

Nedbrydning af farmaceutiske stoffer i forureningsfanen fra Grindstedværket – Værktøjer og Vurdering

ATV Vintermøde 2022

Helene Draborg^{1,2}, Poul L. Bjerg², Cecilie B. Ottosen², Mette M. Broholm²

¹WSP Danmark og ²DTU Miljø

Præsentationen er baseret på kandidatspeciale udarbejdet i 2021 på DTU Miljø

Grindsted

Omfattende grundvandsforurening med chlorerede ethener, BTEXs (oliestoffer) og farmaceutiske stoffer.

Forureningskilder: Det tidligere Grindstedværkets fabriksgrund

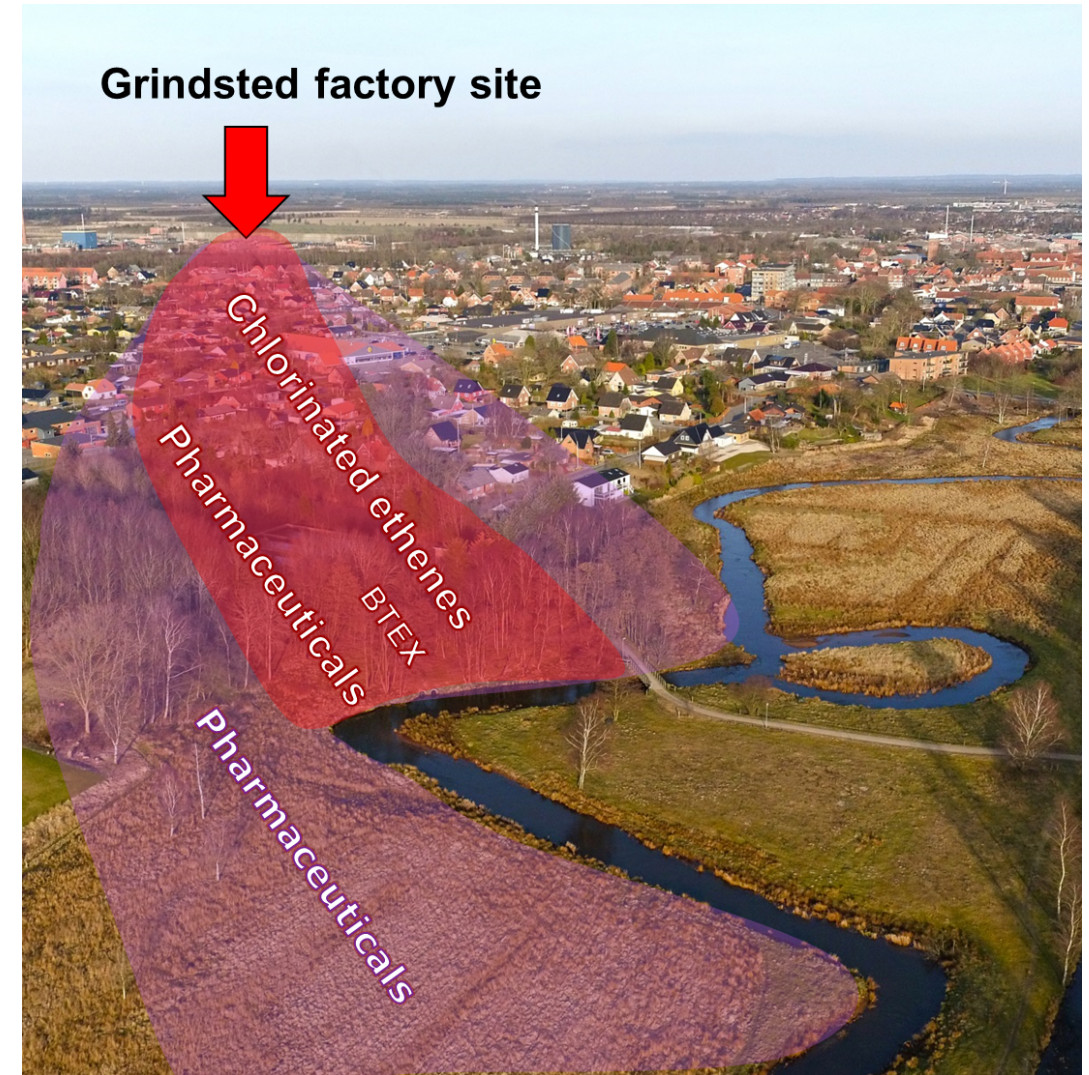
Produktion af farmaceutiske stoffer (1924-2013)

Påvirkning af Grindsted Å

Behov for effektive strategier for oprensning og beskyttelse for at sikre vandmiljøet.

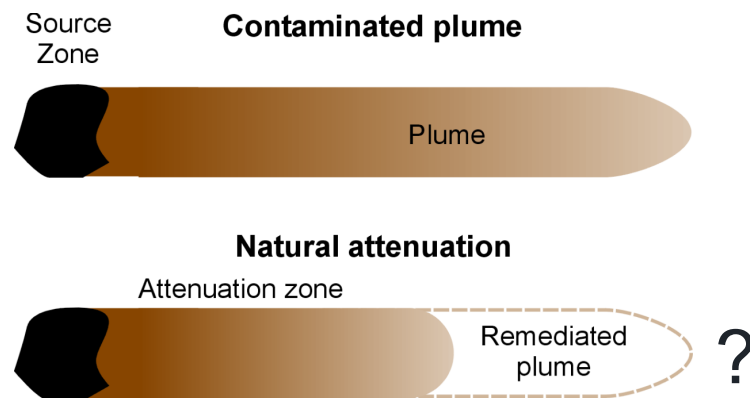


Sammensætningen i farmaceutiske stoffer i forureningsfanen har ændret sig fra slut 1980'erne til nu. **Nedbrydning?**



Motivation

- Muligheden for oprensningsstrategier baseret på naturlig nedbrydning
⇒ Essentielt at kunne vurdere forekomsten og omfanget af nedbrydningen
- Viden om mikrobiel nedbrydning af farmaceutiske stoffer er meget begrænset
- Mangel på værktøjer til at vurdere nedbrydningen af farmaceutiske stoffer



Formål

Bidrage til et større forskningsprojekt mellem DTU Miljø og Region Syddanmark



Nedbrydning af farmaceutiske stoffer, herunder monitorings- og dokumentationsmetoder

Delmål:

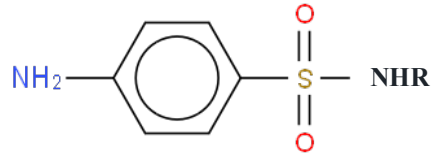
- Undersøge potentialet for nedbrydning af farmaceutiske stoffer
- Identificere, udvikle og vurdere værktøjer til in-situ vurdering af nedbrydning af farmaceutiske stoffer
- Afprøve udvalgte værktøjer i felten
- Vurdere muligheden for oprensningsstrategier baseret på naturlig nedbrydning

Dominerende farmaceutiske stoffer i fanen

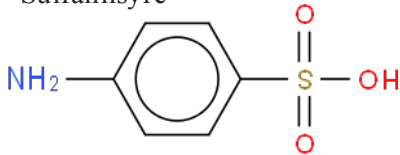
Primært 20 forskellige farmaceutiske stoffer i fanen fra fabriksgrunden:

Sulfonamider:

Generel struktur:

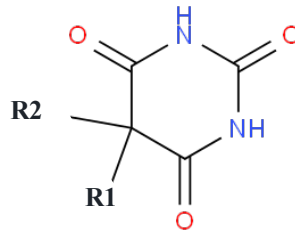


Sulfanilsyre



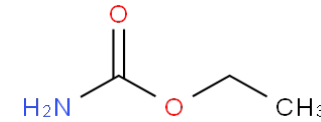
Barbiturater:

Generel struktur:

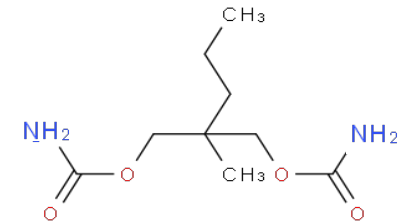


Andre:

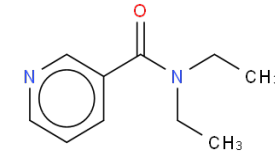
Ethyl urethan



Meprobamat



N-N-diethylnicotinamid



Processer:

• Sorption • Fordampning • Fortynding/dispersion • Nedbrydning

Nedbrydning af farmaceutiske stoffer

Sulfonamider:

- Biologisk nedbrydning både med og uden ilt.
- Flere bakterielle nedbrydere
- Adskillige kendte nedbrydningsprodukter, nogle stofspecifikke

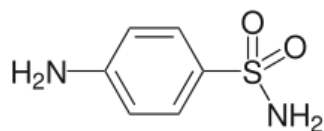
Barbiturater:

- Modstridende information omkring biologisk nedbrydelighed
- En kendt bakteriel nedbryder
- Få kendte nedbrydningsprodukter

Andre:

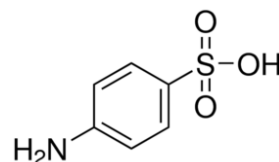
- Ethyl urethan og meprobamat kan være biologisk nedbrydelige
- Ingen kendte bakterielle nedbrydere og kun få kendte nedbrydningsprodukter

Sulfanilamid:



Reduktiv metabolit

Sulfanilsyre:



Oxidativ metabolit

Generelt: Viden om nedbrydning af farmaceutiske stoffer er fortsat begrænset

Identifikation og udvikling af værktøjer

Værktøjer til in-situ vurdering af nedbrydning *Hydrokemiske metoder*

- **Tracer (stoffer allerede tilstede)**
- **Analyse for nedbrydningsprodukter**
- Geokemiske forhold inkl. redoxforhold
- **Stofspecifik isotop analyse (CSIA)**

Mikrobielle og molekylære metoder

- **Specifikke nedbrydere og funktionelle gener**

Understøttende felt- og laboratorieforsøg

- Laboratorie mikrokosmos
- In-situ mikrokosmos
- Injektion af tracer
- Enantiomere forhold

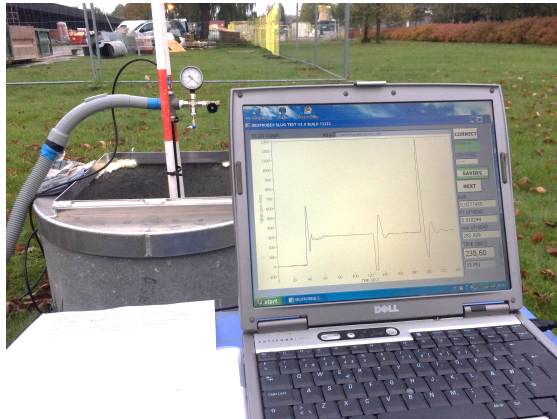


	Argumenter for	Argumenter imod
Tracer (stoffer allerede tilstede)	• Flere egnede tracere	• Områder af fanen med kun få målinger
Analyse for nedbrydningsprodukter	• Kendte metabolitter	• Begrænset viden for nedbrydning af stofferne
Karakterisering af mikrobielle nedbrydere	• Kendte nedbrydere	• På slægtsniveau • Ikke anvendeligt som bevis på nedbrydning

Metoder og analyser

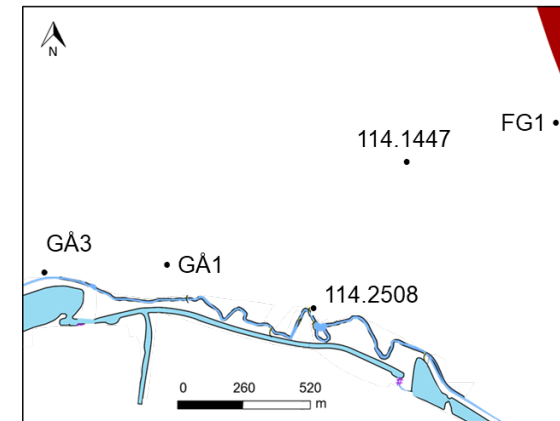
Traditionelle værktøjer

- Strømningsforhold
 - Vertikal gradient (horisontale og vertikale)
 - Hydraulisk konduktivitet (horisontal)
- Faneudbredelse
- Kemiske analyser



In-situ værktøjer til vurdering af nedbrydning

- Analyse for tre nedbrydningsprodukter
- Tracere: bromid og benzen
- Karakterisering af mikrobielle nedbrydere med next generation sequencing (NGS)



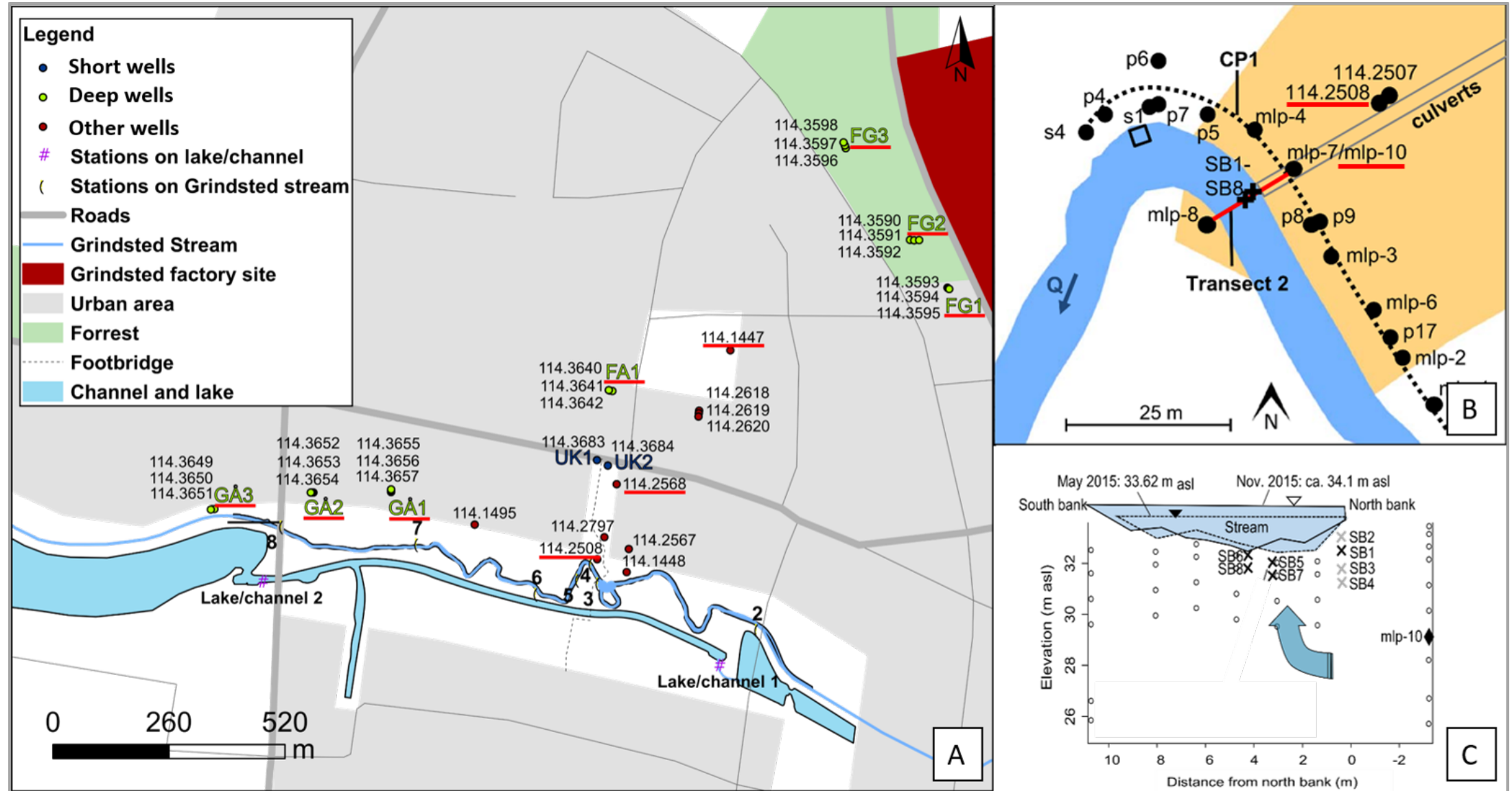
Statistiske værktøjer

- Korrelationsmatricer

Inkluderede datapunkter

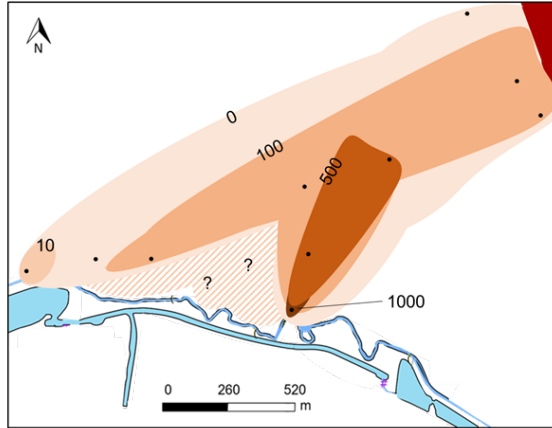
Fokus:

- Data fra september 2015 til februar 2020
- Primært de nyere dybere boringer
- Målinger fra åbunden og åvand

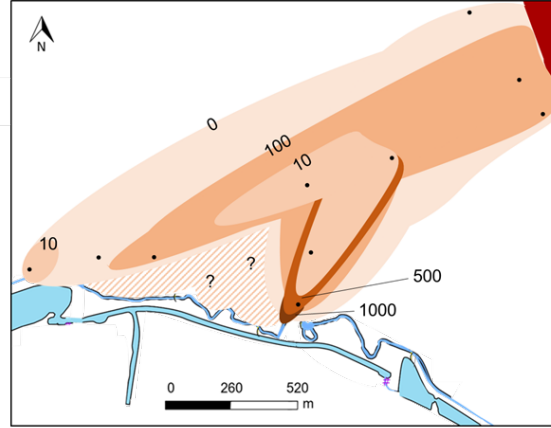


Konceptuelle modeller af faneudbredelsen

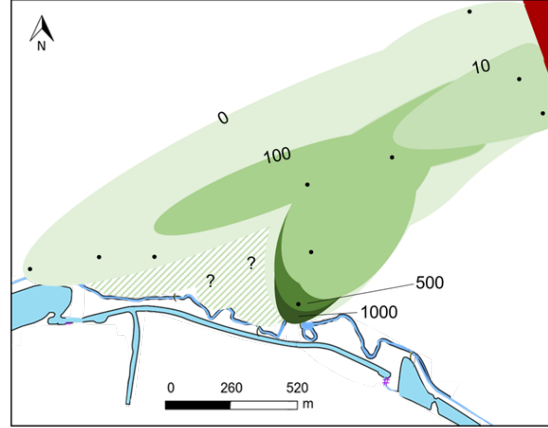
(A) Total sulfonamides*



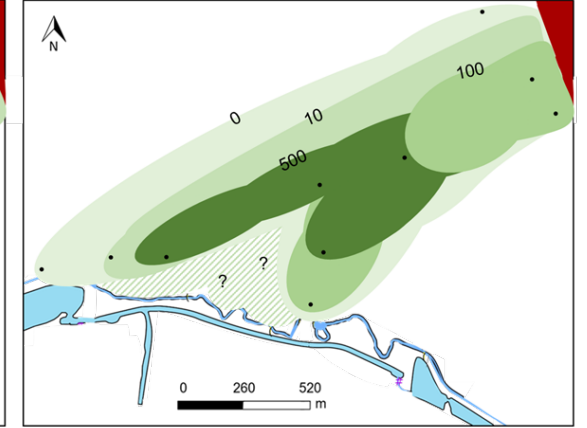
(B) Total sulfonamides excluding sulfanilamide*



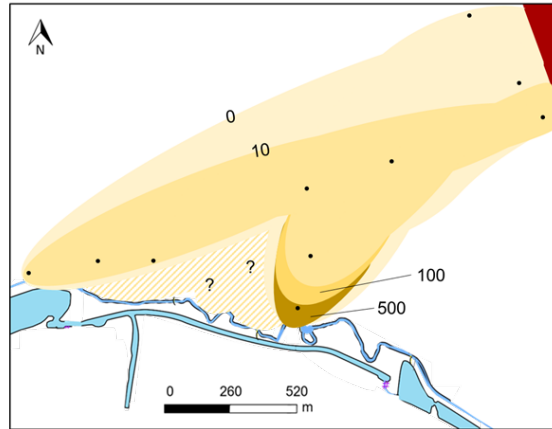
(C) Sulfanilamide - Previous data*



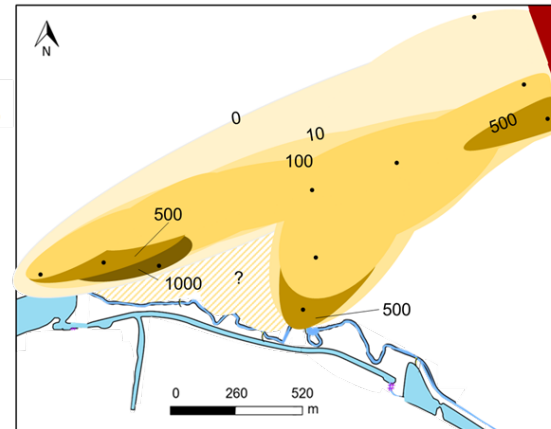
(D) Sulfanilamide - data from November 2020



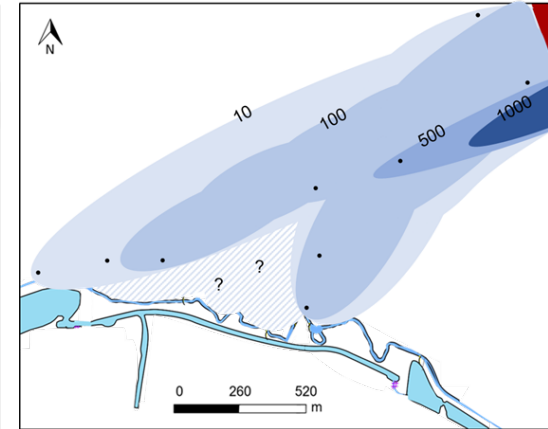
(E) Sulfanilic acid - Previous data*



(F) Sulfanilic acid - data from November 2020



(G) Total barbiturates*



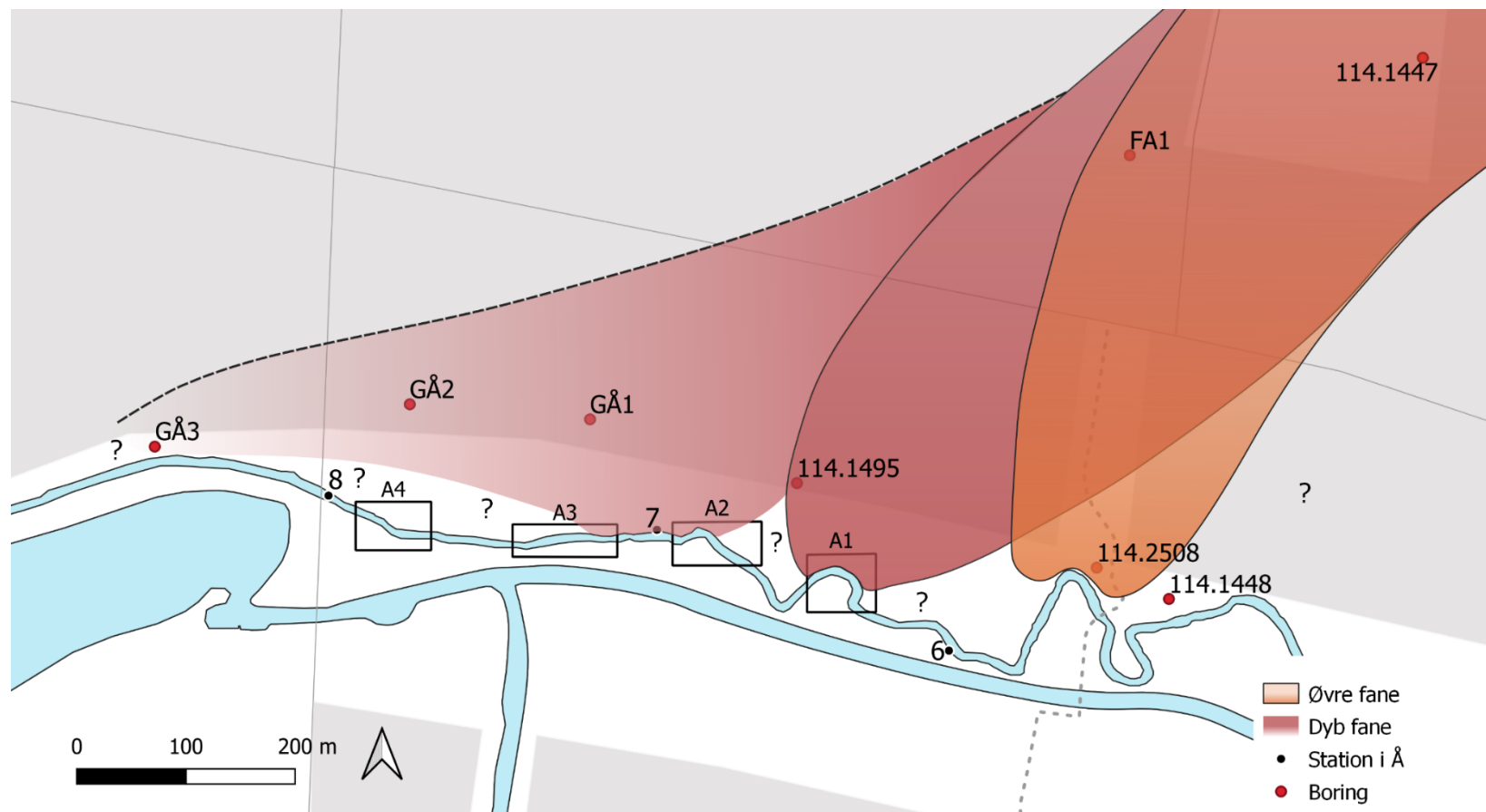
Legend

- Wells
- Grindsted factory site
- Grindsted stream
- Channel and lake
- Concentrations in µg/L

*Data fra september 2015 til februar 2020.

Faneudbredelse – Yderligere resultater

- Undersøgelse i marts 2021 af grundvandsudsivning med farmaceutiske stoffer over en længere strækning af åen

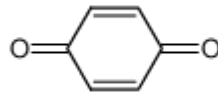


Reference: Andreasen, C. S. & Lade, C. M. L. (2021). *Vurdering af grundvandsstrømninger og transport af farmaceutiske stoffer til Grindsted Å*. Bachelorprojekt, DTU Miljø

Nedbrydningsprodukter

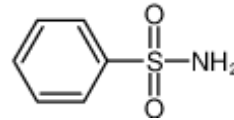
Arbejdsteori: Forekomst af nedbrydningsprodukter er en indikation på nedbrydning af moderstoffer.

Resultat: p-Benzoquinon

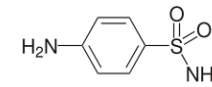


Moderstof: Flere

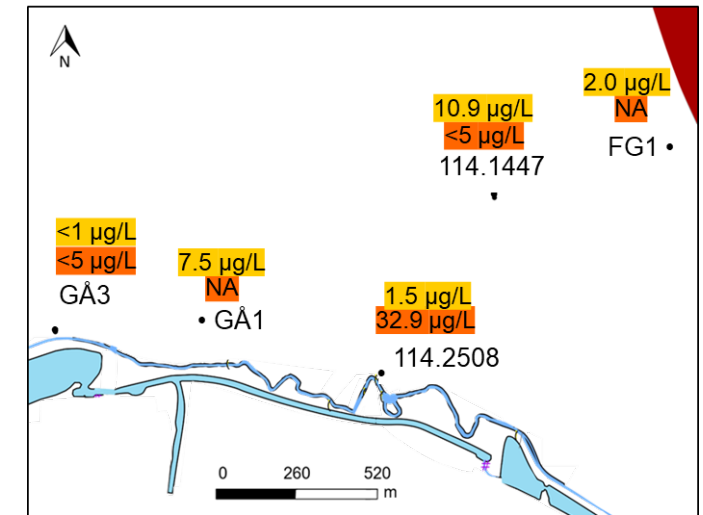
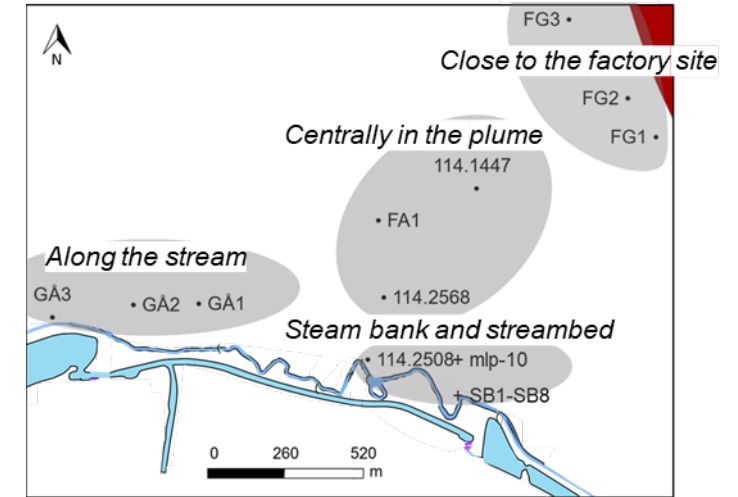
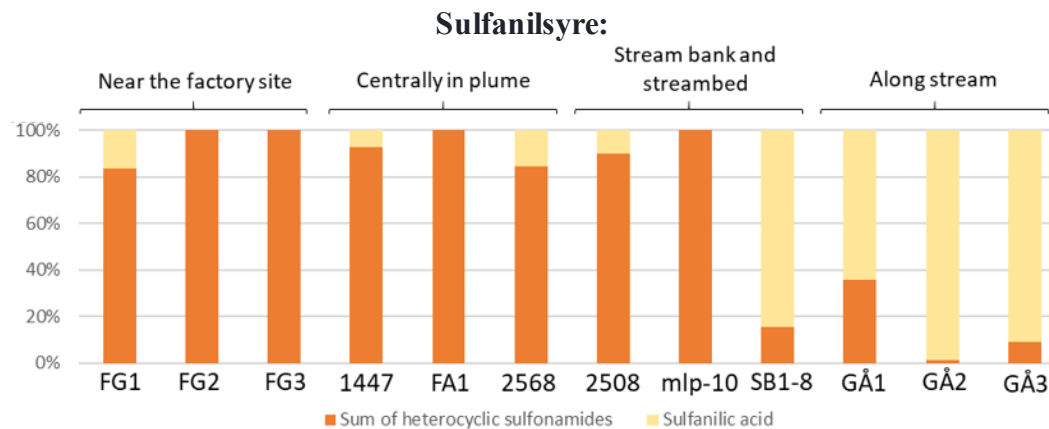
Benzen sulfonamid



Moderstof: sulfanilamid



- Stigende forhold mellem nedbrydningsprodukt og moderstof langs fanen.



■ p-Benzoquinone
■ Benzene sulfonamide

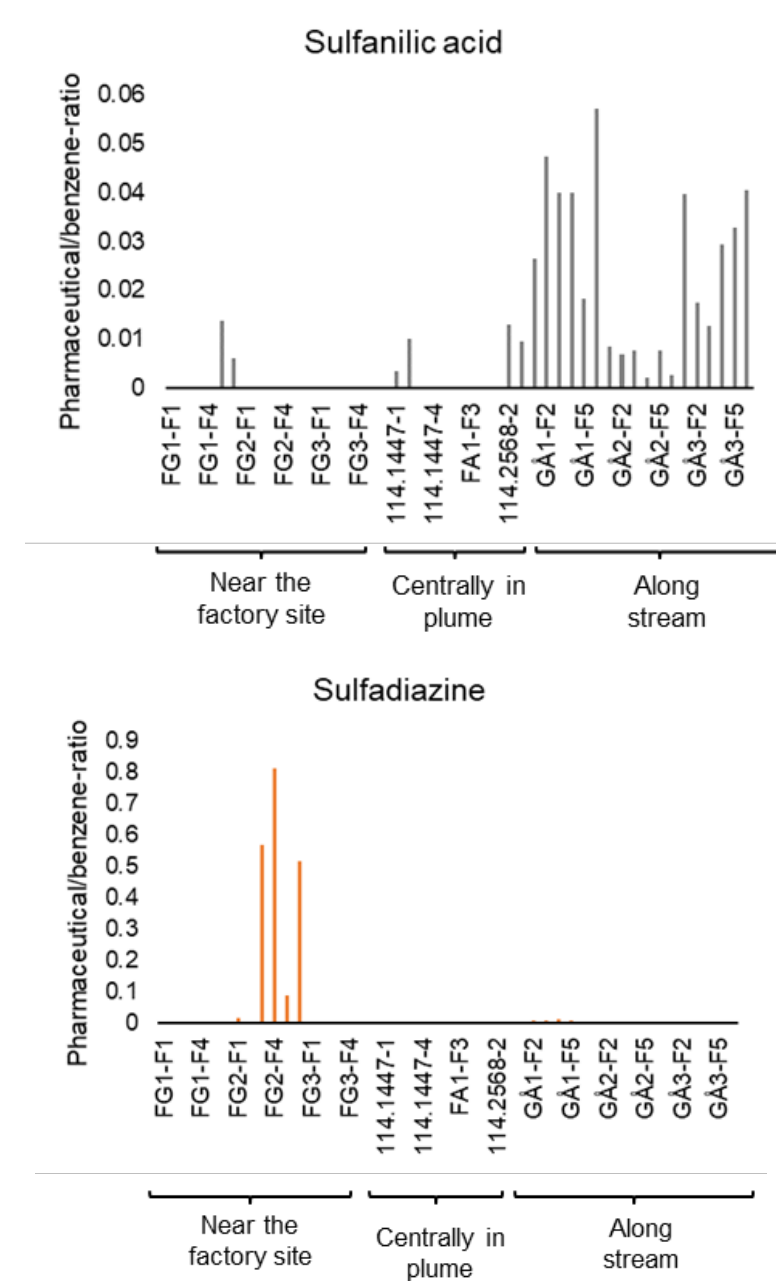
Tracere, bromid og benzen

Arbejdsteori: Anvende sporstoffer til at adskille mellem nedbrydning og andre processer i forureningsfanen

⇒ Ændringer i forholdet mellem det farmaceutiske stof og sporstof

Resultater:

- Faldende forhold for farmaceutiske stoffer, som vides at være biologisk nedbrydelige.
- Stigende forhold for sulfanilsyre ← **Potentielt nedbrydningsprodukt**
- MEN samme stigende tendenser for stoffer, som ikke antages at være nedbrydningsprodukter.

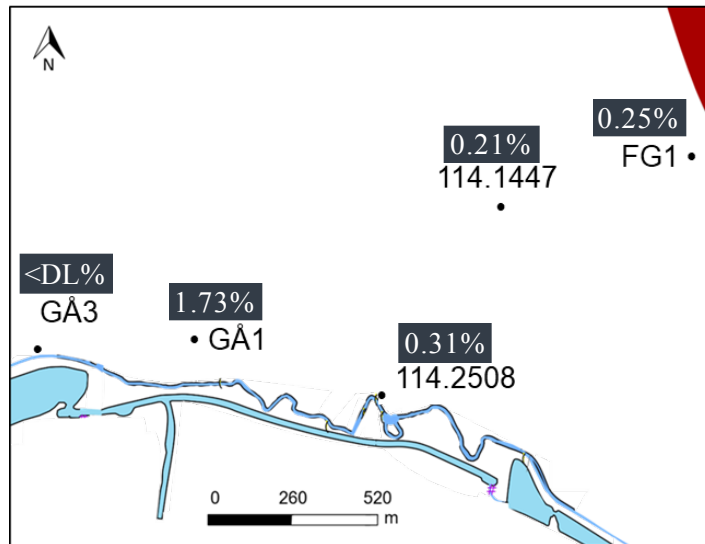


Mikrobielle nedbrydere

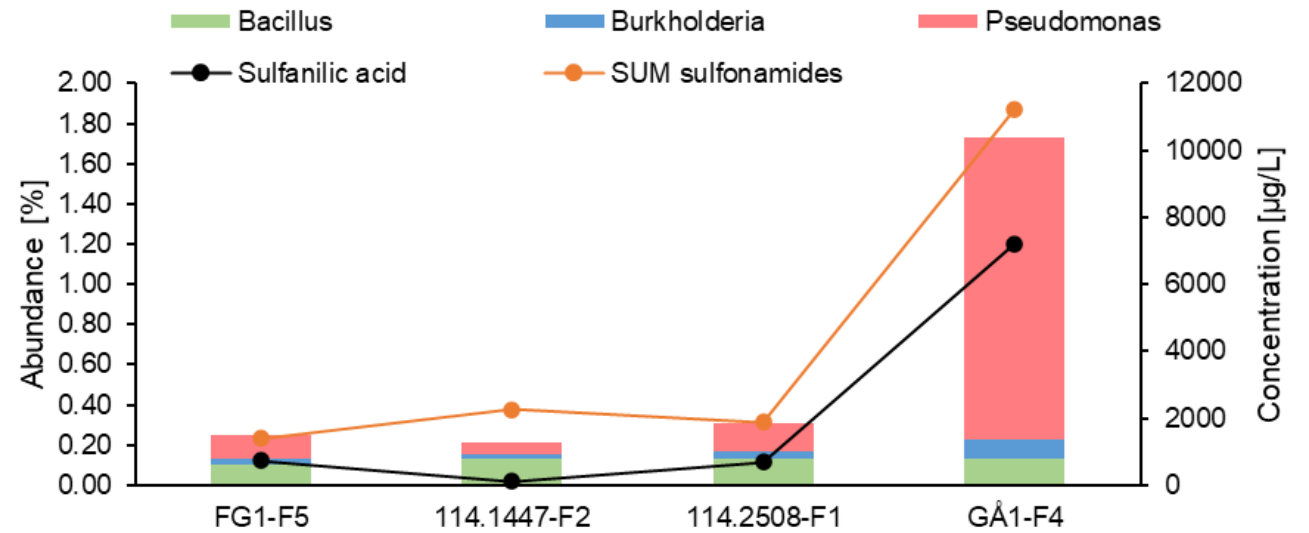
Arbejdsteori: Forekomst af bakterier, som er i stand til at nedbryde farmaceutiske stoffer, giver viden om potentialet for biologisk nedbrydning

Resultater:

- Forekomst af tre bakterieslægter (*Bacillus*, *Burkholderia* and *Pseudomonas*), som kan nedbryde farmaceutiske stoffer
- Lav procentvis forekomst af farmaceutiske nedbrydere



■ Total relative forekomst



Vurdering af de 3 afprøvede værktøjer

	Styrker	Begrænsninger
Tracer (stoffer allerede tilstede)	• Indikationer på nedbrydning af farmaceutiske stoffer og dannelse af nedbrydningsprodukter • Udpege stoffer af interesse	• Svært at skelne mellem bionedbrydning og andre processer • Intet direkte bevis på nedbrydning
Analyse for nedbrydningsprodukter	• Nedbrydning af sulfonamider • Viden om nedbrydningsveje • Nedbrydningsprodukter som ikke er tilstede eller er under detektionsgrænsen	• Begrænset til nedbrydningsprodukter af sulfonamider • Intet bevis på stofspecifik nedbrydning
Karakterisering af mikrobielle nedbrydere	• Information om potentialet for nedbrydning • Karakterisering af dominerende bakterier på slægtsniveau	• Uvist om de specifikke nedbrydere er tilstede • Ingen information om koncentrationen af bakterier • De funde bakterieslægter er ikke specifikke for nedbrydningen af farmaceutiske stoffer • Ingen information om bakteriel aktivitet

Potentialet for og forekomsten af biologisk nedbrydning

Oprensningsstrategier baseret på naturlig nedbrydning, primært bionedbrydning

⇒ Essentielt at vurdere forekomsten og omfanget af nedbrydningen

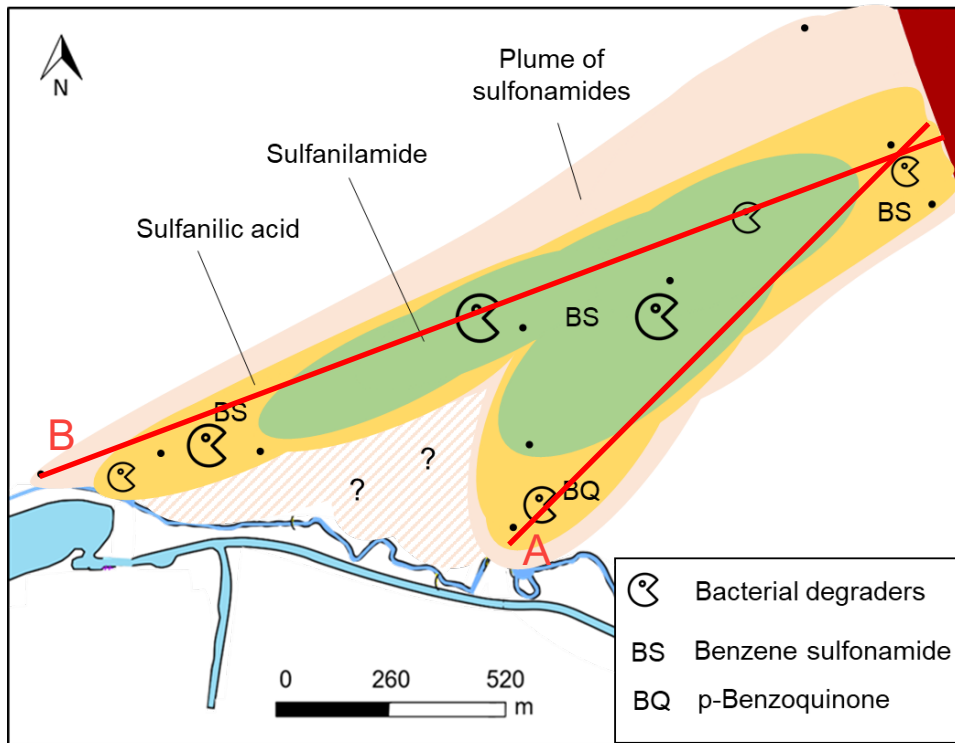
Potentialet for bionedbrydning:

- Bakterieslægter for relevante nedbrydere
- Begrænset af de reducerede redoxforhold og de antibakterielle egenskaber af sulfonamider
- Høje potentiale langs åen i den vestlige retning og i åbredden? I selve åen?

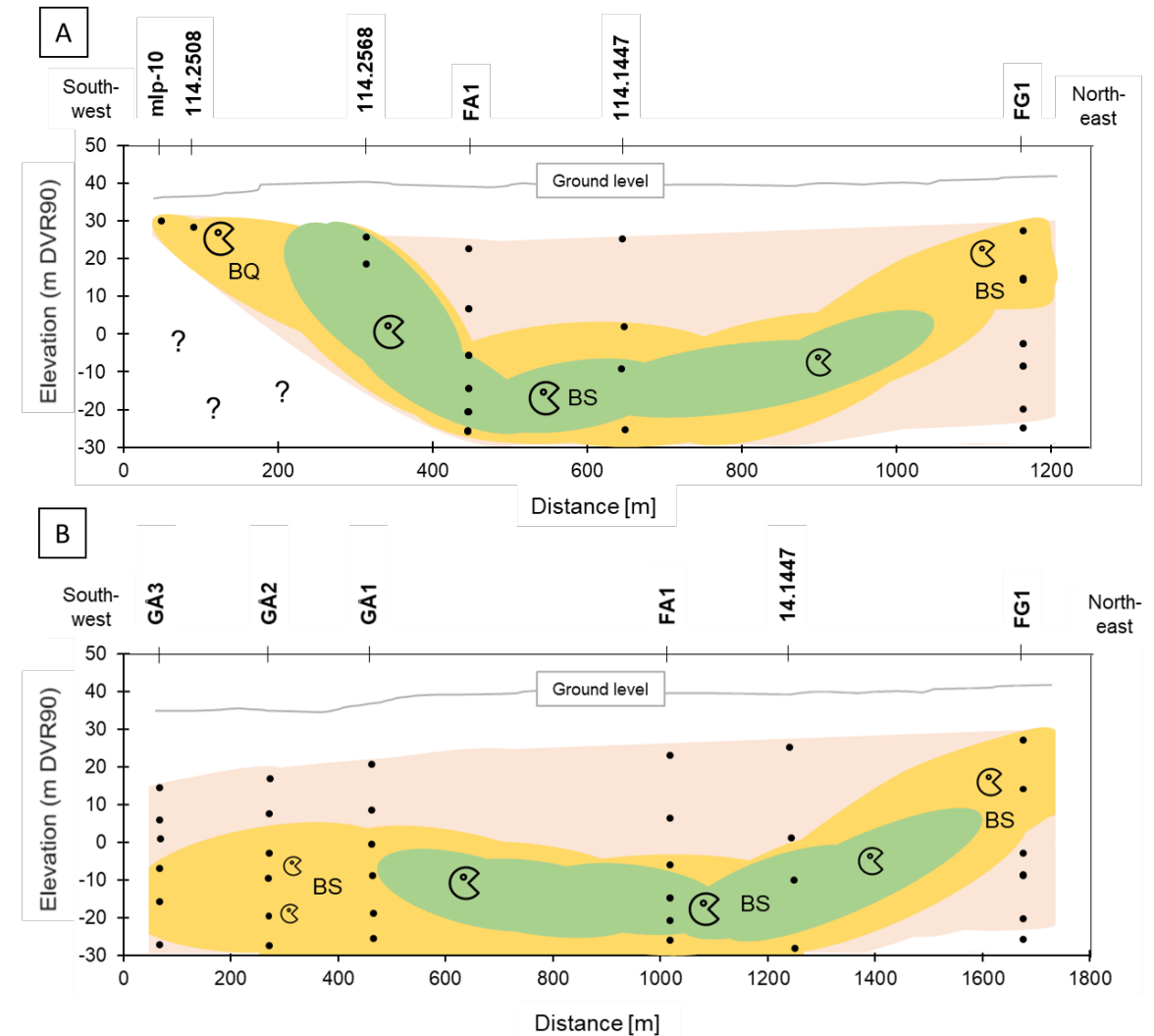
Forekomsten af bionedbrydning:

- To nedbrydningsprodukter af sulfonamider (benzen sulfonamid og p-benzoquinone)
- Stigende koncentrationer af nedbrydningsprodukter og stigende metabolit/moderstof-forholdet langs fanen
- Understøttende tendenser i farmaceutisk stof/tracer-forholdet

Konceptuel model af nedbrydningen af sulfonamider



Forekomst af forskellige nedbrydningszoner –
Reduktive og oxidative metabolitter



Konceptuel model af nedbrydningen af sulfonamider

Efterfølgende undersøgelser underbygger den konceptuelle model:

- Høje koncentrationer af sulfanilsyre (mulig oxidativ metabolit) ved åbrinken og i åen. **Dannes stoffet?**
Sker
nedbrydningen i højere grad nær åen ved mindre reducerede forhold?
- Yderligere steder med forekomst af benzen sulfonamid (metabolit) nær åen. **Nedbrydning?**

Er naturlig nedbrydning en mulig oprensningsstrategi ift. de farmaceutiske stoffer?

Argumenter for	Argumenter imod
• Forekomst af to nedbrydningsprodukter • Forekomst af relevante bakterieslægter	• Høje koncentrationer af farmaceutiske stoffer ($>1000 \mu\text{g/L}$) udsiver fortsat til Grindsted Å • Begrænset forekomst af relevante bakterier • Uvist om de specifikke bakterielle nedbrydere er tilstede og aktive • Ukendt nedbrydningshastighed • Fortsat begrænset viden om nedbrydning af farmaceutiske stoffer og deres nedbrydningsprodukter

Er naturlig nedbrydning en tilfredstillende strategi for oprensning af forureningen med farmaceutiske stoffer fra det tidligere Grindstedværket?

Usandsynligt uden stimulation eller anden fremskyndelse af nedbrydningen.

Tak

Lone Dissing og Jørn K. Pedersen, Region Syddanmark, for
vidensdeling og samarbejde under projektet



Mette M. Broholm, Poul L. Bjerg, Cecilie B. Ottosen mfl., DTU
Miljø, for vejledning under projektet, udarbejdelse og udvikling af
analysemetoder og assistance under feltaktiviteter

DTU Environment
Department of Environmental Engineering



Tak for
opmærksomheden



wsp.com