

Hydrolyse ved Høfde 42

Danmarks mest berøgtede giftdepot er forurenet med over 100 stoffer, herunder organofosforene. En spændende oprensingsløsning baseret på hydrolysereaktioner tegner nu positivt. Kemisk set skal man holde tungen lige i munden

Af kemiingeniør Loren Ramsay, ALECTIA

Siden Cheminova med statens tilladelse begyndte at deponere de første affaldsprodukter i 1953, har sandlagene under stranden på Harboøre Tange gemt på en imponerende blanding af pesticider, opløsningsmidler, kviksølv og meget andet. Mest kendt blandt forureningskomponenterne er parathion – også kaldet bladán. Stoffet er et insektmiddel, forbudt i EU, der virker ved at inhibere enzymet acetylcholinesterase, dvs. stoffet er en nervergift. Det er vurderet, at der ligger 170 tons parathion i jorden ved Høfde 2.



Figur 1. I 2006 blev et areal på 20.000 m² indkapslet med en stålspuns til 14 meters dybde for at forhindre udsivning til havet. Depotet blev tildækket af en topmembran af plast for at forhindre nedsivning af regnvand.

Feltforsøg i pilotskala

De første feltforsøg med en ny oprensingsløsning er netop afsluttet. Her blev 30 m³ fortyndet natronlud (NaOH) infiltreret via en boring, hvorved pH i grundvandet steg til ca. 12. Grund-



Figur 2. Grundvandsprøver, der viser hydrolyseprodukternes flotte farver, kun få timer efter infiltration af natronlud i et feltforsøg.

vandet blev monitoreret over de næste tre måneder for at følge udviklingen i pH og dannelse af parathions hydrolyseprodukter. Resultaterne var så positive, at en oprensingsløsning bestående af *in situ* basisk hydrolyse efterfulgt af *in situ* biologisk nedbrydning nu er planlagt. Men forståelse af hvad der egentlig sker ren kemisk i depotet ved anvendelse af disse metoder er enhver kemikers drøm – eller hovedpine – afhængig af hvordan man ser på det.

Stofegenskaber

Når en ny oprensingsløsning til en jord- og grundvandsforurening skal designes, skal de forurenende stoffers egenskaber tages i betragtning. Ved at vælge en løsning, der udnytter de muligheder som stoffernes særlige egenskaber giver, opnås større chancer for succes.

Udvalgte egenskaber for nogle af de vigtigste forureningskomponenter ved Høfde 42 vises i tabellen.

Som eksempel kan man kigge på tetrachlorethylen. Stoffet findes kun i små mængder ved Høfde 42, men er velkendt i sammenhæng med grundvandsforurening. Stoffet kan stripes ud af grundvandet ved "air sparging", da forholdet mellem

Stof	Fork.	CAS nr.	Opløselighed mg/l	log K _{ow}	damptryk Pa	nedbrydning
parathion	EP3	56-38-2	11	3,8	0,09	aerob
methylparathion	MP3	298-00-0	55	3,0	0,0004	aerob
malathion	FYF	121-75-5	145	2,7	0,005	aerob
sulfotep	TEDP	3689-24-5	10	4,0	0,01	usikker
p-nitrofenol	PNF	100-02-7	10000	1,9	0,003	aerob
O,O-diethylthiofosforsyre	EP2	5871-17-0	6000	2,1	0,04	usikker
tetrachlorethylen	PCE	127-18-4	150	3,4	2500	anaerob

Tabel 1. Egenskaber for udvalgte forureningskomponenter. Oplysningerne stammer fra diverse kilder, herunder [3].

damtryk og vandopløselighed er højt (se tabellen). De øvrige stoffer ved Høfde 42 kan på ingen måde stripes, da de har et lavt damtryk.

Tabellen viser også, at der er stor forskel i stoffernes oktanol/vand-forhold (vist i tabellen som den logaritmiske størrelse $\log K_{ow}$). Insektmidlerne har et højt $\log K_{ow}$ på omkring 3-4, mens hydrolyseprodukterne PNF og EP2 ligger en faktor 10-100 lavere, dvs. omkring 2. Det betyder, at insektmidlerne binder stærkt til jorden, mens hydrolyseprodukterne opløses i vandet og evt. kan fjernes ved afvægemetoden "pump-and-treat".

Det ses af tabellen, at insektmidlerne er bionedbrydelige. Men desværre er koncentrationerne så høje, at de er toksiske over for mikroorganismer (en del parathion forekommer som en ren separat fase). Desuden kan selve nedbrydningen af parathion medføre så stort et fald i pH, at bakterierne går i stå, kvalt i deres egen succes. Derfor kan anvendelse af *in situ* nedbrydning først blive aktuel, hvis koncentrationen nedbringes væsentligt ved anvendelse af en anden oprensningstype.

Konklusionen af denne gennemgang af stoffernes egenskaber er, at insektmidlerne ikke umiddelbart kan stripes, fjernes ved oppumpning eller nedbrydes. Til gengæld ved vi, at organofosforestre kan hydrolyseres af stærk base og at hydrolyseprodukterne kan oppumpes.

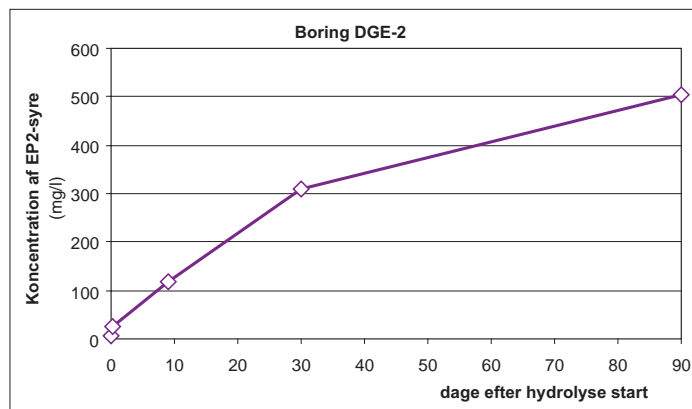
Det bemærkes, at tilstanden af kviksølv i depotet ikke kendes. Kviksølv kan teoretisk forekomme som det letopløselige chlorid, det tungtopløselige sulfid, som organisk kviksølv med to covalente bindinger eller som metallisk nul-valent kviksølv. Som ved mange systemer i naturen kan der her være tale om en blanding af former.

Løsning

Den valgte løsning består som nævnt af to trin; *in situ* basisk hydrolyse efterfulgt af *in situ* biologisk nedbrydning. Det bemærkes, at *in situ* basisk hydrolyse i et grundvandsmagasin ikke tidligere er blevet anvendt.

Det første trin er en meget aggressiv metode, hvor reaktionen sker straks, så snart der er kontakt mellem lud og forurening. Da det forurenede område er indkapslet med en tæt spuns, er det muligt at fjerne alt grundvand, hvorefter depotet fyldes med fortyndet natronlud. Hermed skal luden ikke opblandes med grundvandet, men blot strømme ind i de luftfyldte porer. Dette giver bedre muligheder for kontakt mellem lud og forureningen.

Parathion spaltes i to velkendte hydrolyseprodukter, O,O-diethylthiofosforsyre (EP2-syre) og paranitrofenol (PNF). Disse stoffer er ikke nær så giftige som parathion. Reaktionen sker nede i jorden uden risiko for eksponering af mennesker. Hydrolyseprodukterne er forholdsvis vandopløselige og kan dermed fjernes fra depotet, ved at det indspunsede område atter tømmes. Hele processen planlægges gentaget flere gange. ▶



Figur 3. Dannelse af parathions hydrolyseprodukt EP2-syre i grundvandet i forbindelse med et feltforsøg.

Solutions in Milling & Sieving

- Hurtig og effektiv kryogen formaling ved $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Ideel til plastik, temperaturfølsomme materialer og prøver med flygtige bestanddele

SKANLAB

Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.skanlab.com

CryoMill

NYHED

Pipettecenteret

Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.

Pipettecenteret
 Skovkanten 41 · 4700 Næstved
 Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
 Email: nielslindgaard@stofanet.dk
 www.pipettecenteret.dk

TITRALAB 585

Effektiv bestemmelse af vandindhold

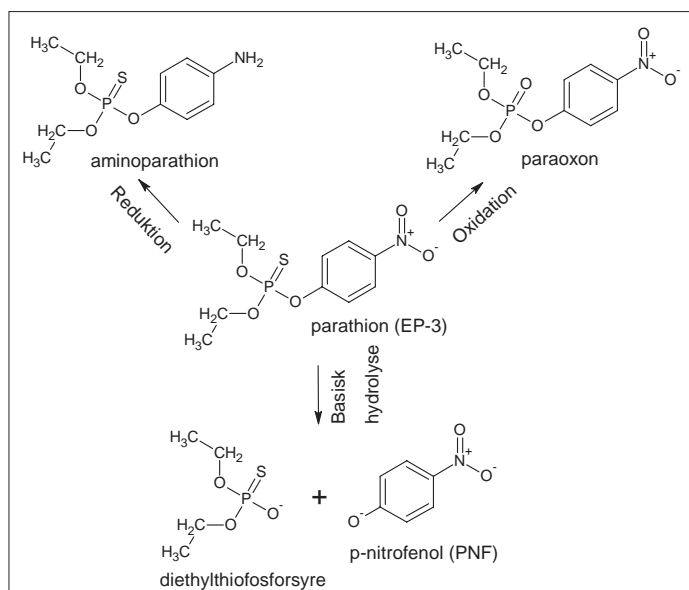
- Optimal titrering med Karl Fischer
- Hurtige og præcise resultater – til både faste og flydende stoffer
- Omfattende datalagring af metoder og resultater

Særligt design, der forhindrer interferens fra atmosfærisk fugt og forenkler tilsætning af prøve.

Radiometer analytical
A Hach Company Brand

Kontakt os: HACH LANGE ApS
 Tlf.: 36 77 29 11
 E-mail: info@hach-lange.dk

UNITED FOR WATER QUALITY



Parathions reaktioner ved basisk hydrolyse, oxidation og reduktion.

Efter endt hydrolyse afløses den aggressive hydrolyse af en driftsbillig efterpolering med biologisk nedbrydning. Inden nedbrydning kan finde sted, skal depotet neutraliseres. Da den mest effektive bionedbrydning af organofosforpesticider og hydrolyseprodukter sker under aerobe forhold, skal depotet tømmes for vand og sandets porerum ventileres for at tilføre ilt. Da den høje pH-værdi i depotet under hydrolyse dræber hovedparten af de eksisterende bakterier, planlægges det at tilsætte et konsortium af forskellige mikroorganismer fundet ved depotet og opdyrket i laboratoriet.

Længe efter den officielle afværgeforanstaltning er afsluttet, vil nedbrydning fortsat kunne virke mod forureningsrester.

Uorganisk kemi

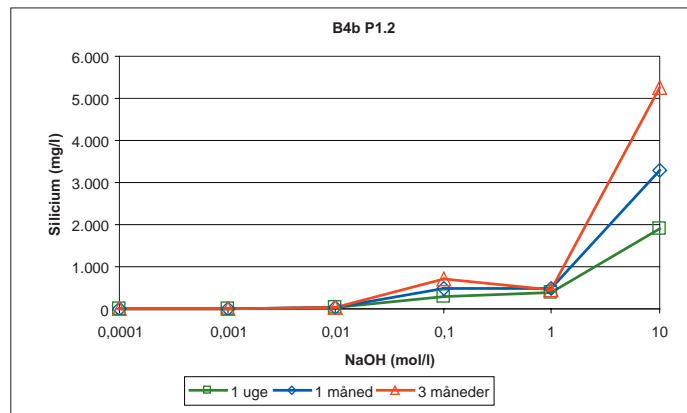
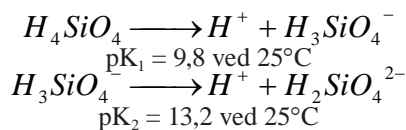
Ved den valgte løsning skal uorganiske reaktioner også vurderes, da der kun findes få erfaringer med grundvandsmagasiner med pH 12. Derfor blev der udført en række laborieforsøg med uforurennet sediment fra Høfde 44.

Resultaterne viste, at det naturlige sediments bufferkapacitet er begrænset. Dette er heldigt, da en stor bufferkapacitet vil medføre, at der skal anvendes mere natronlud for at hæve pH tilstrækkeligt, hvorfor prisen for afværgeforanstaltningen vil øges. Ludbehovet for at hæve pH i uforurennet, sandet sediment til ca. 12 var i størrelsesorden 0,3 kg NaOH pr. ton sediment. Hertil kommer et ludbehov på 0,7 kg NaOH pr. ton sediment til neutralisering af de dannede hydrolyseprodukter (forudsat at der opnås 100% hydrolyse af forurening i depotet). Det største bidrag til bufferkapaciteten blev fundet ved titrering af forurenede jordprøver. Her fandtes uventet et ludbehov på ca. 3,2 kg NaOH pr. ton sediment ud over ludbehovet til uforurennet sediment og neutralisering af hydrolyseprodukter. Årsagen til denne væsentlig bufferkapacitet er ikke undersøgt, men kan skyldes tilstedeværelse af organisk stof i form af det slam, der blev deponeret ved Høfde 42. Dette organiske stof kan have en buffervirkning fra syregrupper (f.eks. små organiske syrer, MCPA, phenoler og cresoler, triestre).

En potentiel effekt af høj pH i et grundvandsmagasin er opløsning af naturligt forekommende metaller og halvmetaller. Sedimentet viste sig hovedsageligt at bestå af kvarts med et meget lavt indhold af lerminerale. Laborieforsøg, hvor uforurennet sediment fra Høfde 44 blev blandet med forskellige ludkoncentrationer, viste, at silicium – og til dels aluminium – blev opløst, specielt ved høje pH-værdier. Det formodes, at der er tale om opløsning af amorf silicium frem for kvarts.

Den opløste form af silicium betegnes ofte som ortokiselsyre,

H_4SiO_4 . Denne syre kan fraspalte flere protoner og har dermed flere pKs-værdier (data fra PHREEQC databasen).



Figur 4. Opløsning af silicium i uforurennet sediment ved forskellige ludstyrker.

Opløsning af silicium medfører et uønsket merforbrug af lud samt udfældning af en større slammængde ved neutralisering af det oppumpede vand. Herudover medfører opløsning af silicium risiko for dannelse af silikagel i selve depotet. Silikagel er en underlig størrelse, hvor vand "størkner", og hvor siliciumkoncentrationen i gelen er den samme som i den omkringliggende opløsning (i modsætning til en udfældning, hvor silicium opkoncentreres). Dannelse af silikagel sker ved polymerisering til kolloidpartikler, vækst af disse partikler og binding af partiklerne sammen i et tredimensionelt netværk via kæder af Si-O-Si-bindinger [1]. Dannes der silikagel, vil der være risiko for tilstopning af boringsfiltre og af grundvandsmagasinet porerum samt en vanskelig afvanding af slam i forbindelse med vandbehandling. Resultater af laborieforsøgene viste, at risikoen stiger kraftigt, hvis pH overstiger 13.

Mange vil huske fund af kviksølv i muslinger i Vesterhavet ved Høfde 42 først i 1980'erne. Som følge af en storstilet oprensning i 1981, hvor 1.200 tons forurennet sand og slam blev bortgravet, er udsivning af kviksølv til havet siden faldet dramatisk. Det har resulteret i, at indholdet af kviksølv i muslinger ved Høfde 42 igen ligger omkring den naturlige baggrundsværdi. Men som en lille krølle på den skitserede løsning viser feltforsøg, at behandling af depotet med lud mobiliserer en del af resterne af kviksølvforureningen. Det muliggør naturligvis en bedre oprensning af kviksølv, som ellers er vanskelig at fjerne (en graveløsning, der vil fjerne kviksølvresterne er vurderet til at koste 152-709 mio. kr. [2]). Samtidig medfører mobiliseringen af disse rester en udfordring i forbindelse med behandling af det oppumpede vand, for at sikre at kviksølv ikke udledes til miljøet.

E-mail-adresse

Loren Ramsay: lmra@alectia.com

Referencer

- Iler, R., 1979. The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. John Wiley & Sons, New York. 866 pages.
- Kiilerich, O. 2007. Technology screening process for remediation of a pesticide-contaminated site. ATV møde om mega sites, Schæffergården, 25. april 2007.
- Roberts, T. & D. Hutson. Metabolic Pathways of Agrochemicals. Part Two – Insecticides and Fungicides.