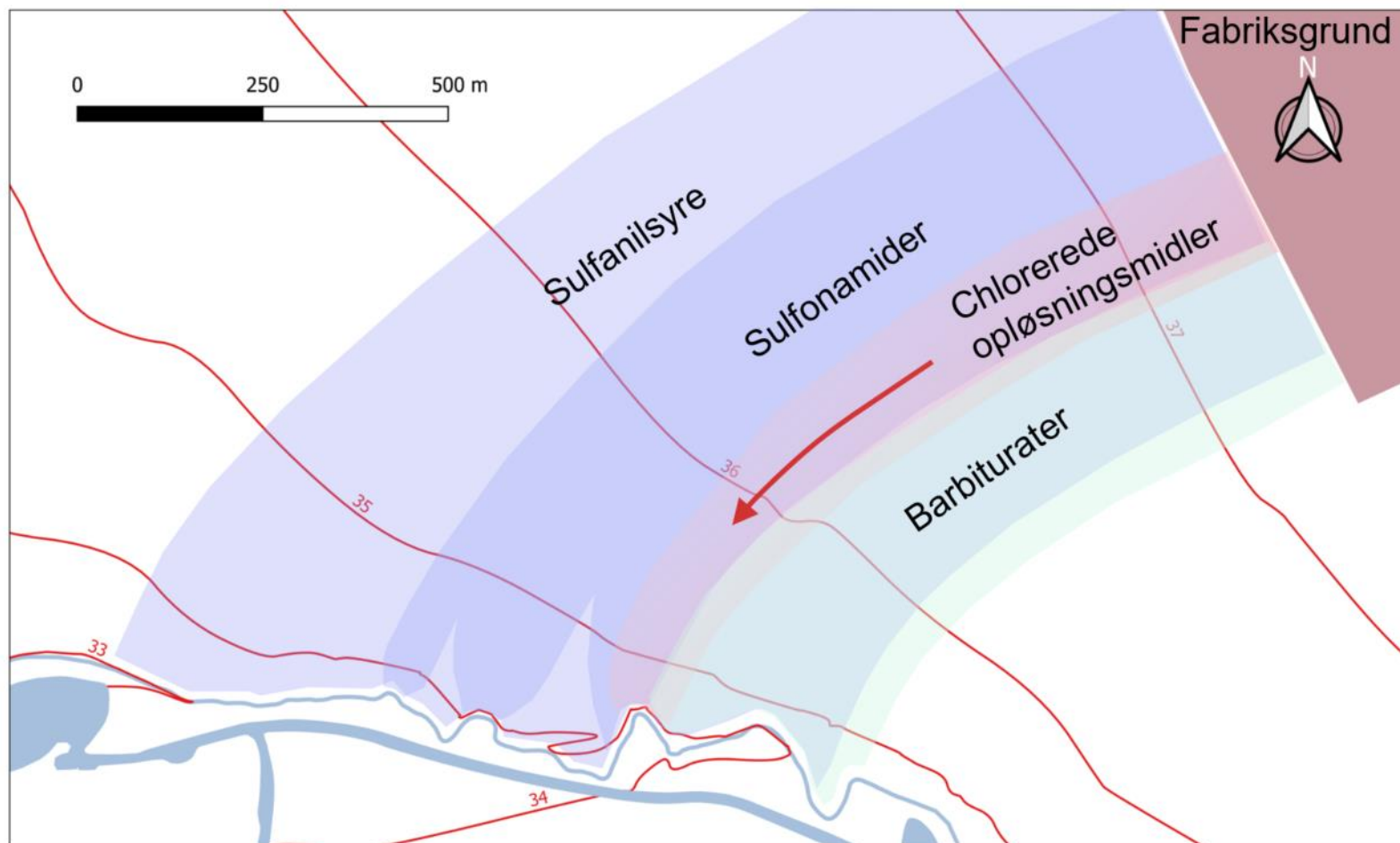


Nedbrydning af sulfonamider i forureningsfanen fra fabriksgrunden i Grindsted – Laboratorieforsøg og afværgepotentialer

Josefine G. Hansen (forskningsassistent), Mette M. Broholm (Lektor), Poul L. Bjerg (Professor), Gregory Lemaire (post doc), Laura Morsing og Therese Elouise Lyng Petersen (MSc studerende)

Baggrund

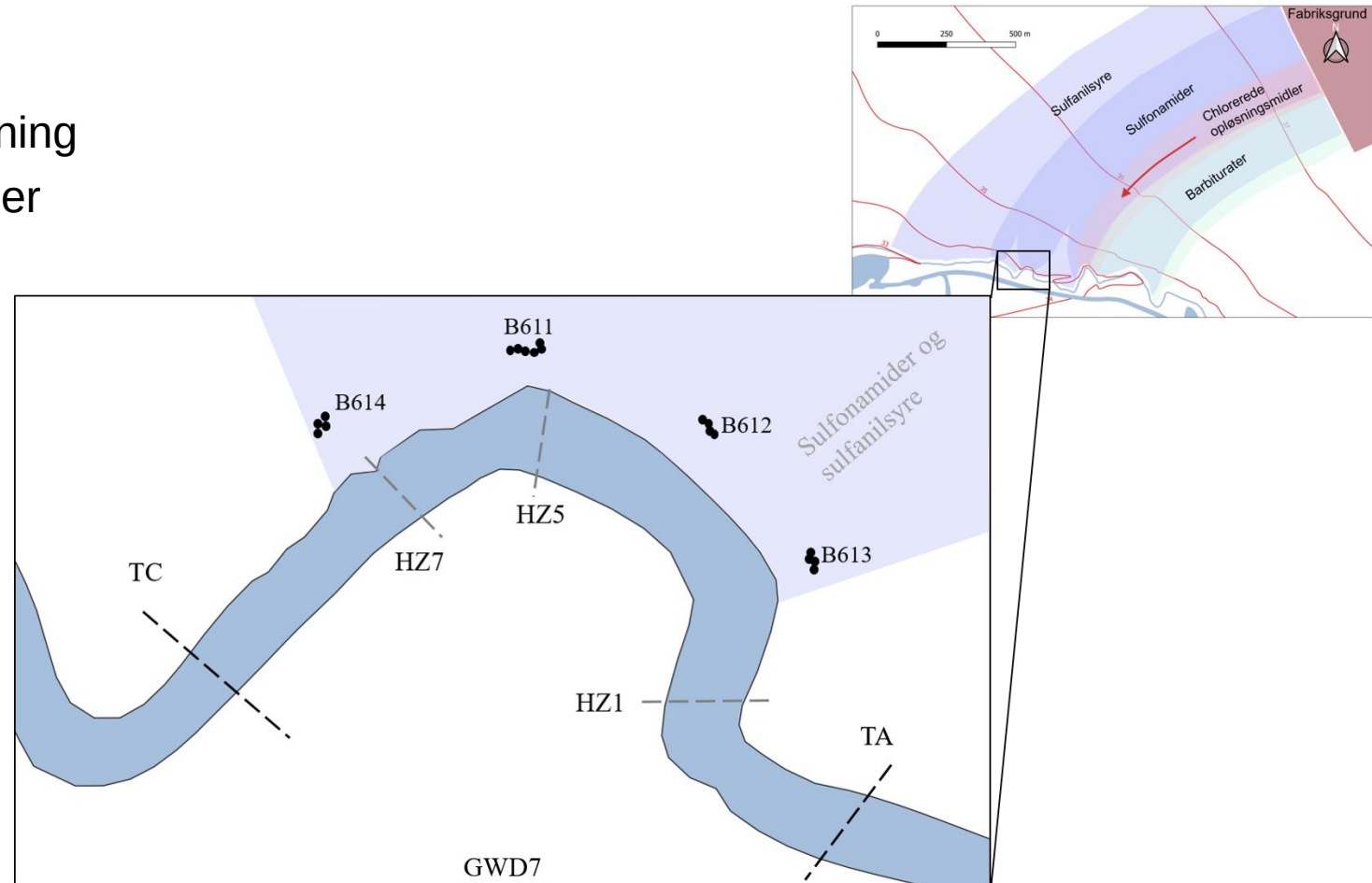


Isopotential, terrænnært magasin (Okt 22)



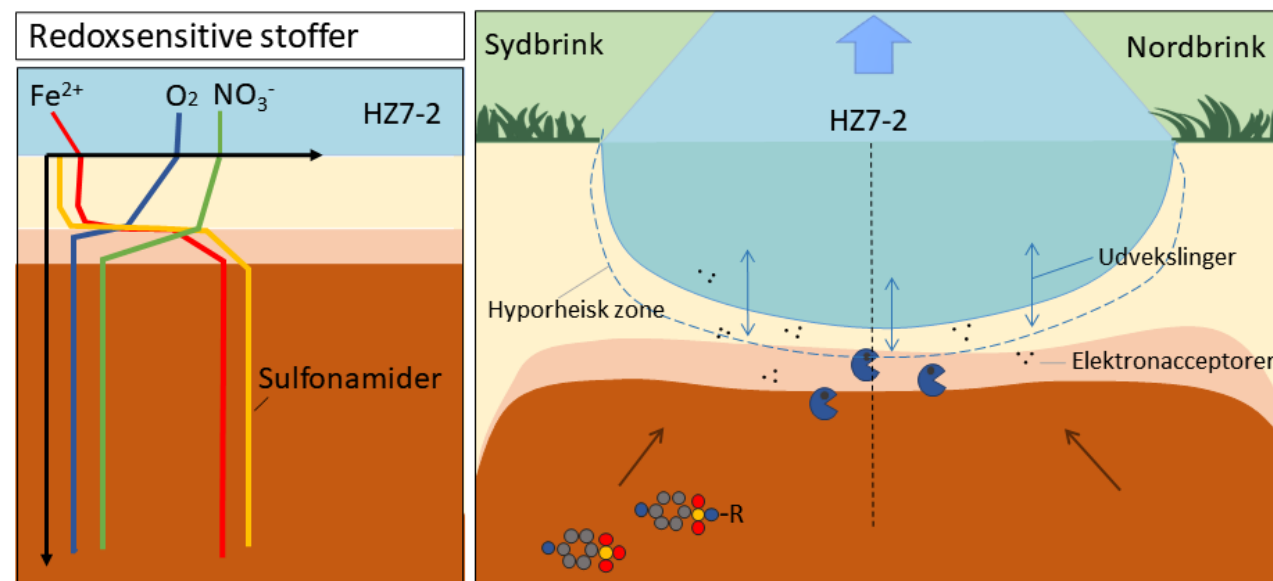
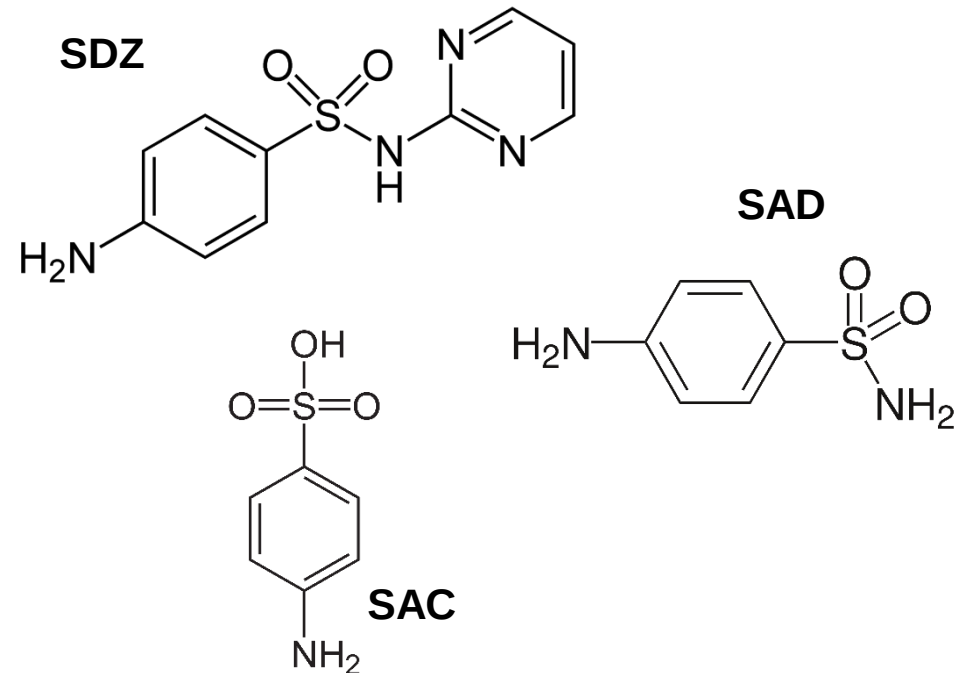
Udsivning af sulfonamider til GWD7

- Forureningsflux fra fabriksgrunden til den hyporheiske zone
- Forståelse af sulfonamiders nedbrydning
 - Begrænset viden i GW/SW systemer
- Tidligere undersøgelser i området
- Primære stoffer:
 - Sulfanilamid, sulfaguanidine, sulfanilsyre
 - Generelle metabolitter



Formål

- Studere nedbrydningen af sulfadiazin (SDZ), sulfanilamid (SAD), og sulfanilsyre (SAC)
 - Bekræfte at bakterier i GWD7 nedbryder sulfonamider
 - Nedbrydningsprodukter og nedbrydningsveje
- Evaluering af mulige afværgeløsninger
 - Naturlig og stimuleret nedbrydning



(Morsing & Petersen, 2022)

Nedbrydning af sulfonamider

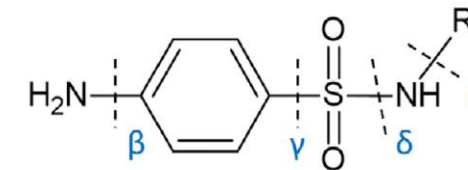


Fig. 9. Bond cleavage in sulfonamides (adapted from Boreen et al. (2004)).

(Puhlmann et al., 2022)

- Gennemgang af litteratur
 - Studier er primært i spildevand og slam
 - 40+ dage for nedbrydning
 - Lang lagfase
- Nedbrydningsprodukter:
 - Specifikke nedbrydningsprodukter
 - Generelle nedbrydningsprodukter
- Opstilling af forsøg:
 - Målinger over 60+ dage?

*Nedbrydning af SAD og SDZ
- reaktor med vand/slam*

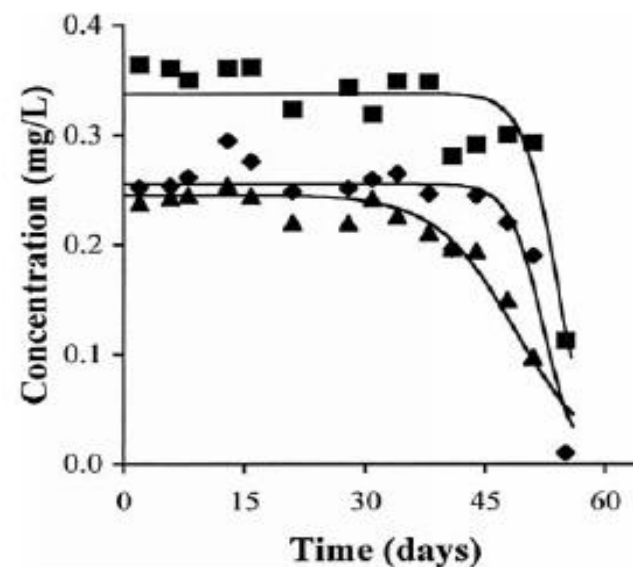
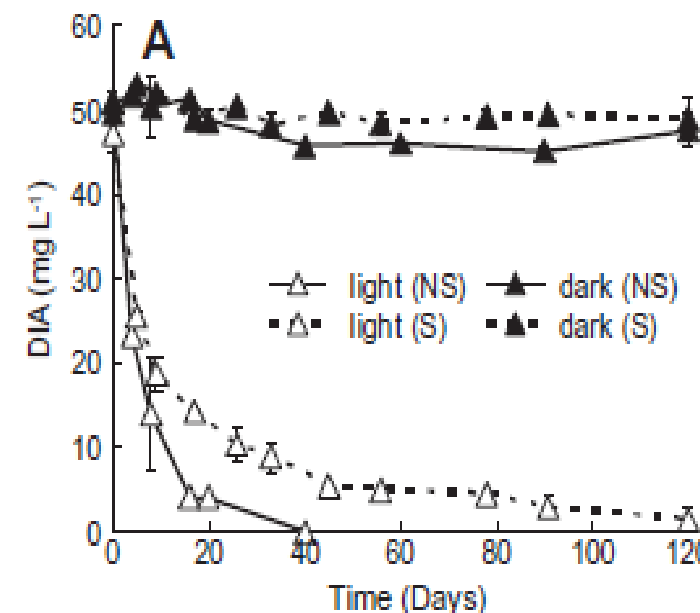


Fig. 4. Biodegradation of sulfanilamide (◆), sulfacetamid (■), and sulfadiazine (▲) at $6 \pm 1^\circ\text{C}$.

Ingerslev & Halling-Sørensen (2000)

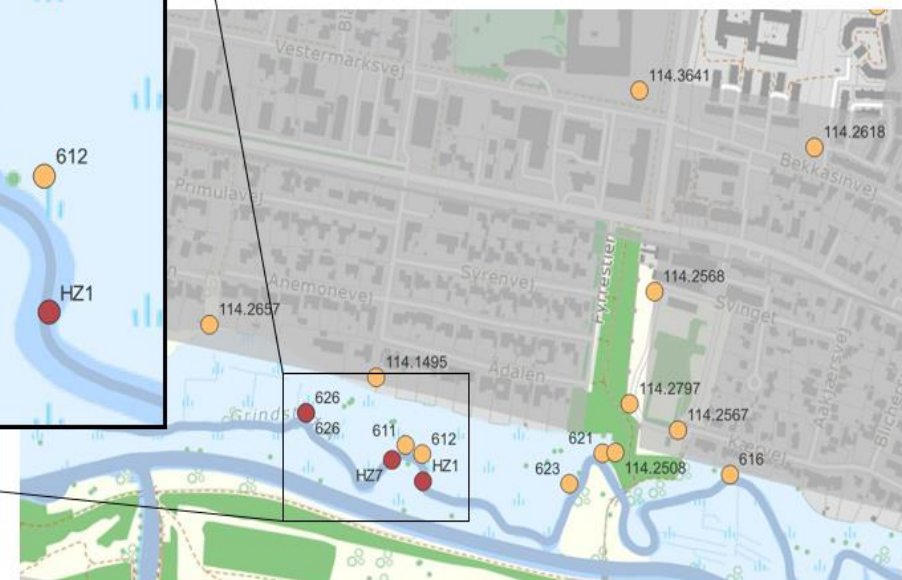
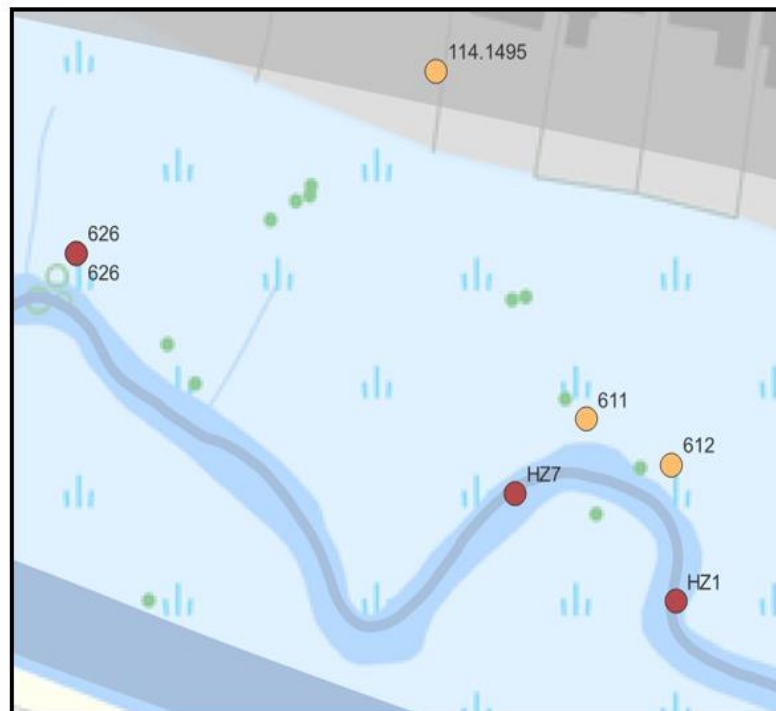
*Nedbrydning af SDZ i
vand/slam system (rejefarm)*



Lai et al. (2011)

Opsætning af nedbrydningsforsøg

- Indledende nedbrydningsforsøg og re-spike
- Grundvand brugt til forsøg: lave koncentrationer
- Sediment fra HZ7 og HZ1:
 - Nedbrydning i HZ7
 - Lave koncentrationer i HZ1

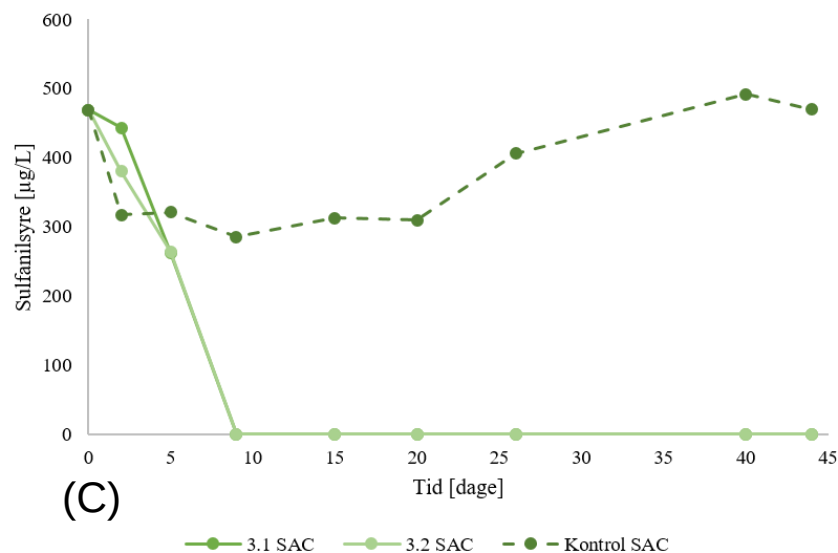
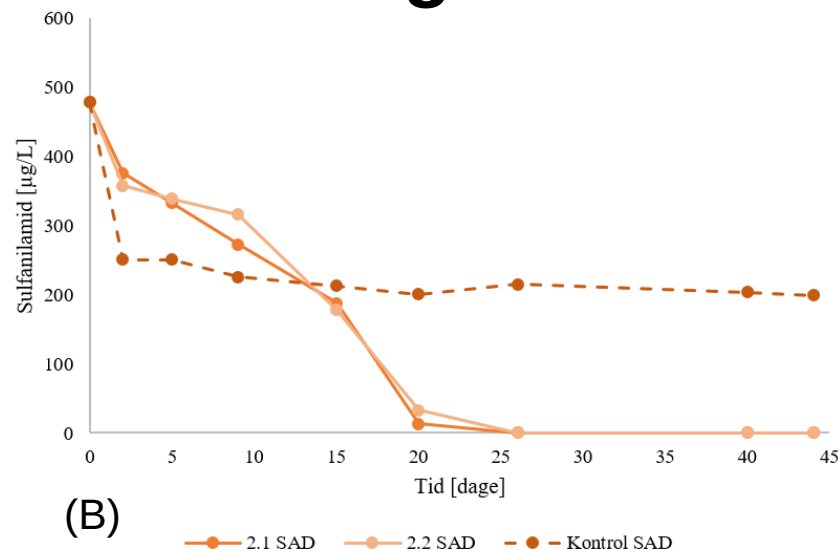
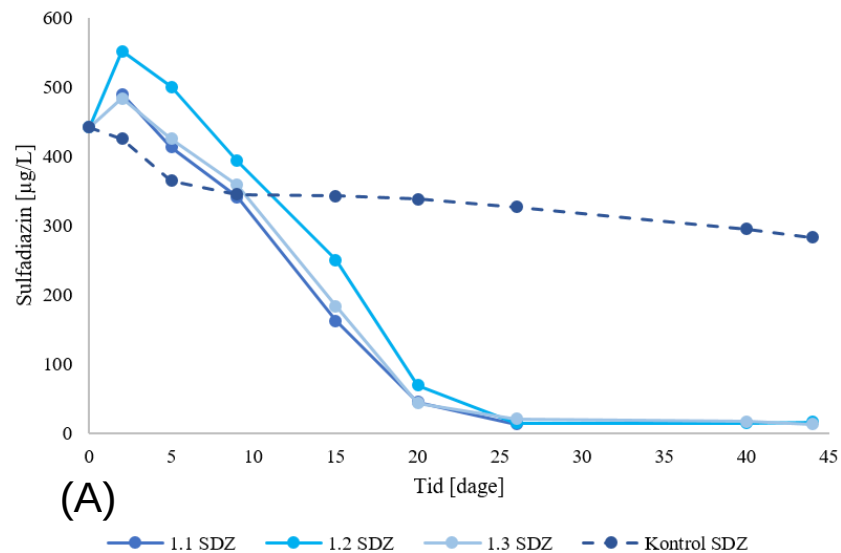


Forsøgsbeskrivelse

- Sediment (100 g) og grundvand (300 ml)
- Oxyspots - ilt i headspace
- Placering: 10 °C med stanniol
- Prøvetagning
 - Sulfonamider
 - Redoxparametre inkl. NVOC, pH
- Indledende forsøg: 13 flasker, inkl. kontroller
 - SDZ, SAD, SAC (500 µg/L)
 - Aerob
- Re-spike forsøg: 6 flasker
 - Sulfadiazin, sulfanilamid (500 µg/L)
 - 2 anaerobe



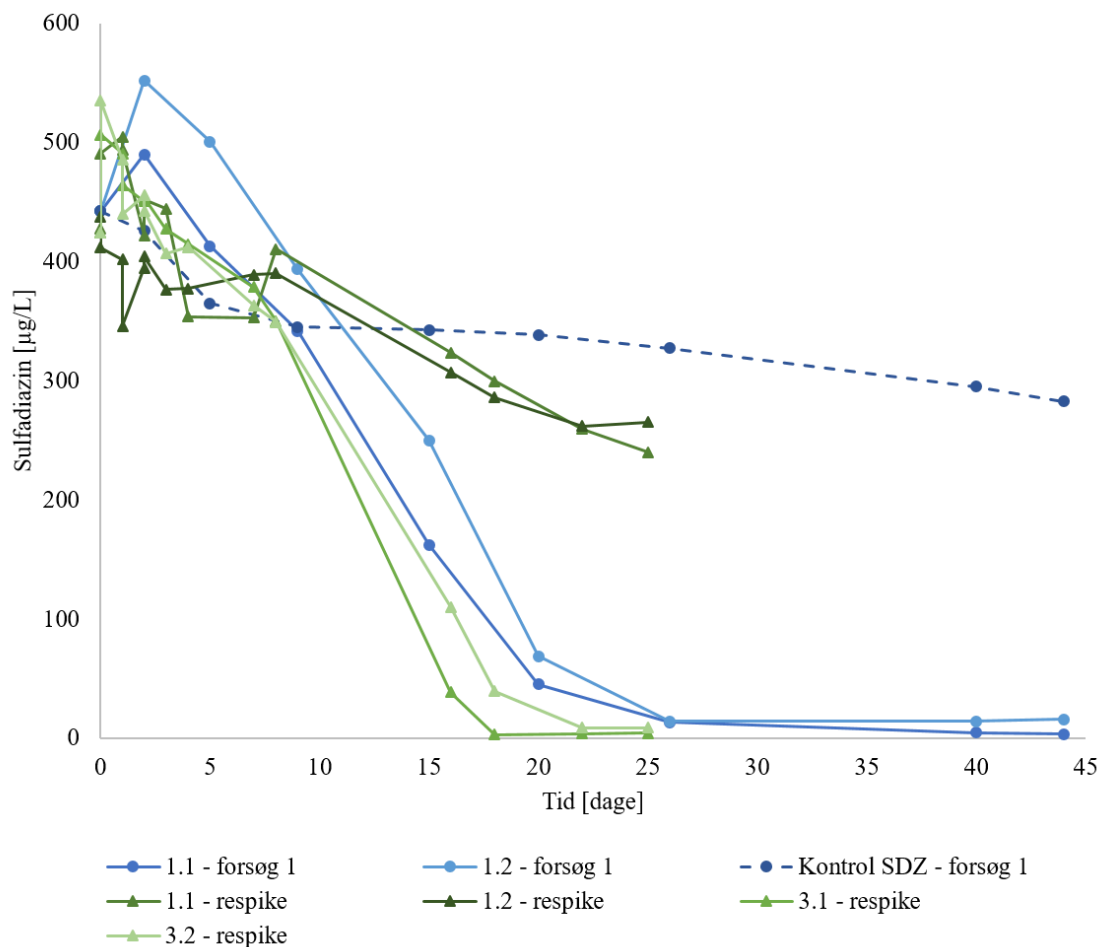
Resultater – indledende forsøg



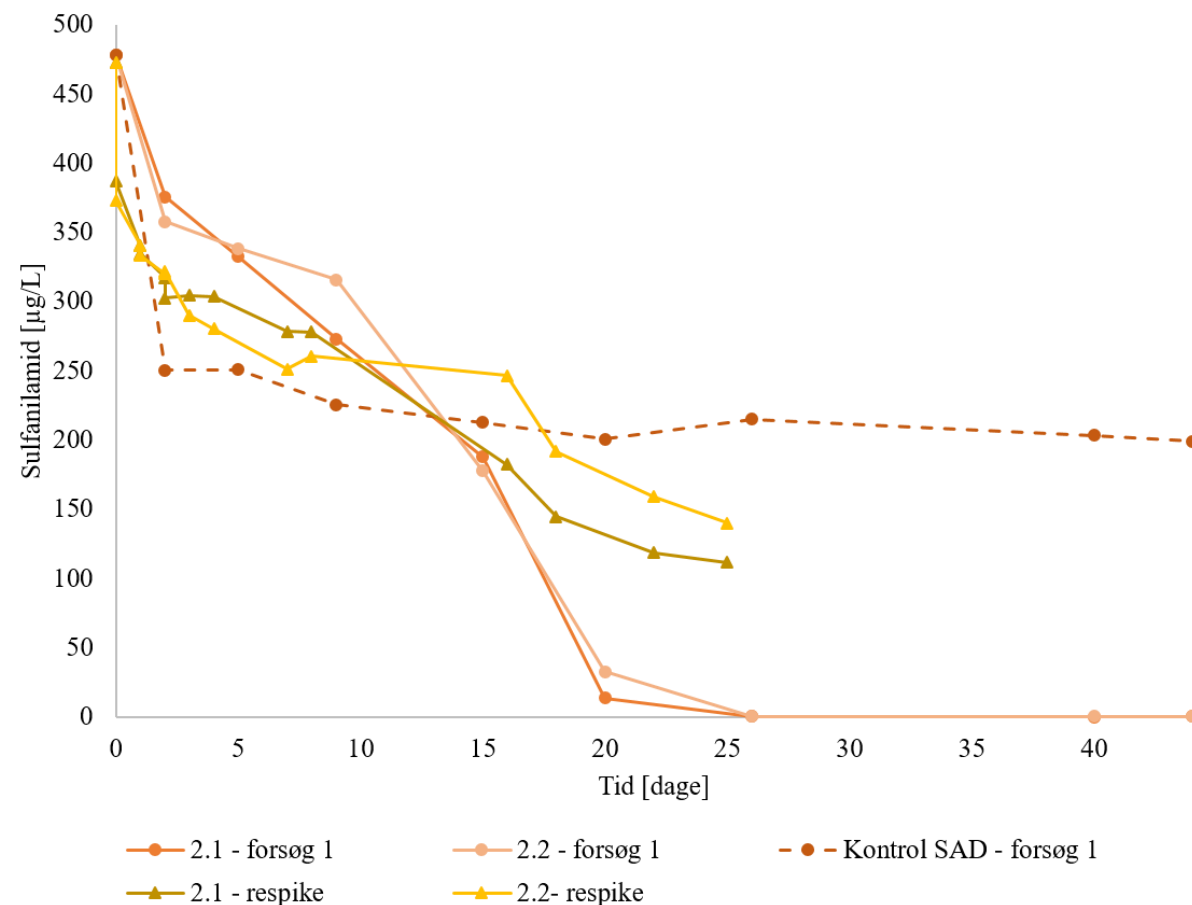
- Hurtig nedbrydning
- Redox:
 - SDZ anaerobe
 - NVOC
- Re-spike forsøg
 - Udnyt anaerobe flasker
 - SDZ og SAD
 - 2-aminopyrimidine

Koncentrationer af SDZ (A), SAD (B) og SAC (C) over tid i første delforsøg

Resultater – begge delforsøg

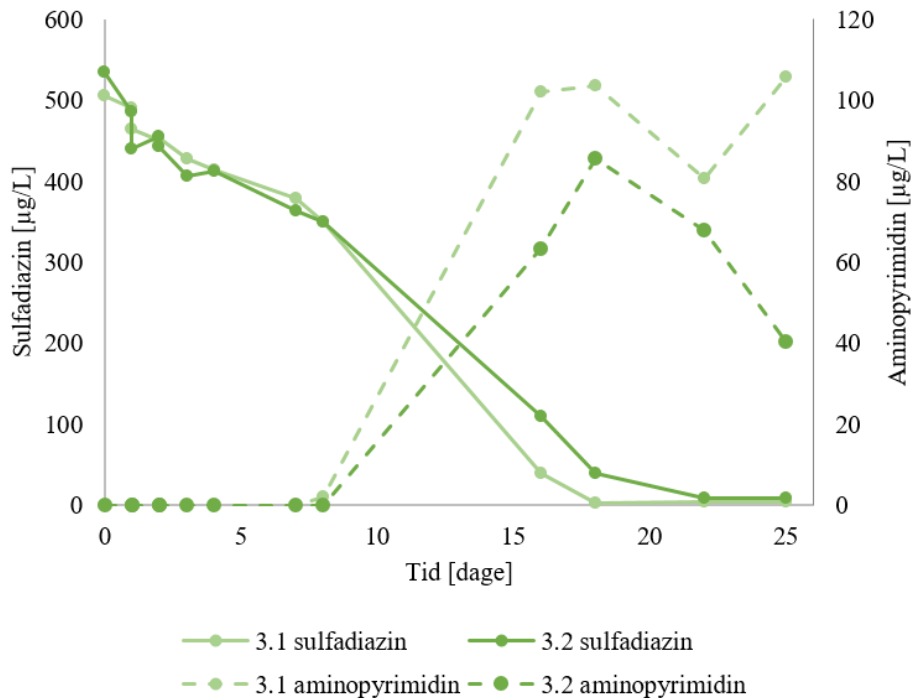
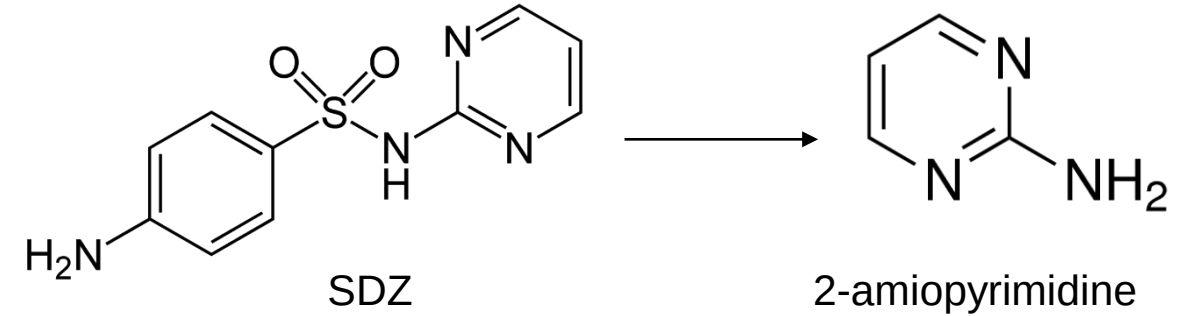


Koncentration af sulfadiazin over tid for begge forsøg. De blå kurver repræsenterer det indledende forsøg, og grønne re-spike forsøget.



Koncentration af sulfanilamid over tid for begge forsøg. De orange kurver repræsenterer det indledende forsøg, og gule re-spike forsøget.

Nedbrydningsprodukter

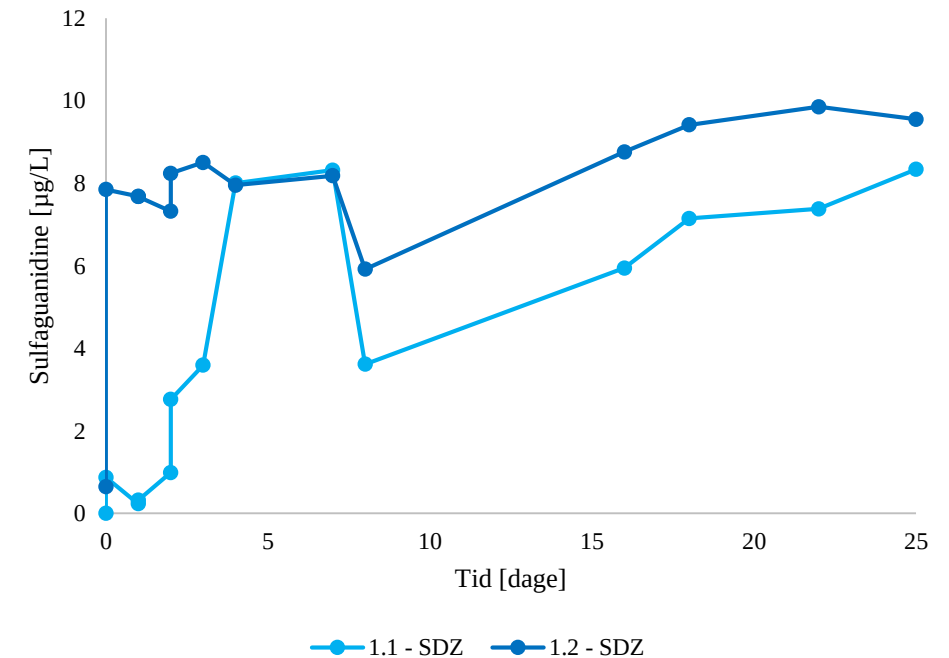


Nedbrydning af sulfadiazin samt dannelse af 2-aminopyrimidin under aerobe forhold i re-spike forsøget

- 2-aminopyrimidin er et **aerobt** nedbrydningsprodukt af SDZ
 - Også analyseret for indledende forsøg
 - Stemmer godt overens med litteratur
- 2-aminopyrimidinen stagnerer ved anaerobe forhold
- Indikationer på videre nedbrydning af 2-aminopyrimidin

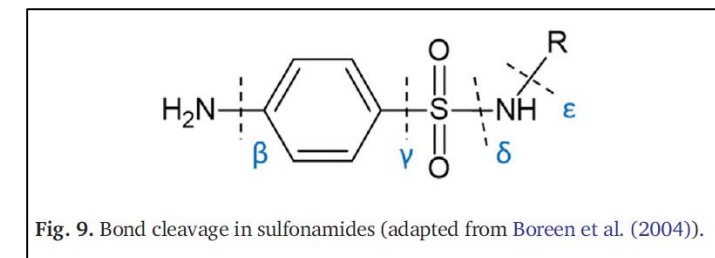
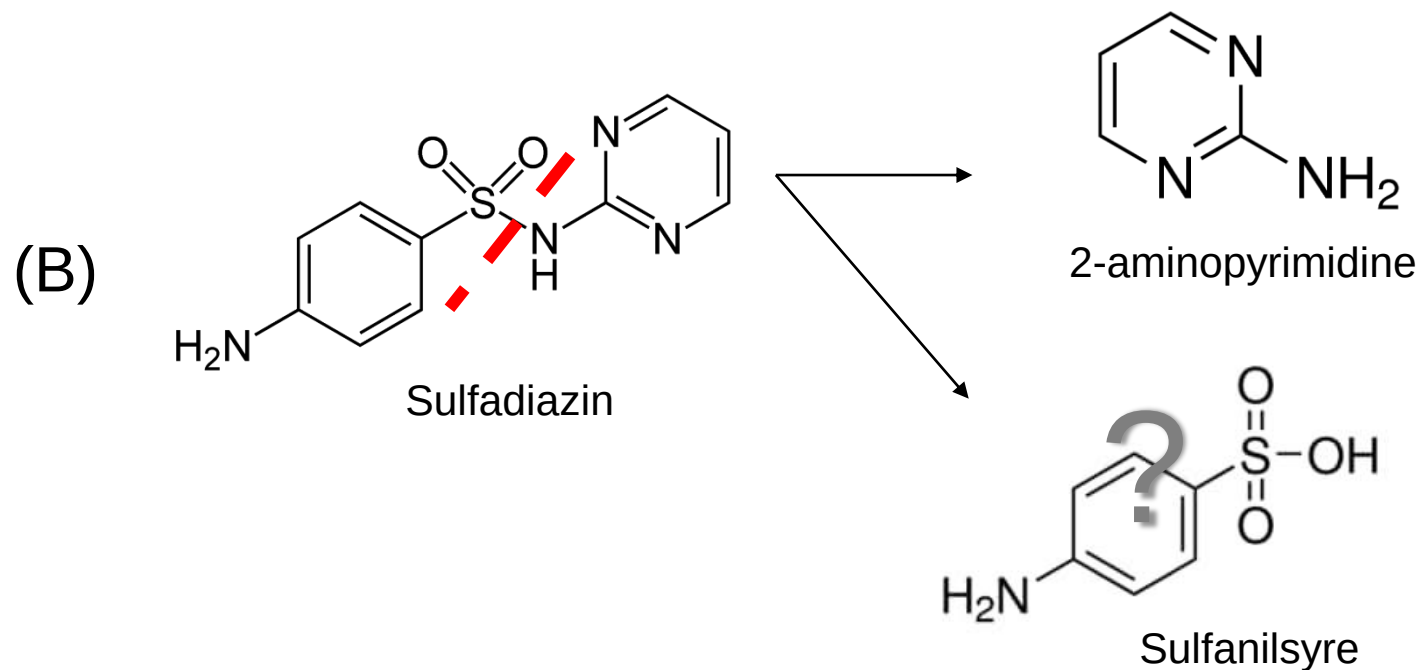
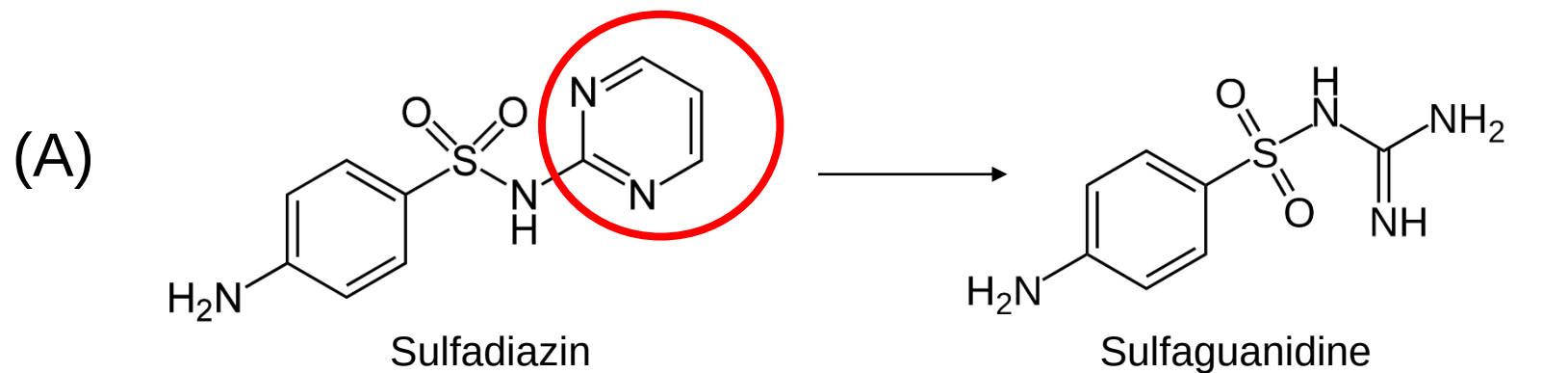
Nedbrydningsprodukter

- Indledende forsøg:
 - Sulfanilsyre, sulfanilamid, sulfaguanidine og sulfamethazine fundet i kontroller
 - Massebalancer: stammer fra sediment
 - Ingen ophobning af nedbrydningsprodukter under aerobe forhold
- Re-spike forsøget:
 - Sulfaguanidine som muligt nedbrydningsprodukt?
 - Sulfaguanidine og 2-aminopyrimidine som eneste entydige nedbrydningsprodukter
- Usikkerhed om sulfanilsyre som nedbrydningsprodukt



Dannelse af sulfaguanidine i anaerobe microcosms i re-spike forsøget

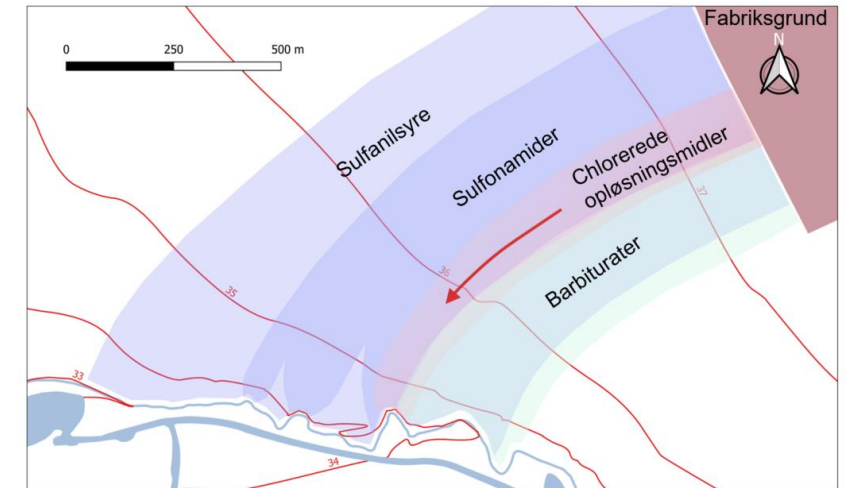
Tentative nedbrydningsveje



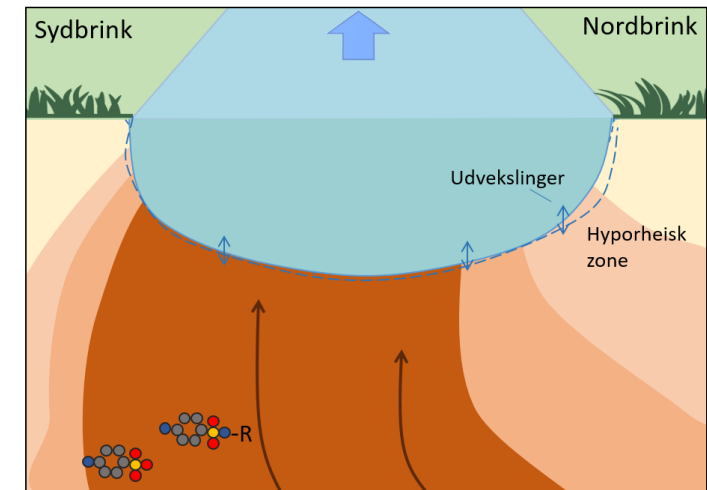
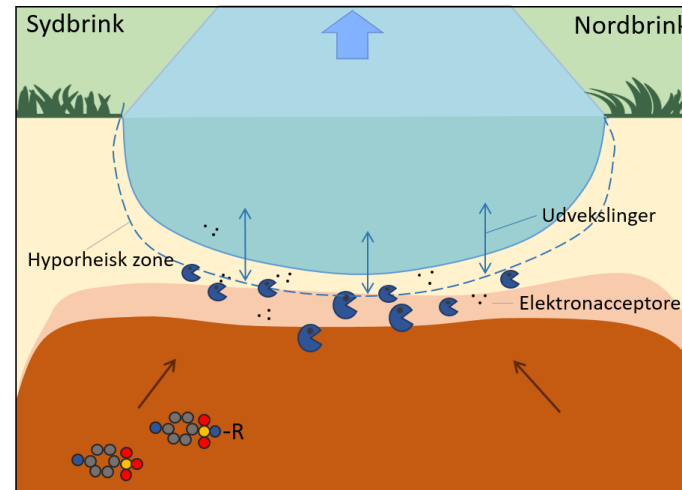
(Puhlmann et al., 2022)

Nedbrydning i den hyporheiske zone og i fanen

- Biotisk nedbrydning af sulfonamider
 - aerob og anaerob
- Ingen akkumulering af nedbrydningsprodukter (inkl. sulfanilsyre)
- Godt potentiale for biotisk nedbrydning i HZ
- Naturlig og stimuleret nedbrydning:
 - Hurtig vertikal strømning → ingen nedbrydning
 - Stimuleret aerob nedbrydning er en udfordring



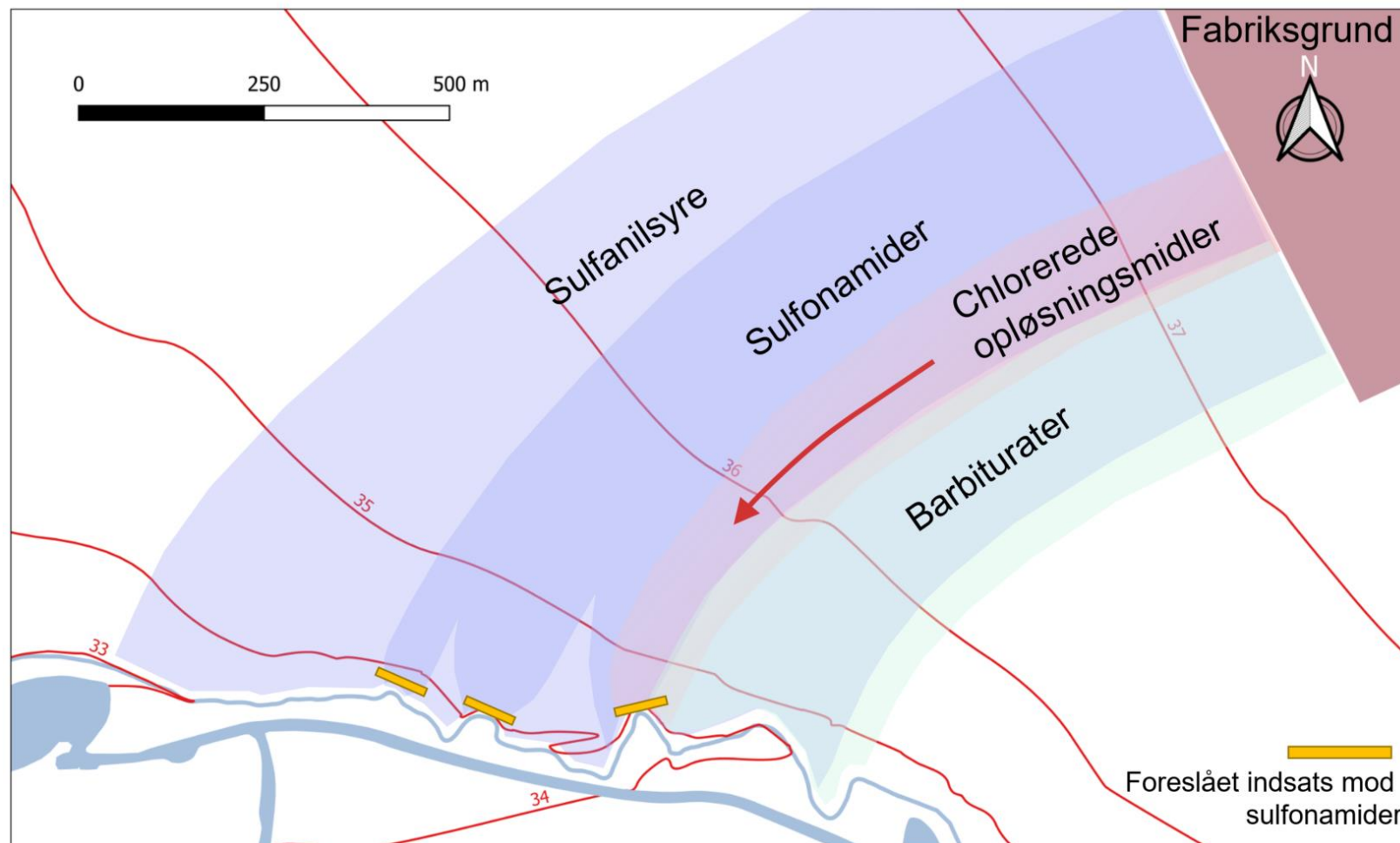
Isopotential, terrænnært magasin (Okt 22)



(Ændret fra Morsing & Petersen, 2022)

Afværgepotentialiale i fanen

- Godt potentiale for biotisk nedbrydning i udkanten af fanen
 - Sulfonamiders massemidtpunkt er terrænnært og tæt på åen
- Indsats mod sulfonamider skal ske ved åen
 - Udvidelse af aerob zone
- Kompleks zone vanskeliggøre oprensning



Isopotential, terrænnært magasin (Okt 22)

Videre arbejde

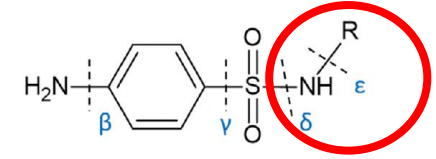
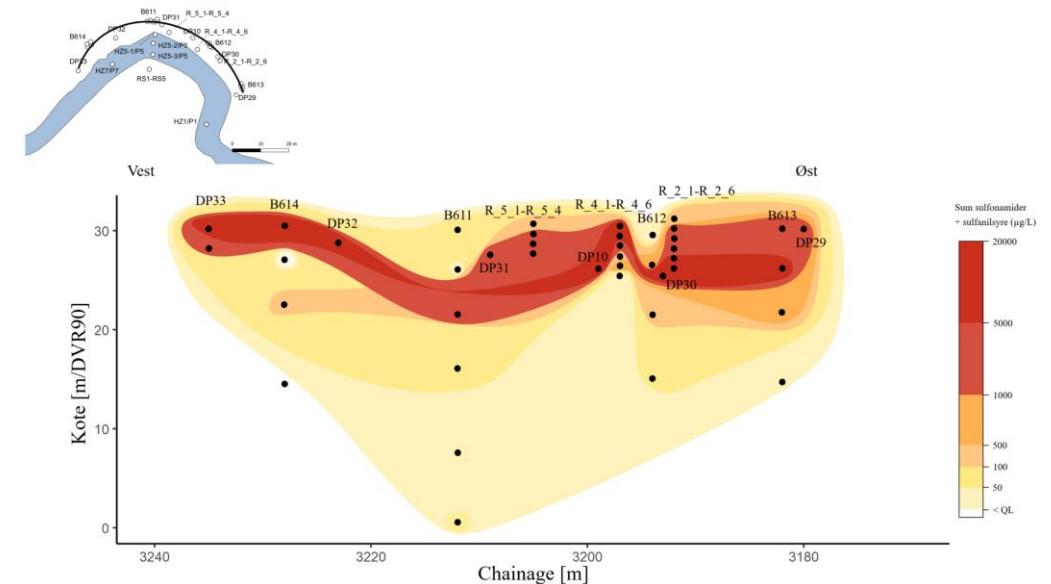


Fig. 9. Bond cleavage in sulfonamides (adapted from Boreen et al. (2004)).

(Puhlmann et al., 2022)

- Få en samlet forståelse af skæbnen af sulfonamider i GWD7
 - Koncentrationer (peepers, piezometre, overfladevand), redoxforhold
 - Spiller sæsonmæssige variationer ind?
 - Fluxberegninger, geologisk information
- Analyse af flere nedbrydningsprodukter på DTU
 - Bedre forståelse af den naturlige nedbrydning i fanen
- Videre undersøgelser om afværgepotentiale pågår
 - Rambøll, 2023



Tak for opmærksomheden

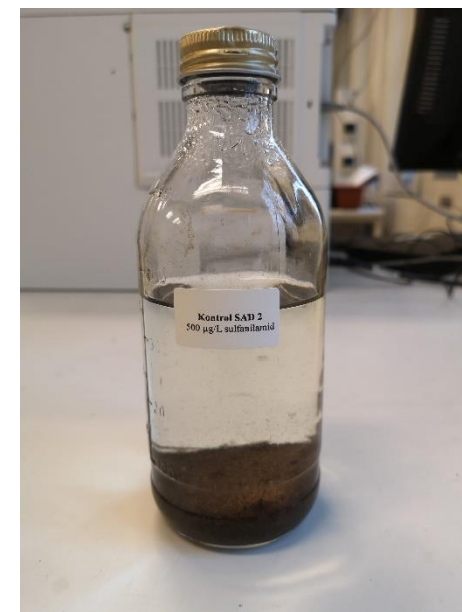
- Tak til Region Syddanmark



Opsætning af nedbrydningsforsøget (første del)

Tabel 1: Opsætning af nedbrydningsforsøget

Nr.	Grundvand (ml)	Navn	Sediment (g)	Sulfadiazin (µg/L)	Sulfanilamid (µg/L)	Sulfanilsyre (µg/L)	Sterile forhold
1-3	300	1.1 SDZ + oxyspot 1.2 SDZ 1.3 SDZ	100	500			
4-5	300	Kontrol SDZ 1 + oxyspot Kontrol SDZ 2	100	500			x
6-7	300	2.1 SAD 1 + oxyspot 2.2 SAD 2	100		500		
8-9	300	Kontrol SAD 1 + oxyspot Kontrol SAD 2	100		500		x
10-11	300	3.1 SAC 1 + oxyspot 3.2 SAC 2	100			500	
12-13	300	Kontrol SAC 1 + oxyspot Kontrol SAC 2	100			500	x

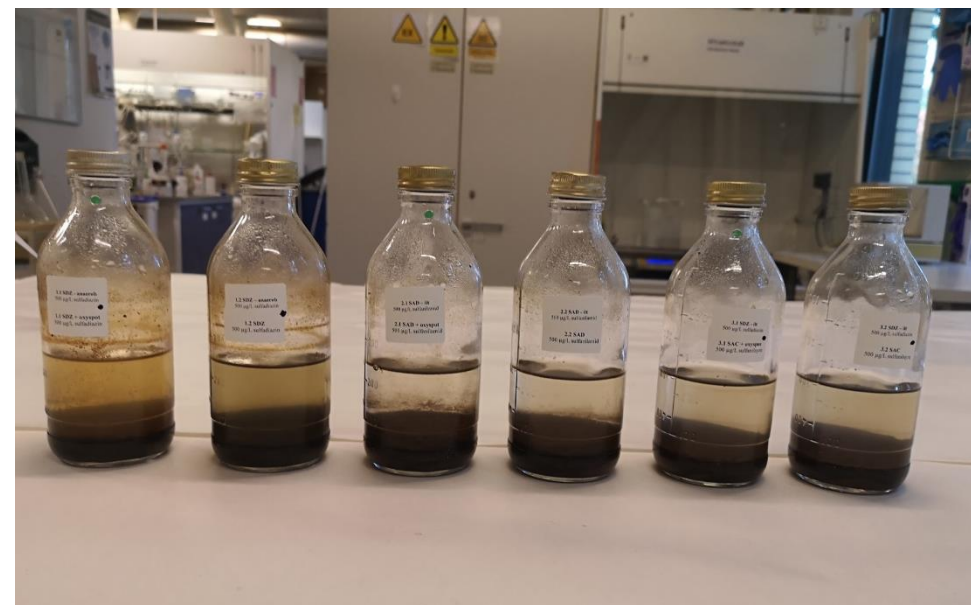


Figur 3: En af de 13 microcosms fra forsøget

Opsætning af nedbrydningsforsøget (re-spike)

Tabel 2: Opsætning af re-spike forsøget

Nr.	Vand (ml)	Navn	Sediment (g)	Sulfadiazin ($\mu\text{g/L}$)	Sulfanilamid ($\mu\text{g/L}$)
1	270	1.1 SDZ + oxyspot (anaerob)	100	500	
2	270	1.2 SDZ (anaerob)	100	500	
3	270	3.1 SDZ + oxyspot (aerob)	100	500	
4	270	3.2 SDZ (aerob)	100	500	
5	270	2.1 SAD + oxyspot (aerob)	100		500
6	270	2.2 SAD (aerob)	100		500



Figur 4: De seks microcosms brugt til re-spike forsøget. Billedet er taget på sidstedagen for forsøget (dag 25 efter respike)