15/. På danske lokaliteter vil geologisk variabilitet meget ofte have en altdominerende betydning for transport af forurening, ilt og nærings-salte på lokalitetsskala.

Geologiske modeller udarbejdes typisk ud fra en visuel bedømmelse af jordprøver udtaget fra traditionelle miljøtekniske borer med boresnegl. Dette er i de fleste sammenhænge en fornuftig og økonomisk rentabel fremgangsmåde. Imidlertid kan det i særligt heterogen geologi være hensigtsmæssigt, at supplere de traditionelle borer med én eller flere kerneboringer (f.eks. GeoProbe® eller SonicSampDrill®). Sådanne boreteknikker giver en forbedret prøve kvalitet og øger chancen for at identificere selv centimeter-tynde lagdelinger, der kan have stor betydning for risikovurderingen /16/.

KONKLUSIONER

- Oliestoffer i jordens umættede zone vil generelt blive nedbrudt af naturligt forekommende jordbakterier. På langt de fleste lokaliteter vil mangel på ilt eller nærings-salte ikke forhindre målbar naturlig nedbrydning i at finde sted – både som kildereduktion og biologisk afskæring.
- Lavpermeable aflejringer kan reducere tilførslen af atmosfærisk ilt til forurenede aflejringer. Derudover kan nedbrydningsprocesser i dybe aflejringer skabe delvist anaerobe forhold og dermed hæmme den fremtidige nedbrydning.
- I den dybe umættede zone er jordens indhold af fosfor generelt større end indholdet af kvælstof. Det vurderes derfor, at risikoen for N-begrænsning på forurenede lokaliteter er langt større end risikoen for P-begrænsning.
- Med hensyn til naturlig biologisk afskæring er totalindhold af N og P sandsynligvis repræsentative for den pulje af nærings-salte, der over en længere tidshorison kan blive forbrugt ved nedbrydning. Der er dog mangel på viden om den kritiske C:N – dvs. hvornår jordbakteriernes aktivitet på forurenede lokaliteter i praksis vil blive hæmmet af kvælstofmangel samt hvor hurtigt kvælstofpuljen i forurenede jord reduceres.
- Datagrundlaget fra en forurenede lokalitet skal vurderes i forhold til den tredimensionelle geologi. Eksempelvis kan permeable linser af sand eller grus være styrende for fordelingen af ilt og gasformig forurening. Desuden er puljen af tilgængeligt kvælstof også styret af de geologiske forhold. Ved risikovurderinger bør man derfor altid tage jordens lagdeling og heterogenitet i betragtning.

REFERENCER

- /1/ Microbial degradation of petroleum hydrocarbons : an environmental perspective. Atlas. R.M. Microbiological reviews. 45(1):180-209, 1981.
- /2/ Controlling factors for natural attenuation of petroleum vapors in a layered subsurface. Kristensen, A. Ph.d.-afhandling fra Aalborg Universitet, 2010. Er tilgængelig på: <http://vbn.aau.dk/da/persons/andreas-houlberg-kristensen%286daf9797-2593-4f24-a884-a81e2b8341a9%29.html>
- /3/ Nedbrydning af oliestoffer i den umættede zone. Kristensen, A.H., Loll, P., Henriksen, K., Mortensen, L., og Møldrup, P. Vand & Jord, nr. 1, 2011.
- /4/ Unsaturated zone leaching models for assessing risk to groundwater of contaminated sites. Troldborg, M., Binning, P.J., Nielsen, S., Kjeldsen, P. og Christensen, A.G. Journal of contaminated hydrology. 105:28-37, 2009.
- /5/ Hvad med nedbrydning i JAGG 2.0? Loll, P., Muchitsch, N. og Christensen, A.G. ATV-møde: JAGG med "face lift" og større motor. Schæfergården, Gentofte. 16. juni 2010.
- /6/ Microbial community response to petroleum hydrocarbon contamination in the unsaturated zone at the experimental field site Vaerlose, Denmark. Kaufmann, K., Christophersen, M., Buttler, A., Harms, H., and Höhener, P. Fems Microbiology Ecology 48, 387-399, 2004.
- /7/ Umættet zone – eksempler. Hvad gør man når JAGG ikke slår til? Christensen, A. G. Schæfergården, Gentofte. 26. april 2006.
- /8/ Soil physical constraints on intrinsic biodegradation of petroleum vapors in a layered subsurface. Kristensen, A.H., Henriksen, K., Mortensen, L., Scow, K.M. og Moldrup, P. Vadose Zone Journal 9:137-147, 2010.
- /9/ Rambøll. Upublicerede data fra 2000-2002. Møller, M.G., 2010.
- /10/ BioGel til rensning af olieforurenet jord. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt Nr. 1060, 2006.
- /11/ Oprensning af olie- og benzinforureninger – status for naturlig nedbrydning og biologiske afværgeteknikker med fokus på olie- og benzinforureninger. Loll, P. ATV-møde: Afværgeteknologier – state of the art. Schæfergården, Gentofte. 22. oktober 2008.
- /12/ Cost-Effective Remediation and Closure of Petroleum-Contaminated Sites. Downey, D.C., Hinchee, R.E., og Miller, R.N., Battelle Press, Columbus, Ohio. ISBN 1-57477-071-3, 1999.
- /13/ Leaching aspects of oil sludge biodegradation in soil. Dibble, J.T. og Bartha, R., Soil Science 127, 365-370, 1979.
- /14/ Naturlig nedbrydning i en lagdelt umættet zone. Kristensen, A.H., Mortensen, L., Høj, A.R., Henriksen, K. og Møldrup, P. Vintermøde om jord- og grundvandsforurening, ATV-Jord og Grundvand, Vingsted, 10-11. marts 2009.
- /15/ Variability of soil potential for biodegradation of petroleum hydrocarbons in a heterogeneous subsurface. Kristensen, A.H., Poulsen, T.G., Mortensen, L. og Moldrup, P. 2010. Journal of Hazardous Materials 179:573-580, 2010.
- /16/ Undersøgelse ved brug af kerneboringer. Kristensen, A.H., Mortensen, L., Høj, A.R. og Moldrup, P. Vand & Jord. 15, 84-88, 2008.