

HVOR NEDBRYDES BAM?

Seniorforsker Jens Aamand
M.Sc.studerende Allan Simonsen
M.Sc.studerende Rasmus S. Dam
Ph.d.studerende cand.scient. Maria Sommer Holtze
Danmark og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS)

ATV MØDE
VINTERMØDE OM JORD- OG GRUNDEVANDSFORURENING

VINGSTEDCENTRET
8. – 9. marts 2005

RESUMÉ

2,6-dichlorbenzamid (BAM), et nedbrydningsprodukt fra pesticidet dichlobenil, udgør i dag en væsentlig trussel mod den danske drikkevandsforsyning. BAM har tidligere været regnet for stort set unedbrydeligt, men nye undersøgelser udført på GEUS har vist, at stoffet kan nedbrydes meget hurtigt i jord, der tidligere har været behandlet med dichlobenil. Mange forurenede jorde havde imidlertid ikke potentiale for BAM-omsætning, hvilket kan hænge sammen med, at stoffet i en årrække ikke har været anvendt, og at potentialet dermed er forsvundet. Potentialet for BAM-nedbrydning i underjorde blev undersøgt på en enkelt lokalitet, og her sås nedbrydning ned til en dybde på 2 m.u.t.

INDLEDNING

Et af de største problemer for den danske drikkevandsforsyning er 2,6-dichlorbenzamid (BAM), der er et nedbrydningsprodukt fra herbicidet dichlobenil. I jord omdannes dichlobenil hurtigt til BAM /3,5,6/ der tidligere har været betragtet som stort set unedbrydeligt. I modsætning til dichlobenil sorberer BAM kun lidt til overjord, og vil derfor lettere kunne udvaskes til grundvandet /2/. Resultaterne fra Grundvandsovervågningen /1/ har vist, at BAM findes i 19% af alle undersøgte vandprøver, og i ca. 8% af prøverne var EU's grænseværdi for drikkevand (0,1 µg/l) overskredet. I 1997 blev dichlobenil forbudt i Danmark, men stoffet anvendes stadig mange andre steder i verden.

På grund af dichlobenils relativt høje sorption har man frygtet, at der stadig findes en pulje af stoffet i overjorden, hvorfra der til stadighed udvaskes BAM. I 1999 igangsatte Miljøstyrelsen et udredningsprojekt om BAM-forurening /7/, hvor der bl.a. blev målt restkoncentrationer af dichlobenil og BAM i en række jordprøver. Resultaterne viste overraskende, at der i dag kun er meget små mængder af dichlobenil og BAM tilbage i jorden. I gennemsnit blev der målt dichlobenilkoncentrationer på 55 µg/kg jord, hvilket måske lyder højt i en grundvandssammenhæng, men det er rent faktisk mindre end 1% af, hvad der har været i jorden dengang stoffet blev anvendt. Dette har rejst spørgsmålet: hvor er de resterende 99% dichlobenil forsvundet hen? Dichlobenil har et relativt højt damptryk og også en høj Henrys konstant, hvilket betyder, at stoffet potentielt kan fordampe fra jordoverfladen, men kun i mindre udstrækning når stoffet findes opløst i vand. Det kan ikke udelukkes, at en del dichlobenil rent faktisk er fordampet fra jorden, på det tidspunkt hvor stoffet blev anvendt.

BAM har tidligere været betragtet som stort set unedbrydeligt, men nyere undersøgelser udført på GEUS har overraskende vist et meget stort potentiale for mineralisering af både dichlobenil og BAM /4/. F.eks. blev 60% BAM mineraliseret til kuldioxid indenfor en periode på 35 dage. Undersøgelsen blev udført med ¹⁴C-ringmærket BAM, hvilket har gjort det muligt, at vise, at der er sket en kløvning af molekylets aromatiske ring, og at stoffet derfor er mineraliseret fuldstændigt til kuldioxid.

I Miljøstyrelsens projekt om BAM-forurening /7/ blev der gennemført modelkørsler med det formål at fremskrive fremtidens forurening med BAM, efter at forbruget af stofferne er ophørt. Disse modelkørsler tegnede et meget dystert billede, idet man vurderede, at der afhængig af de geologiske forhold vil kunne måles BAM-koncentrationer over grænseværdien

de næste 20-100 år. Modelberegningerne blev dog gennemført under forudsætning af, at BAM ikke nedbrydes. Hvis der, dengang dichlobenil blev anvendt, har været en større nedbrydning og måske også fordampning, så er det meget muligt, at vurderingerne af fremtidens BAM-problemer skal revideres.

FORMÅL

Formålet med dette projekt har været, at undersøge (1) udbredelsen af BAM-nedbrydningen på lokaliteter der tidligere har været behandlet med dichlobenil, (2) at bestemme den arealmæssige heterogenitet i BAM-nedbrydningspotentialer på udvalgte lokaliteter og (3) at undersøge om der er et BAM-nedbrydningspotentialer også i dybere jordlag.

METODE

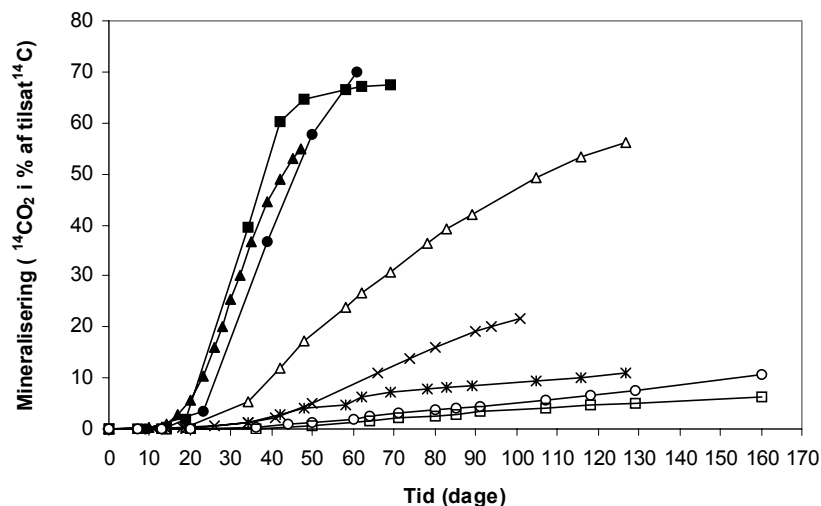
81 jordsprøver blev udtaget fra forskellige områder omkring gartnerier, idrætsanlæg, parker, vandværker samt arealer omkring offentlige og private bebyggelser. På de fleste af lokaliteterne har der tidligere været konstateret BAM-forurening enten i jorden eller i de underliggende grundvandsmagasiner.

For at bestemme den arealmæssige fordeling af BAM-nedbrydningspotentialer blev der på to af lokaliteterne (Idrætsanlæg, Marstal og Gartneri, Hvidovre) hver udtaget 10 overjordsprøver fordelt som et net med en indbyrdes afstand på ca. 1,5-6 m afhængig af lokaliteten. Endelig blev der på Marstal-lokaliteten udtaget sedimentprøver ned til en dybde på 3,5 m.

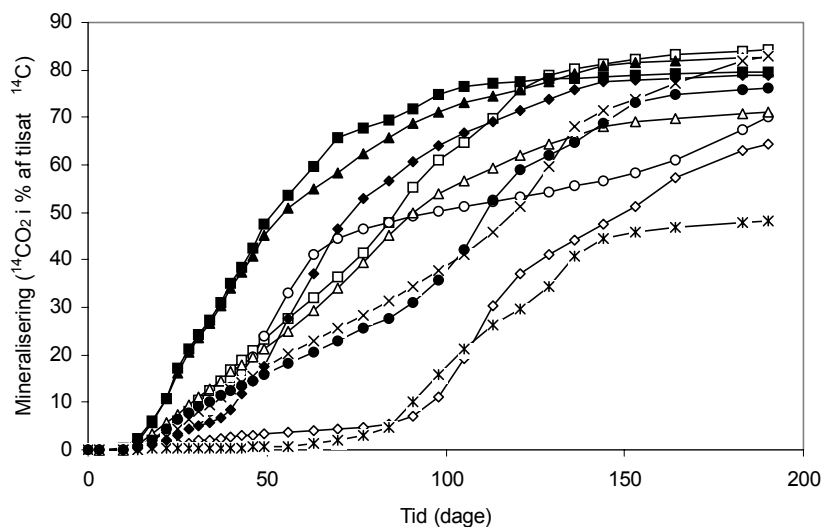
Jordene (10 g) blev overført til små flasker og tilsat BAM i en koncentration på 50 mg/kg. Desuden blev der tilsat små mængder radioaktivt mærket BAM (^{14}C -BAM). I hver flaske var der placeret et lille reagensglas indeholdende en basisk opløsning, hvori dannet $^{14}\text{CO}_2$ fra mineraliseringen af BAM blev opfanget. Nedbrydningen af BAM blev desuden verificeret ved HPLC analyse.

RESULTATER

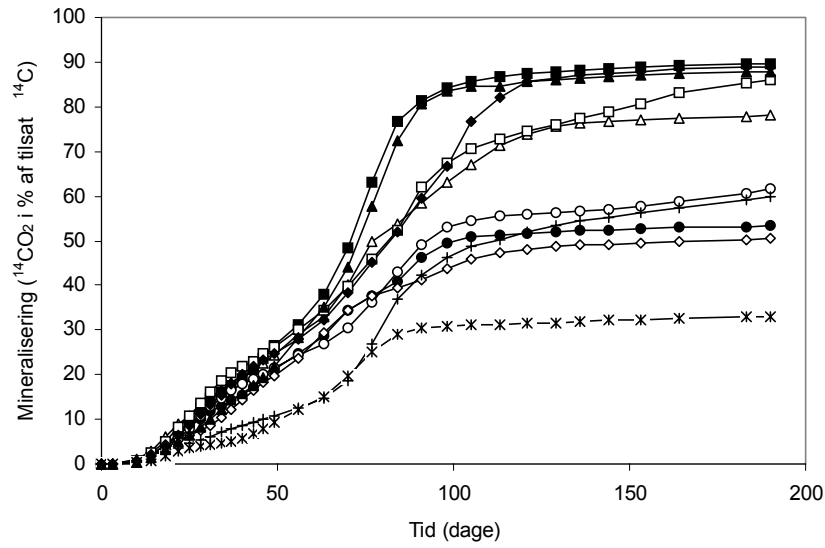
Det største BAM nedbrydningspotentialer blev observeret i jord fra et stiområde omkring et idrætsanlæg i Marstal (figur 1). Her blev mere end 60% af den tilsatte BAM mineraliseret i løbet af en periode på 42 dage. Der blev også udtaget prøver fra overfladen af en tennisbane beliggende ca. 100 m fra stiområdet, og her sås også en meget hurtig nedbrydning af BAM. Nedbrydningspotentialer var dog væsentligt mindre på den samme tennisbane i 10 cm dybde, hvor kun 24% BAM var omsat indenfor en periode på 58 dage. I 30-50 cm dybde var mineraliseringen yderligere reduceret. Det var ikke kun på Ærø, at BAM blev nedbrudt; også i jord udtaget fra et befæstet grusareal på et gartneri i Hvidovre skete der en hurtig nedbrydning af BAM (figur 1). Tilsvarende blev BAM mineraliseret i jord fra en grøft beliggende ca. 100 m fra gartneriet. I en enkelt prøve udtaget fra et andet gartneri (Sengeløse) sås også mineralisering af BAM, om end meget begrænset. Størsteparten af de indsamlede jordprøver (73 prøver) viste dog ikke noget BAM-nedbrydningspotentialer.



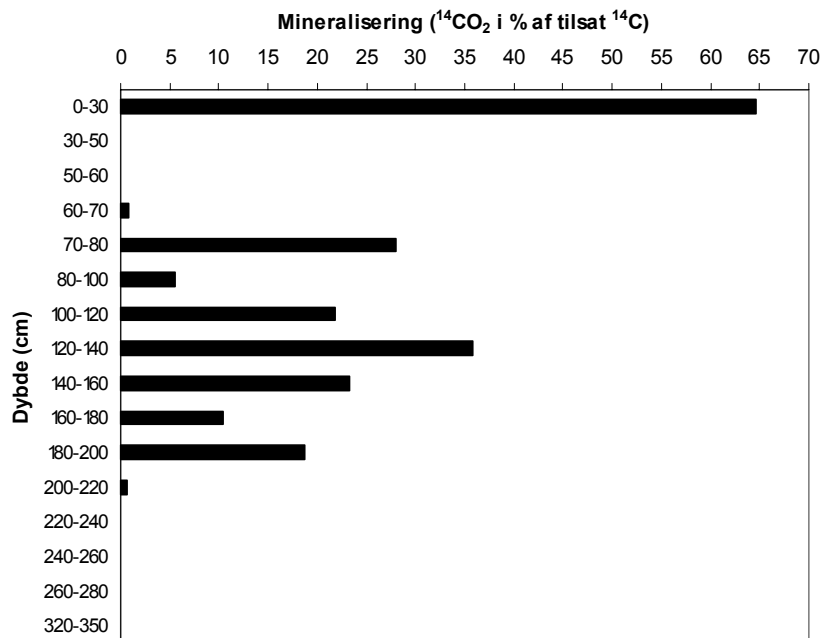
Figur 1. Mineralisering af BAM på forskellige lokaliteter. (■)Stadiumsti, Marstal, (▲)Gårdsplads på gartneri, Hvidovre, (●)Tennisbane 0-10 cm u. t. Marstal (Δ)Tennisbane 10-30 cm u. t. (X) Grøft nær gartneri, Hvidovre, (*)Tennisbane 30-50 cm u. t. Marstal (○) Gartneri, Seneløse, (□)Gartneri, Hedehusene.



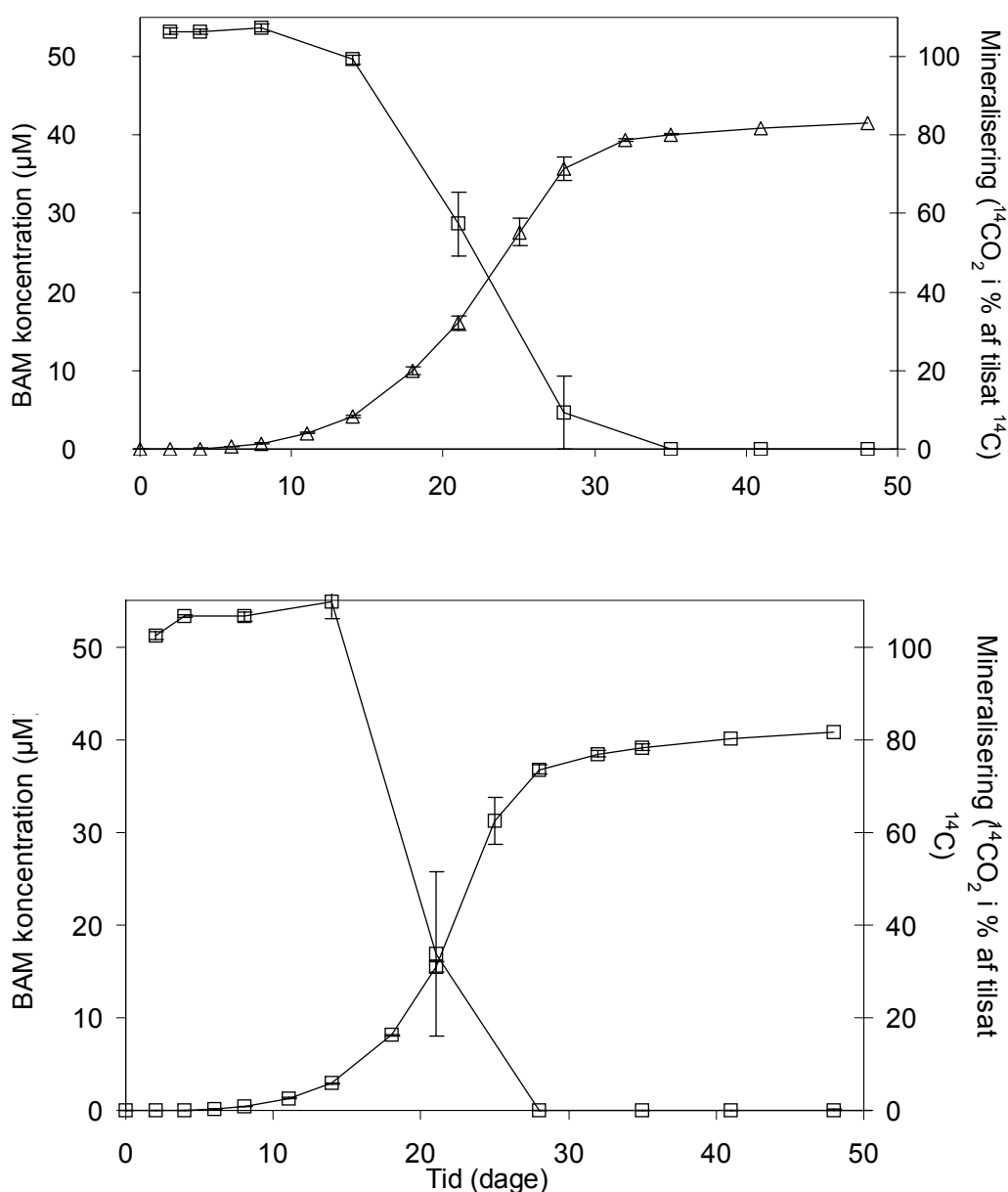
Figur 2. BAM-nedbrydningspotentialets arealmæssige fordeling på gårdsplads i et gartneri, Hvidovre. Kurverne repræsenterer 10 overjordsprøver fordelt som et net med en indbyrdes afstand på ca. 6 m.



Figur 3. BAM-nedbrydningspotentialets arealmæssige fordeling på stadionsti, Marstal. Kurverne repræsenterer 10 overjordsprøver fordelt som et net med en indbyrdes afstand på ca. 1,5 m.



Figur 4. Mineralisering af BAM efter 50 dage i forskellige dybder under stadionsti, Marstal



Figur 5. Primær nedbrydning og mineralisering af BAM i jord fra stadionsti, Marstal (øverst) og gårdsplads på gartneri, Hvidovre, (nederst)

Med det formål at bestemme den arealmæssige heterogenitet i BAM-nedbrydningspotentialet indenfor et givent område blev der udtaget 10 jordprøver på henholdsvis stadionstiaarealet i Marstal og Gartneriet i Hvidovre. På begge lokaliteter sås en meget stor spredning i nedbrydningspotentialet (figur 2 og 3). I Hvidovre var der jordprøver, hvor der stort set ikke blev observeret mineralisering af BAM indenfor de første 80 dage, mens mere end 60% var mineraliseret indenfor samme tidsrum i andre jordprøver udtaget kun ca. 6 m herfra (figur 2). En tilsvarende heterogenitet blev observeret på marstallokaliteten, hvor der ved forsøgets afslutning var mineraliseret fra 33-89%, afhængig af hvor prøven var taget (figur 3). De angivne data er gennemsnit af tre replikater, og det skal bemærkes, at der i flere tilfælde også var en stor variation i nedbrydningspotentialet indenfor de enkelte delprøver. Fælles for de to lokaliteter er dog, at BAM blev mineraliseret i alle jordprøver om end i varierende grad.

Potentialet for mineralisering af BAM blev desuden undersøgt i forskellige dybder under stadionstiaarealet ved Marstal (figur 4). Den største mineralisering sås som ventet i de øverste jordlag, men herunder sås stort set ingen nedbrydning ned til en dybde på ca. 70 cm. Overraskende var der igen et nedbrydningspotentiale i jordprøver udtaget fra 70-200 cm dybde, hvor 6-36% af den tilsatte BAM blev mineraliseret afhængig af dybden. Under 200 cm dybde sås ingen BAM-mineralisering.

Det største BAM-nedbrydningspotentiale blev observeret i overjordprøver fra gartneriet i Hvidovre og fra stadionstiaarealet i Marstal, hvor op til 70% blev mineraliseret. Dette er dog ikke ensbetydende med, at kun 70% af det tilsatte BAM er nedbrudt, idet en del må formodes at indgå i den mikrobielle biomasse. For at undersøge, hvor meget BAM, der reelt var nedbrudt blev der samtidig med mineraliseringen af BAM, målt for BAM-fjernelsen ved hjælp af HPLC analyse. Figur 5 viser, at BAM efter en lag-fase på 10-15 dage hurtigt fjernes fra jorden, samtidig med at stoffet mineraliseres.

DISKUSSION

Generelt var der kun et potentiale for mineralisering af BAM i forskellige steder omkring stadionet i Marstal og gartneriet i Hvidovre. At der ikke sås nedbrydning andre steder, betyder imidlertid ikke, at der ikke har været en nedbrydning af BAM på lokaliteterne, dengang dichlobenil blev anvendt. Målinger udført i forbindelse med projektet ”Pesticider og Vandværker” har vist, at der i dag kun findes meget små mængder af dichlobenil og BAM i overjorde/7/. De fundne koncentrationer af dichlobenil var typisk under 100 µg/kg jord, hvilket skal ses i sammenhæng med, at koncentrationen i overjord umiddelbart efter stoffets anvendelse typisk har været 9000 µg/kg jord (beregnet ud fra doseringsvejledningen /8/ og en antagelse af at mængden har fordelt sig jævnt over de øverste 10 cm jord). Det kan meget vel tænkes, at nedbrydningspotentialet er forsvundet i takt med, at dichlobenil og BAM er forsvundet fra jorden. Vores undersøgelser har vist, at BAM kan nedbrydes, og at mikroorganismene udnytter BAM som en kulstofkilde. Når denne kilde udtømmes, vil der derfor ikke længere være noget vækstgrundlag for de BAM-nedbrydende bakterier.

Nærværende undersøgelse har vist, at potentialet for nedbrydning af BAM kan være heterogent fordelt indenfor et relativt lille område (6 x 20m). Også i forhold til dybden sås et varierende nedbrydningspotentiale, idet BAM kun blev nedbrudt i overjorde og i prøver udtaget i mellem 60 og 200 cm under terræn. Nedbrydning af BAM i overjord/underjord vil uden tvivl have stor betydning for udvaskningen af stoffet til grundvandet. For at få en samlet vurdering af udvaskningen fra et givet område er det dog nødvendigt også at tage hensyn til den naturlige heterogenitet i nedbrydningspotentialet.

LITTERATUR

- /1/ Brusch .W & R. Juhler (2003) Pesticider og nedbrydningsprodukter. I: Jørgensen L.F. (Ed) Grundvandsovervågning 2003 (pp 53-72). GEUS, Copenhagen, www.geus.dk.
- /2/ Clausen L, F. Larsen H.J. Albrechtsen (2004) Sorption of the herbicide dichlobenil and the metabolite 2,6-dichlorobenzamide on soils and aquifer sediments Environ. Sci. Technol. 38: 4510-4518

- /3/ Holtze M. S. og J. Aamand (2004) Naturlige jordbakterier omdanner dichlobenil til 2,6-dichlorbenzamid (BAM). Vintermøde om jord- og grundvandsforurening p. 415-424, ATV Jord og Grundvand.
- /4/ Holtze M. S. A.M.J. Christensen og J. Aamand (2004) Mikrobiel nedbrydning af BAM. Vintermøde om jord- og grundvandsforurening p. 323-300, ATV Jord og Grundvand.
- /5/ Holtze, M. S, R. K. Juhler, J. Aamand, and H. C. B. Hansen (2004) Transformation of dichlobenil to 2,6-dichlorobenzamide (BAM) by soil bacteria harboring nitrile hydratases and amidases or nitrilases. In: *Proceedings of the European Symposium on Environmental Biotechnology*, edited by W. Verstraete, Leiden:A.A. Balkema Publishers, 2004, p. 779-783.
- /6/ Meth-Cohn O and M-X. Wang (1997) An in-depth study of the biotransformation of nitriles into amides and/or acids using *Rhodococcus rhodochrous* AJ270. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 8: 1099-1104
- /7/ Miljøstyrelsen (2002) Pesticider og vandværker. Udredningsprojekt om BAM-forurening. Miljøprojekt nr. 732.
- /8/ Petersen, P.H., P. K. Kryger Jensen, G. C. Nielsen, L. N. Jørgensen, S. F. Nielsen (1997) Vejledning i planteværn, Statens Planteavlsvforsøg, Landskontoret for Planteavl.