

Test af metanoxiderende materialer til brug i biocover systemer

Peter Kjeldsen og Charlotte Scheutz, DTU Miljø

1. Baggrund

Ved etablering af biocover systemer til reduktion af metanemissionen fra affaldsdeponeringsanlæg og gamle lossepladser skal der så vidt muligt identificeres lokalt tilgængelige og egnede materialer, som potentielt kan bruges i et biocoversystem, som metanoxiderende materiale, i gasfordelingslaget, eller til almindelig afdækning af deponioverfladen. Specielt for det metanoxiderende materiale, som ønskes anvendt, er der forskellige materialekrav, som skal være opfyldt for, at materialet kan anses for brugbart. For at kunne dokumentere dette, skal der udføres analyser og test, som udføres på repræsentative prøver. Dette dokument beskriver retningslinjer for, hvordan der opnås repræsentative prøver af det metanoxiderende materiale, samt for analyse og test af materialet.

Som metanoxiderende materialer fokuseres især på kompost og beslægtede materialetyper, som oftest produceres lokalt.

2. Prøvetagning af metanoxiderende materialer

Som angivet i /1/ anbefales det at benytte lokalt produceret, tilpas modnet kompost. Det anbefales også, at komposten sigtes gennem 15 mm sold, og den grove fraktion kasseres. Ofte kan det være relativt store partier af kompost ($> 1000 \text{ m}^3$), som er nødvendige i konkrete biocover systemer, for at opnå tilstrækkelige arealer til at metanoxidationen kan blive effektiv. Oftest vil dette indebære en fremstillingsprocedure, hvor forskellige partier af modnet kompost (evt. indeholdt i kompostmiler) sigtes gennem et 15 mm sold. Herved vil man opnå en løbende produktion af klargjort kompost, hvorfra der tages en 5 liters prøve for hver 50 m^3 produceret materiale. Prøven emballeres i plastpose og opbevares mørkt og køligt ($<5^\circ\text{C}$ i højst to uger). Når materialeproduktionen er tilendebragt blandes alle udtagne prøver grundigt ved udlægning på rengjort gulv eller presenning. Efter blanding udtages en repræsentativ prøve på 5 liter, som benyttes i den videre karakterisering.

I tilfælde af at partier af et metanoxiderende materiale allerede er blevet sigtet, og har været opbevaret i større miler eller bunker, udtages der en repræsentativ prøve fra hvert enkelt parti. Hvis partierne ikke sammenblandes før brug i biocoversystemet, skal der udtages en repræsentativ prøve fra hvert enkelt parti. Hvis partierne blandes før brug, udtages der *en* repræsentativ prøve for det blandede parti. I begge tilfælde udtages prøverne ved følgende metode. For hver 30 m^3 materiale i partiet udtages med jordbor prøvemateriale fra alle dybder (idet tilstedeværelsen af metanoxiderende bakterier kan variere betydeligt med dybde i det opbevarede parti). Boringen laves vinkelret på bunken/milens skrå side i en højde på 1,5 m over underlaget. Der tages en prøve 10 cm under overfladen og efterfølgende en prøve for hver 50 cm

dybde i borehullet til bunden nås. Hver delprøve (repræsenterende én dybde) skal have et volumen på cirka 1 liter. Delprøverne fra alle dybder og lokaliteter indenfor et enkelt parti sammenblandes grundigt ved udlægning på rengjort gulv eller presenning. Efter blanding udtages en repræsentativ prøve på 5 liter, som benyttes i den videre karakterisering. Den videre karakterisering består af en standard kompostanalyse og tests af materialet/materialernes egnethed som metanoxiderende materiale i biocoversystemer.

Ved brug af andet metanoxiderende materiale end kompost benyttes en tilsvarende forbehandling og prøvetagningsprocedure.

3. Standard analyse af det metanoxiderende materiale

Den udtagne prøve af det metanoxiderende materiale sendes til analyse på et laboratorium, der er akkrediteret til analyse af miljøprøver, og der udføres en analyse efter "Kompostbranchens analysegrundpakke /2, 3/.

Analysegrundpakken indeholder de i Tabel 1 opgivne parametre /2, 3/.

Tabel 1. Parametre indeholdt i analysegrundpakken. /2, 3/.

Analyseparameter	Enhed
Total-kvælstof	g/kg ¹
Ammonium-kvælstof	g/kg ¹
Total-phosphor	g/kg ¹
Total-kalium	g/kg ¹
Total-magnesium	g/kg ¹
Total-svovl	g/kg ¹
Konduktivitet	10mS/cm
Surhedsgrad, pH	ingen enhed
Kalkvirkning	g jordbrugskalk/kg ¹
Organisk stof som glødetab	% af tørstof
CEC (kationbytningskapacitet)	meq/100 g tørstof
Tørstof	% af prøven (dvs. af vådvægten)
Rumvægt	kg/L ¹
Partikler < 5 mm	% af tørstof
Sten > 5 mm	% af tørstof

1) massen (i kg) er for foreliggende kompost, dvs. vådvægt

På et udvalg af parametrene fra analysegrundpakken er der opstillet anbefalede kvalitetskriterier, baseret på en litteraturgennemgang af krav stillet til metanoxiderende materialer (se bl.a. /1/ og /6/). De fundne kriterier har i mange tilfælde afvigende enheder end de i kompostanalysen givne (se Tabel 1). Tabel 2 angiver de parametre, hvortil der opstilles anbefalede krav, deres enheder, samt hvordan værdien beregnes ud fra værdierne (og givne enheder) fra analysegrundpakken (Tabel 1).

Tabel 2. Anbefalede krav til benyttet metanoxiderende materiale inklusiv benyttet enhed og beregningsformel ud fra analyseresultater fra analysegrundpakken (se Tabel 1).

Analyseparameter	Enhed	Kvalitetskrav	Beregningsformel
Tørrumvægt	g tørvægt/L	260 - 520	= 1000·(Tørstof/100)·Rumvægt
Vandindhold ¹	g/g tørvægt	0,3-0,5	=(1 - Tørstof/100)/(Tørstof/100)
Total porøsitet ²	% porevolumen af totalvolumen	60 - 80	=100·(1- Tørrumvægt/Partikeldensitet)
Total-nitrogen	mg/kg tørvægt	>5000	= 1000·Total-kvælstof/(Tørstof/100)
Ammonium-nitrogen	mg/kg tørvægt	< 350	= 1000·Ammonium-kvælstof/(Tørstof/100)
Surhedsgrad, pH	ingen enhed	6,5 - 8,5	Tages direkte fra analyseresultat
Organisk stof som glødetab	% af tørstof	>15%	Tages direkte fra analyseresultat
Tørstof	% af prøven (dvs. af vådvægten)	50-80	Tages direkte fra analyseresultat

1) Hvis det metanoxiderende materiale er under kvalitetskravet bør det opfuges før test for respiration/metanoxideringsrate til vandindhold på cirka 0,3 g/g tørvægt. Såfremt at materialet er meget vådt bør det lufttørres ved udspredding på plastdug indtil vandindhold er cirka 0,3 g/g tørvægt før tests gennemføres.

2) Parameteren "Partikeldensitet" indgår i formlen. Kan sættes til 1,3 kg/L baseret på værdier i litteraturen, /4, 5/.

4. Test af materialers egnethed som metanoxiderende materiale i biocoversystemer

Det metanoxiderende materiale skal opfylde følgende anbefalede acceptværdier:

Respirationstest: < 48 µgO₂/g materiale (tørvægt) og time

Metanoxiderationstest: > 20µg CH₄/g materiale (tørvægt) og time

4.1 Klargøring og opsætning af batchbeholdere

Materialets egnethed til at oxidere metan samt materialets stabilitet i form af iltforbrug testes ved udførelse af batchforsøg. Batchforsøgene udføres i glasbeholdere (f.eks. 500 mL) med tætsluttende låg - som tillader, at der løbende kan udtages gasprøver - f.eks. en butylgummiprop fastholdt med et skrue-låg. For hver test opstilles to ens beholdere (duplikater). Der udtages en repræsentativ prøve af materialet, som ønskes testet. Sten og større grene (> 2-3 cm) sorteres fra med hånden. Prøvens vandindhold bestemmes på en delprøve og resten opfuges eller lufttørres til et vandindhold på omkring 0,3 gram vand/gram materiale (tørstof). Det anbefales, at opfugtningen af prøven sker ved at spraye materialet med vand. Ved lufttørring af prøven er det vigtigt, at prøven ikke udtørres, da det kan nedsætte de metanoxiderende bakteriers aktivitet. Der tilsættes ca. 100 gram materiale (tørstof-basis) til en beholder med et volumen på ca. 500 mL. Det sikres, at materialet er jævnt fordelt i bunden af beholderen. Det er således vigtigt, at materialet ikke er samlet i en klump, da gastransporten ind i materialet nedsættes væsentlig under sådanne forhold. Der opstilles også kontrolforsøg, dvs. batchforsøg uden tilsætning af materiale. Disse udføres også som duplikater. Kontrolforsøgene tester, om de anvendte glasbeholdere og propper er tætte. Kontrolforsøgene behandles på samme måde som de aktive forsøg – dvs. der udtages samme antal gasprøver. Forsøgene udføres ved stuetemperatur (22 °C). Under forsøgene vil trykket i forsøgsbeholderen ændres en smule, da den mikrobielle omsætning medfører en volumenreduktion af gasfasen. Udtagning af større mængder

gasprøver til analyse vil ligeledes medføre en volumen- og trykreduktion i beholderne, hvorfor prøvemængden ved gasanalyse bør begrænses (<1-2 mL per prøvetagningsgang).

4.2 Test af respirationsrate (iltforbrug)

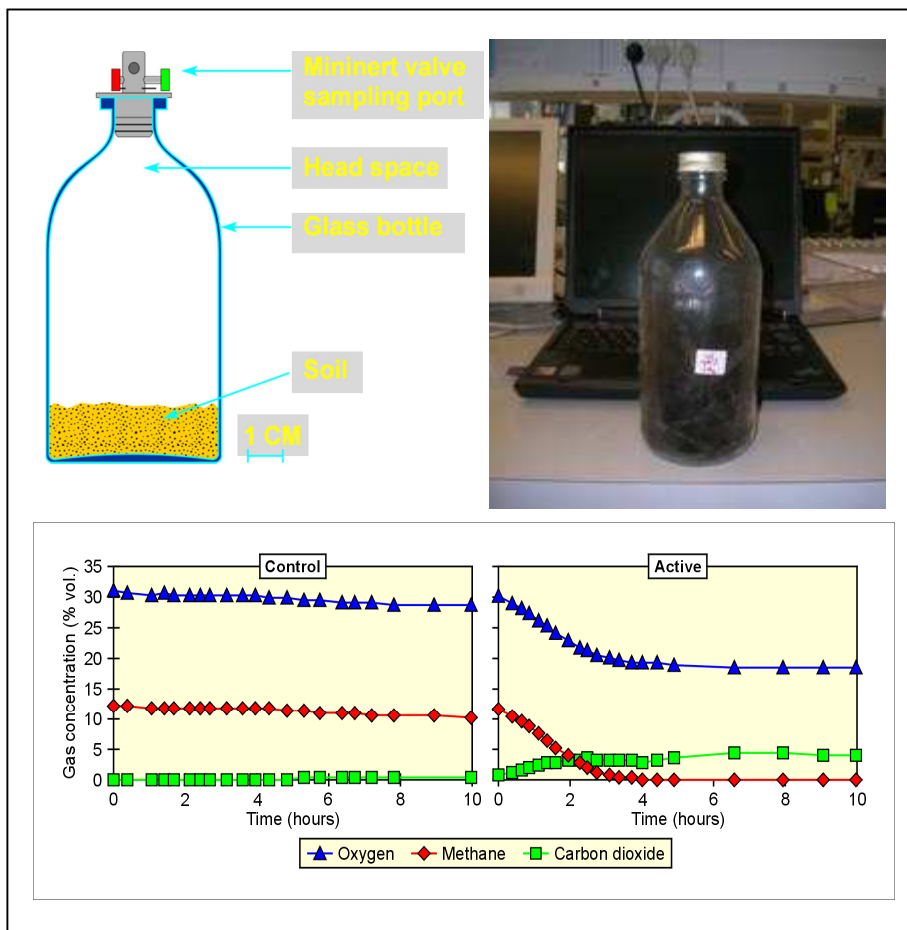
Efter tilsætning af materiale lukkes beholderne. Umiddelbart efter lukning udtages den første gasprøve, herefter udtages 1 til 3 gasprøver samme dag. Alle gasprøver analyseres for O₂ og CO₂ ved gaskromatografisk analyse. De følgende dage udtages flere gasprøver (ca. 3-5 prøver), indtil der er sket et signifikant fald i koncentrationen af O₂ samt en stigning i koncentrationen af CO₂. Inden udtagning af gasprøverne vendes beholderne forsigtigt for at sikre opblanding af gasfasen i beholderne. Testperioden vil afhænge af materialets aktivitet, men forventes som oftest at være mellem 1-5 dage. De målte koncentrationer afbilledes i en graf, som viser koncentrationen af O₂ og CO₂ som funktion af tiden – der bør som minimum være fire til seks datapunkter pænt fordelt over testperioden. Raten for forbruget af O₂ (respirationsraten) beregnes som hældningen på den bedst "fittende" linje og normaliseres til mængden af materiale i beholderen. Kun de data, hvor der ses et lineært fald i O₂ koncentrationen, bør indgå i beregningen af O₂-forbruget. Det vil sige, at data fra en eventuel lagfase (tilvænningsperiode med lav eller ingen O₂-omsætning) ikke bør indgå i beregningen af raten. Herved beregnes den maksimale respirationsrate. For den udregnede respirationsrate beregnes den tilhørende lineære korrelationskoefficient, R², som indikerer, hvor godt datasættet beskrives af den lineære funktion. Til beregning af respirationsraten bør indgå minimum fire punkter på den lineære del af omsætningskurven og R² bør være højere end 0,8. På baggrund af duplikater beregnes en gennemsnitlig respirationsrate samt standardafvigelse. Respirationsraten angives per gram tørvægt i enheden µg O₂/g materiale (tørvægt) og time. Data fra kontrolforsøg afbilledes ligeledes, og der bør ikke være væsentlige ændringer (+/- 15%) i koncentrationen af O₂ og CO₂.

4.3 Test af metanoxideringsrate (metanomsætning)

Efter tilsætning af materiale, lukkes beholderne, og der udtages ca. 100 mL af luftindholdet i beholderen – eventuelt ved brug af en sprøjte med kanyler. Herefter tilsættes ca. 100 mL ren CH₄, hvilket giver en gasfordeling i flasken på ca. 12-15 %vol. metan og 20 %vol. O₂. Umiddelbart efter lukning af flaskerne og tilsætning af metan, udtages den første gasprøve, herefter udtages 1 til 3 gasprøver samme dag. Alle gasprøver analyseres for CH₄, O₂ og CO₂ ved gaskromatografisk analyse. De følgende dage udtages flere gasprøver (ca. 3-5 prøver) indtil der er sket et signifikant fald i koncentrationen af CH₄ og O₂ samt en stigning i koncentrationen af CO₂. Der analyseres for O₂ for at sikre, at der er ilt tilstede under hele oxidationstiden og for CO₂ som en indikation af, at faldet i CH₄ skyldes oxidation af CH₄ med dannelse af CO₂. Iltforbruget samt dannelsesraten af CO₂ skulle gerne være større end under respirationstesten. De målte koncentrationer afbilledes i en graf, som viser koncentrationen af CH₄, O₂ og CO₂ som funktion af tiden – der bør som minimum være fire til seks datapunkter pænt fordelt over testperioden. Raten for oxidation af CH₄ beregnes som hældningen på den bedst "fittende" linje, og normaliseres til mængden af materiale i beholderen. Kun de data, hvor der ses et lineært fald i CH₄-koncentrationen bør indgå i beregning af metanoxideringsraten. Det vil sige, at data fra en eventuel lagfase (tilvænningsperiode med lav eller ingen CH₄-omsætning) ikke bør indgå i beregningen af raten. Ligeledes bør data, hvor O₂ indholdet er lavt (<3%) heller ikke indgå, da CH₄ oxidationen under disse forhold vil være begrænset og gå i stå, når iltten slipper op. Til beregning af metanoxideringsraten bør indgå minimum fire punkter på den lineære del af omsætningskurven og R² bør være højere end 0,8. På baggrund af duplikater beregnes en gennemsnitlig

metanoxideringsrate samt standardafvigelse. Metanoxideringsraten angives per gram tørvægt i enheden $\mu\text{g CH}_4/\text{g}$ materiale (tørvægt) og time. Data fra kontrolforsøg afbilledes ligeledes, og der bør ikke være væsentlige ændringer ($\pm 15\%$) i koncentrationen af CH_4 og O_2 . Hvis raten for metanoxidering ikke overstiger nedenstående acceptværdi kan man gentilsette metan og gennemføre testen igen.

Metanoxideringsforsøgene skal udføres med frisk materiale. Såfremt at materialet har ligget på køl i længere tid (mere end 1-2 uger), bør materialet tilføres CH_4 inden testen udføres. Den procedure har til formål at aktivere de metanoxiderende bakterier og undgå lagfaser i begyndelsen af forsøget. Materialet aktiveres ved at tilsætte CH_4 til beholderne (100 mL) og lade dem stå ved stuetemperatur i ca. 24 timer (natten over) inden forsøget til test af metanoxideringsraten udføres. Efter ca. 24 timer åbnes beholderne og skylles med luft for eksempel vha. en stor sprøjte. Beholderen lukkes, og metanoxideringsforsøget startes, jf. ovenstående. Figur 1 viser et eksempel på opsætning af batchforsøg samt resultater fra et metanoxideringsforsøg udført i en 500 mL glasflaske med 100 g kompost.



Figur 1. Eksempel på opsætning samt resultater fra et metanoxideringsforsøg udført i en 500 mL glasflaske med 100 g kompost. Det bemærkes, at forsøgsperioden på den viste figur er meget kort (< 5 timer). Det skyldes, at der i det viste eksempel er tale om en meget aktiv kompost, hvor metanen omsættes hurtigt. Det kan dog være svært at vide på forhånd, hvor lang tid metanomsætningen forventes at tage.

5. Referencer

- /1/ Kjeldsen, P. & Scheutz, C.(2016): Etablering og monitorering af biocoversystemer på affaldsdeponeringsanlæg – Vidensopsamling. Miljøprojekt nr. 1814172 3807 4172 3807 7, Miljøstyrelsen, København.
- /2/ Miljøstyrelsen (1999): Standardiseret produktblad for kompost, 3. Analysemetoder for kompost. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 8 1999 , (<http://www.statensnet.dk/pligtarkiv/fremvis.pl?vaerkid=5461&repid=0&filid=33&iarkiv=1>). Tilgået 13-01-2017.
- /3/ Miljøstyrelsen (1999): Standardiseret produktblad for kompost, 4. Standardisering af produktblad. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 8 1999, (<http://www.statensnet.dk/pligtarkiv/fremvis.pl?vaerkid=5460&repid=0&filid=34&iarkiv=1>). Tilgået 13-01-2017.
- /4/ Agnew, J.M. & Leonard, J.J.(2003): The physical properties of compost. Compost Science & Utilization, 11(3), 238-264.
- /5/ Mohee, R. & Mudhoo, A.(2005): Analysis of the physical properties of an in-vessel composting matrix. Powder Technology, 155, 92-99.
- /6/ Huber-Humer, M., Röder, S. & Lechner, P.(2009): Approaches to assess biocover performance on landfills. Waste Management, 29, 2092-2104.