



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Implementering af bioelektrode- teknologi til forbedring af vandmiljøet MUDP-projekt

MUDP

September 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Stefan Trapp, DTU

Karl Rasmus August Haxthausen, DTU

Ulrich Bay Gosewinkel, Aarhus Universitet

Dorthe Groth Petersen, NIRAS

Steffen Larsen Aggerholm, NIRAS

Winnie Marie Stald Holdt, NIRAS

Fotos:

Karl Rasmus August Haxthausen, DTU

ISBN: 978-87-7038-624-1

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram

Projektet, som er beskrevet i denne rapport, er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet, der støtter udvikling, test og demonstration af miljøteknologi.

MUDP investerer i udvikling af fremtidens miljøteknologi til gavn for klima og miljø i Danmark og globalt, samtidig med at dansk vækst og beskæftigelse styrkes. Programmet understøtter dels den bredere miljødagsorden, herunder rent vand, ren luft og sikker kemi, men understøtter også regeringens målsætninger inden for klima, biodiversitet og cirkulær økonomi.

Det er MUDP's bestyrelse, som beslutter, hvilke projekter der skal modtage tilskud. Bestyrelsen betjenes af MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen.

MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5, 5000 Odense | Tlf. +45 72 54 40 00

Mail: ecoinnovation@mst.dk
[MUDP's hjemmeside](#)

Denne slutrapport er godkendt af MUDP, men det er alene rapportens forfatter/projektlederen, som er ansvarlige for indholdet. Rapporten må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Forord	6
2.	Sammenfatning og konklusion	7
2.1	Udvikling af bioelektroden	7
2.2	Bioelektroders effekt på eutrofiering	7
2.3	Bioelektroders effekt på klima	8
2.4	Bioelektroders effekt på miljøfarlige stoffer	8
2.5	Perspektiver	8
3.	Baggrund	9
3.1	Eutrofiering	9
3.1.1	Internationale forpligtelser	12
3.1.2	Danske tiltag	12
3.1.3	Virkemidler til sørestaurering	13
3.1.3.1	Iltning af bundvand	13
3.1.3.2	Fjernelse af bundsediment	14
3.1.3.3	Kemisk fældning af fosfor	15
3.1.3.4	Bio-manipulation	15
3.1.3.5	Opsummering - sørestaurering	15
3.2	Klima	15
3.3	Miljøfarlige stoffer	16
4.	Bioelektroder som løsning	17
5.	Formål	19
6.	Udvikling af bioelektroden	20
6.1	Teorien bag bioelektroder	20
6.2	Design af bioelektroder til laboratorieforsøg	21
6.3	Laboratorieforsøg	21
6.3.1	Effekt af bioelektroder i laboratorieskala-forsøg	22
6.4	Opskalering af bioelektroder til Mesocosmos	23
6.5	Optimering af bioelektroden	25
6.6	Opskalering til sø	26
7.	Bioelektroders effekt på eutrofiering	27
7.1	Binding af fosfor i sedimentet med forskellige typer af elektroder	27
7.1.1	Metal fra elektroden binder ikke fosfat	27
7.1.2	Fosfat frigives naturligt fra det iltfrie sediment	28
7.1.3	Positiv effekt af bioelektroderne på binding af fosfat	29
7.1.4	Påførsel af spænding	30
7.2	Binding af fosfat i fuld skala sø-installation	30
7.3	Bioelektroders effekt på det mikrobielle samfund i den eutrofe søbund	34
7.4	Fosfor massebalance	35
7.5	Andre studier	36
7.6	Konklusion – Bioelektroders effekt på eutrofiering	36

8.	Bioelektroders effekt på klima	37
8.1	Forsøget	37
9.	Bioelektroders effekt på miljøfarlige stoffer	39
9.1	Undersøgelse af olienedbrydning med bioelektroder	39
9.2	Undersøgelse af TBT-nedbrydning med bioelektroder	40
10.	Konklusion	45
11.	Perspektiver	46
12.	Referencer	47
Bilag 1.	Udvikling og beskrivelse af teknologien	51
Bilag 1.1	Teknisk baggrund for projektet	51
Bilag 1.2	Test af materialer til elektroder	55
Bilag 1.3	Baggrund om Søllerød Sø	56
Bilag 1.4	Analyser	57
Bilag 1.5	Forsøg med olienedbrydning	58
Bilag 2.	Supplerende resultater	59
Bilag 2.1	Design af bioelektroderne	59
Bilag 2.2	Laboratorieforsøgene	59
Bilag 2.3	Mikrobiologiske undersøgelser	60

1. Forord

Denne rapport beskriver udviklingsarbejdet inden for projektet "Implementering af bioelektrodeteknologi til forbedring af vandmiljøet", som er støttet økonomisk af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet.

Anvendelsen af bioelektrodeteknologien er i dette projekt testet i forhold til fosfor-immobilisering og metan-dannelse i søer samt TBT og olie i havnesediment. Da der kan være forskellige interesser i forhold til anvendelsen af bioelektroder, vil afrapporteringen i denne rapport bestå af en individuel behandling af hver af de tre ovenstående anvendelser. På den måde vil hvert kapitel (om henholdsvis eutrofiering, klima og miljøfarlige stoffer) kunne læses individuelt, og derved give læseren mulighed for at målrette sin læsning om dette store og spændende projekt.

Vi takker Thomas Rützou fra Miljøstyrelsen for hans støtte. Vi vil gerne takke Ugo Marzocchi, Marie Braad Lund og Andreas Schramm for DNA-baserede samfundsanalyser (Fig. 18 & Bilag 2.3).

Vi vil derudover gerne takke Anders Verner sen og 'Lystfiskerforeningen', som elskværdigt tillod regelmæssig brug af deres båd i Søllerød Sø, og Inge Thorsgaard og Sissel Christine Haar Olesen fra Rudersdal kommune for samarbejde og feltundersøgelsestilladelser. Vi vil også gerne takke de gode mennesker, der bor omkring søen for at lade os arbejde i sådanne dejlige omgivelser og for de mange gode spørgsmål. Endelig takker vi Bent Skov for at dele sin tid, udstyr og ekspertise.

2. Sammenfatning og konklusion

Nationalt og globalt er vandmiljøet under pres fra menneskelige aktiviteter. Nogle af de mange konsekvenser heraf er tab af biodiversitet, forurening og udledning af klimagasser. Der er derfor behov for både at reducere den menneskelige påvirkning af vandmiljøet og udvikle metoder til afhjælpning af de påvirkninger, som allerede har fundet sted.

I mange søer, og andre vandområder, er der problemer med kunstigt høje fosfor niveauer, som følge af menneskelige udledninger, hvilket kan resultere i en øget produktion af planteplankton, iltsvind og ultimativt tab af biodiversitet. Men selv hvis udledningen af fosfor reduceres betydeligt, vil den eksisterende pulje af fosfor fortsat forårsage problemer for vandmiljøet, når puljen sæson efter sæson frigives fra sedimentet til vandsøjlen. Disse forhold kan udover tab af biodiversitet også resultere i en øget frigivelse af klimagassen metan fra søbunden.

Menneskelige aktiviteter resulterer også ofte i udledning af miljøfarlige stoffer til miljøet, hvilket også kan have store konsekvenser for både dyreliv og menneskers sundhed.

Formålet med dette "proof-of-concept" studie var at afprøve, udvikle og optimere bioelektroder som potentiel teknologi til at binde fosfor i sedimentet, hindre metanfrigivelse og nedbryde miljøfarlige stoffer. Metoden bag bioelektroder er baseret på installation af to forbundne metal-elektroder med stor overflade i hhv. det iltfattige sediment og den iltrige vandsøjle. Den elektriske forbindelse resulterer i en oxidation af sedimentet og en forøget aktivitet af den naturlige bakterieflora i sedimentet. Bioelektrode-teknologien er enkel og langt billigere end tilgængelige metoder som eksempelvis iltning, og bioelektroderne kræver desuden kun meget lidt vedligeholdelse.

2.1 Udvikling af bioelektroden

Udviklingen af bioelektroderne fra laboratorieskala til fuldskala-test i sø viste, at rustfrit stål (AISI316) er et praktisk materiale til bioelektroder med god holdbarhed i miljøet, selv over en periode på 4 år. Bioelektrodernes oxiderende effekt på miljøet kunne øges yderligere ved tilsætning af elektrisk ledende grafit partikler til søbunden. Resultater fra studiet viste derudover, at afstanden mellem elektroden i vandsøjlen og elektroden i søbunden havde meget lille betydning, med et fald på 0-1 % i det elektriske potentiale for hver 1 m horisontal afstand og et fald på 1-3 % i det elektriske potentiale for hver 1 m afstand lateralt.

2.2 Bioelektroders effekt på eutrofiering

Sediment uden tilstedeværelse af ilt eller uden bioelektrode frigiver naturligt fosfor over tid.

Denne frigivelse sker sandsynligvis som følge af mikrobiel nedbrydning af organisk materiale eller indirekte som følge af en mikrobiel pH sænkning der opløser bundet fosfor. Dette blev bekræftet i forsøgssopstilling uden bioelektroder og i forsøg med bioelektroder uden kobling mellem de to elektroder i sedimentet og vandsøjlen.

Undersøgelserne i studiet med koblede bioelektroder viste derimod, at koncentrationen af fosfor, målt som opløst fosfat i vandfasen og porevandet, reduceres med >50 % med bioelektroder og dermed bindes i sedimentet. Den samme tendens ses for koncentrationen af opløst jern. Resultaterne viser derfor, at de to stoffer med alt sandsynlighed bindes i sedimentet, sandsynligvis som jernfosfat. Dette beviser bioelektrodernes positive effekt på tilbageholdelsen af den interne fosforpulje, og at bioelektroderne ved deres tilstedeværelse erstatter iltens funktion og derved opretholder jern-fosfor-komplekset på trods af dårlige iltforhold.

2.3 Bioelektroders effekt på klima

Næringsrige søer og vådområder har en høj primærproduktion, som også medfører en høj iltforbrugende omsætning af organisk materiale i sedimentet. Konsekvensen af dette er produktion og frigivelse af metan. Undersøgelserne i dette studie viste, at frigivelsen af metan fra næringsrigt sediment hindres næsten fuldt ud ved tilstedeværelsen af bioelektroder. Det gælder både for bioelektroder i stål og bioelektroder med grafitpartikler, som øger bioelektrodens kontaktflade. Det gælder desuden også for elektroder med påført spænding, som dog ikke viste forbedring i forhold til den naturlige spændingsforskel.

Den præcise mekanisme for hæmning i metanfrigivelse kendes ikke, men målinger af redoxpotentialer i sedimentet viste, at redoxpotentialet blev hævet til det niveau hvor metanproduktion typisk hæmmes. Dermed kan en af forklaringerne være hæmning af metandannelsen, foruden en mikrobiologisk nedbrydning af metan, som også må forventes ved tilstedeværelse af bioelektroderne.

2.4 Bioelektroders effekt på miljøfarlige stoffer

Nedbrydning af olie og andre miljøfarlige stoffer sker naturligt ved hjælp af tilstedeværende mikroorganismer, men nedbrydningen går langsomt uden tilstedeværelsen af ilt. I dette studie undersøgte vi nedbrydning af råolie ved hjælp af bioelektroder, uden andre energikilder til stede. Specielt ved forsøg med tilsætning af grafitpartikler var bioelektroderne yderst effektive til at nedbryde råolie. Undersøgelserne viste også indikationer på, at bioelektroderne kan nedbryde det problematiske stof TBT.

2.5 Perspektiver

Undersøgelserne i dette studie har fokuseret på den tekniske udvikling af bioelektroderne og 'proof-of-concept' tests i forhold til stofferne fosfor, metan, olie og TBT, men mulighederne for brugen af bioelektroder er mange. Overordnet har bioelektroderne potentiale i forhold til mange typer af problemer i akvatiske miljøer, hvor iltfrie betingelser giver udfordringer. Det kunne være i forbindelse med marin- eller ferskvands fiskeproduktion, regnvandsbassiner med afvanding fra befæstede arealer eller i forbindelse med dræning af vand fra landbrugsarealer.

3. Baggrund

Vandmiljøet i Danmark og på verdensplan er under stort pres på grund af den meget stærke påvirkning fra menneskelige aktiviteter, som blandt andet resulterer i, at vandmiljøet tilføres unaturligt store mængder næringsstoffer og miljøfarlige stoffer. Resultaterne af det menneskelige pres kan være eutrofiering af overfladevand, høje metan-emissioner og øget forurening med miljøfarlige stoffer. Alt sammen med negative konsekvenser for blandt andet biodiversitet, rent vand og rekreative formål.

I 2015 blev verdensledere i FN enige om at opfylde 17 globale mål for en bæredygtig udvikling (SDG'er) for både mennesker og planeten (FN, 2015). I målene er der et tydeligt stort globalt fokus på at beskytte og genoprette ferske økosystemer. Det er både specificeret i SDG6, SDG13, SDG14 og SDG15, hvor det tilstræbes at:

1. Sikre at hele verdens befolkning har adgang til Rent vand og sanitet (SDG6) og som en del af det beskytte og gendanne vandrelaterede økosystemer som eksempelvis søer.
2. Gøre en indsats for at bekæmpe klimaforandringerne (SDG13).
3. Beskytte havmiljøet og sikre bæredygtig brug af havene (SDG14), hvilket inkluderer at forhindre eller nedsætte den massive eutrofiering af kystområder, der finder sted.
4. Beskytte og genoprette Livet på Land (SDG15) og som en del af det beskytte og fremme biodiversitet i ferskvandsområder – inklusiv søer.

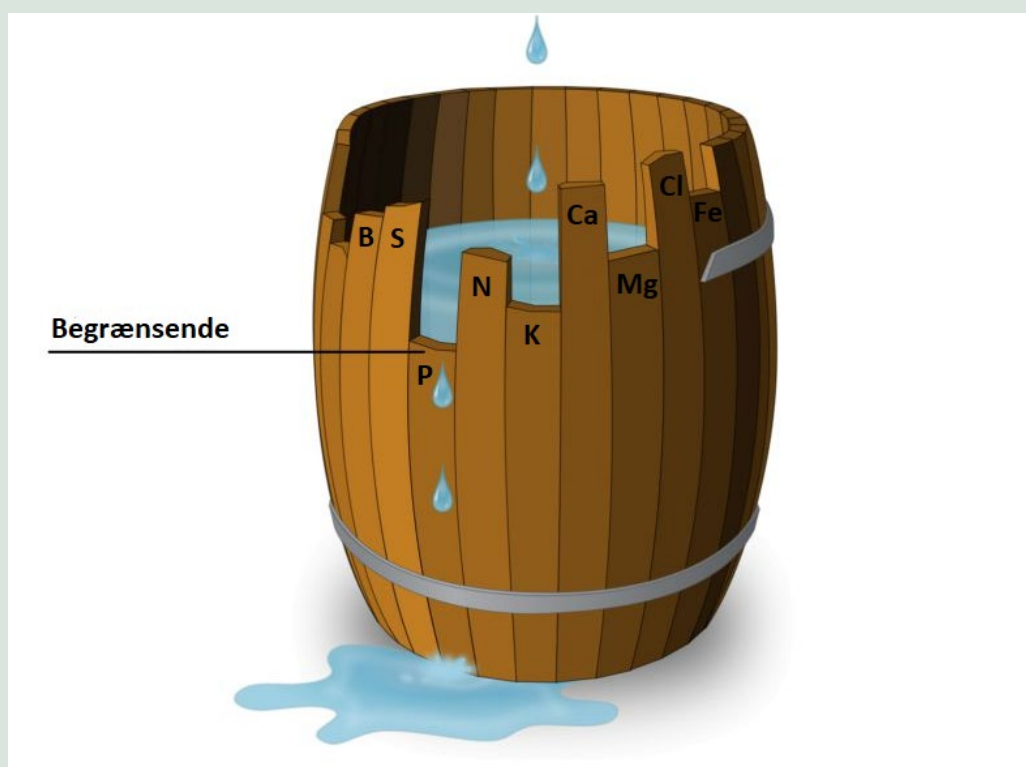
Hvis vi ønsker at leve op til FN's Verdensmål for bæredygtig udvikling, og hvis vi ønsker et rent og sundt vandmiljø – både i Danmark og globalt – skal der handling til. Det er først og fremmest nødvendigt med forebyggende handling for at fjerne årsagerne til problemerne. Men samtidig er vi også nødsaget til at finde nye løsninger, som skal være konkurrencedygtige på pris, til afhjælpning af allerede eksisterende problemer. Udviklingen af ny teknologi er derfor helt essentiel i forhold til at leve op til FN's Verdensmål.

I afsnittene nedenfor beskrives udfordringerne med eutrofiering, klima og miljøfarlige stoffer yderligere i detaljer. Der er fokus på søer som økosystemer, men mange aspekter gælder også for havet.

3.1 Eutrofiering

Eutrofiering sker, når et vandområde modtager flere næringsstoffer end det oprindelige økologiske system kan håndtere, da der herved kan ske en øget vækst af planteplankton. Planteplankton er afhængig af næringsstoffer, lys og pH som begrænsende faktorer for deres vækst. Begrænsningen af næringsstoffer i vandmiljøet kan visualiseres med det såkaldte "Liebig's kar" (FIGUR 1), hvor vandet i karret symboliserer potentiel vækst af planteplankton. Som det ses på figuren, vil det korteste bræt i karret få vandet til at løbe over, hvilket symboliserer, at væksten styres af en begrænsende faktor.

De næringsstoffer, som planterne optager mest af, er kvælstof og fosfor, og en høj tilførsel af disse til vandmiljøet kan derfor have store konsekvenser. Danske søer har generelt et højt indhold af kvælstof, og det er derfor fosfor, som i de fleste danske søer er den begrænsende faktor for vækst af planteplankton (Miljøstyrelsen.dk, 2020). Det vil generelt sige, at jo mere fosfor der er i søen, desto mere planteplankton kan der forekomme.



FIGUR 1. "Liebig's kar" viser potentialet for plantevækst, hvor væksten altid vil begrænses af en af de nødvendige faktorer. I dette tilfælde kan det ses, at bjælken med fosfor (P) er mindst, og væksten vil derfor begrænses af fosfor. Figur baseret på "Liebig's barrel" først illustreret af Whitsen og Walster (1912).

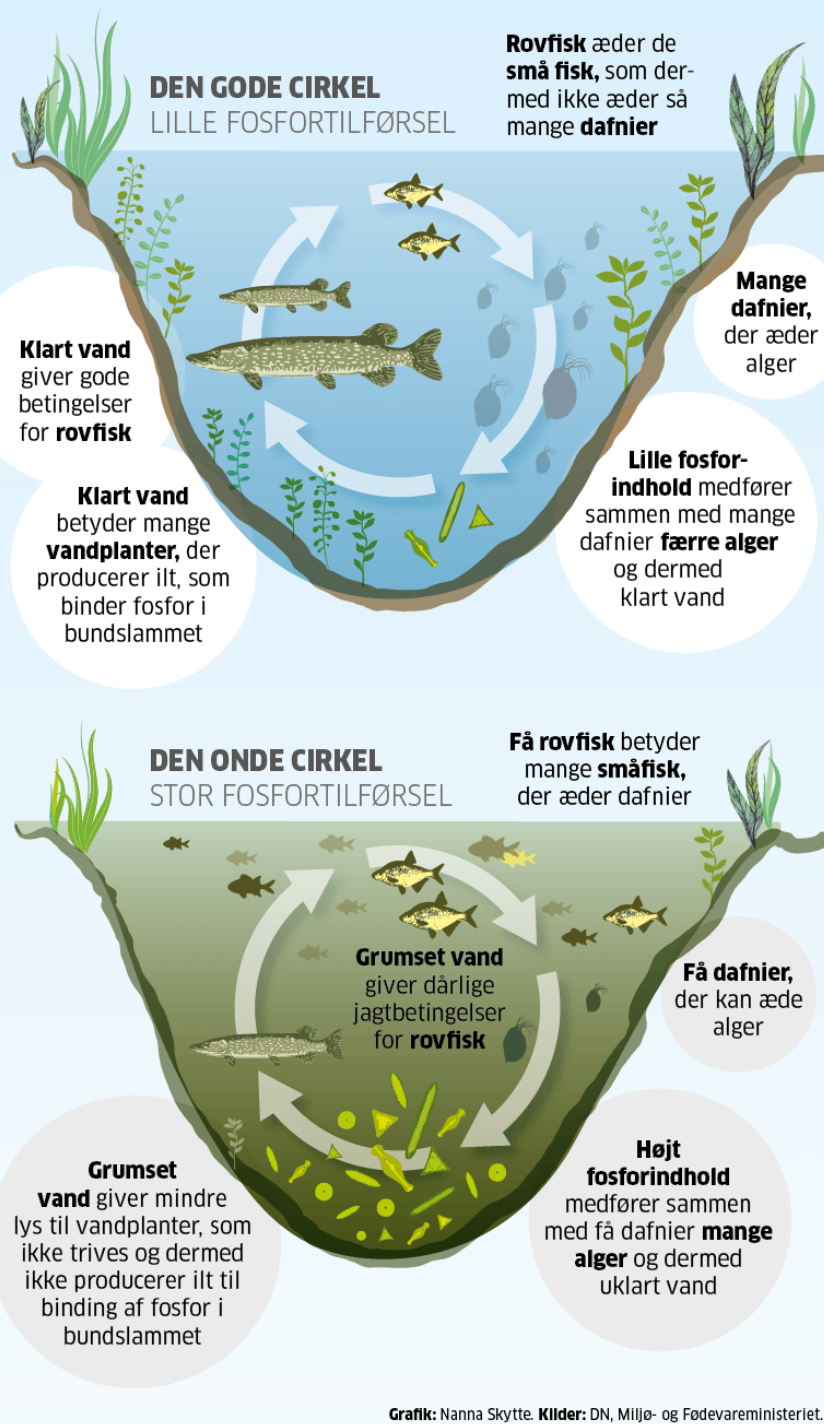
Hvis mængden af planteplankton bliver for høj, kan det have store konsekvenser for søen. Planteplankton består af mikroskopiske alger, der har brug for lys, og de vil derfor lægge sig som et lag i den øvre del af søen. Bliver laget for tykt, vil det skygge for lyset til de bundlevende planter, hvilket resulterer i, at mange bundlevende planter ikke kan overleve og blandt andet producere ilt og levesteder til andre bundlevende organismer. Derudover vil den dårligere sigtbarhed, som et resultat af mangel på lys, påvirke de større rovfisk i søen, der bruger synet til at søge føde med. Dermed vil der opstå en ubalance i fiskesamfundet, hvor der typisk vil være dominans af skalle, brasen og andre fredfisk. Derved vil oprindelige arter i de mest næringsrige søer potentielt erstattes af få arter.

Iltniveauet ved bunden af søen vil også påvirkes, når dødt planteplankton synker til bunds og nedbrydes. Mikroorganismer nedbryder de døde alger og frigiver under nedbrydningen næringsstoffer til vandsøjlen, som igen kan bruges til algevækst. Iltforbrug fra nedbrydningen ved bunden kan derudover blive så stort, at det medfører iltsvind, hvilket fjerner livsgrundlaget for nogle arter, mens få og robuste arter, der eksempelvis kan leve ved de lave iltkoncentrationer favoriseres – ultimativt vil det resultere i et tab af biodiversitet.

I en næringsfattig sø er vandet klart nok til, at bundlevende planter kan få sollys, og at rovfisk har gode jagtforhold. Det resulterer i gode bundforhold i søen og i en naturlig regulering af mængden af småfisk (fredfisk), der spiser dafnier. Ved at flere dafnier overlever, vil mængden af planteplankton mindskes, da dette er føde for dafnierne. Der vil derfor ske en selvforstærkende positiv effekt i en sø med lav næringstilførsel og klart vand. På FIGUR 2 kan ses en grafisk fremstilling af scenarierne med henholdsvis lav og høj næringstilførsel til søerne.

FOR MEGET FOSFOR FORURENER SØERNE

Når en sø tilføres for meget fosfor, øges produktionen af alger (planteplankton), og vandet bliver uklart. De mange alger påvirker hele fødekæden i søen i negativ retning, idet der bliver dårligere betingelser for undervandsplanterne, der skygges væk.



FIGUR 2. Øverst ses "den gode cirkel", hvor næringstilførslen er lav, og der derfor sker en selvforstærkende positiv effekt i søen. Nederst ses "den onde cirkel", hvor der er en stor fosfortilførsel, hvilket giver dårlige forhold i søen (ing, 2016).

Udover at påvirke den biologiske funktion af søen, så mister næringsrige søer i høj grad også deres værdi for rekreative aktiviteter på grund af vandets ringe kvalitet og eventuelle lugtgener som følge deraf. Aktiviteter som fiskeri, badning og sejlads vil potentielt begrænses, og søen kan blive fravalgt som rekreativt udflugtsmål. I et globalt perspektiv har næringstilførsel også stor betydning for søers anvendelse som kilde til drikkevand.

3.1.1 Internationale forpligtelser

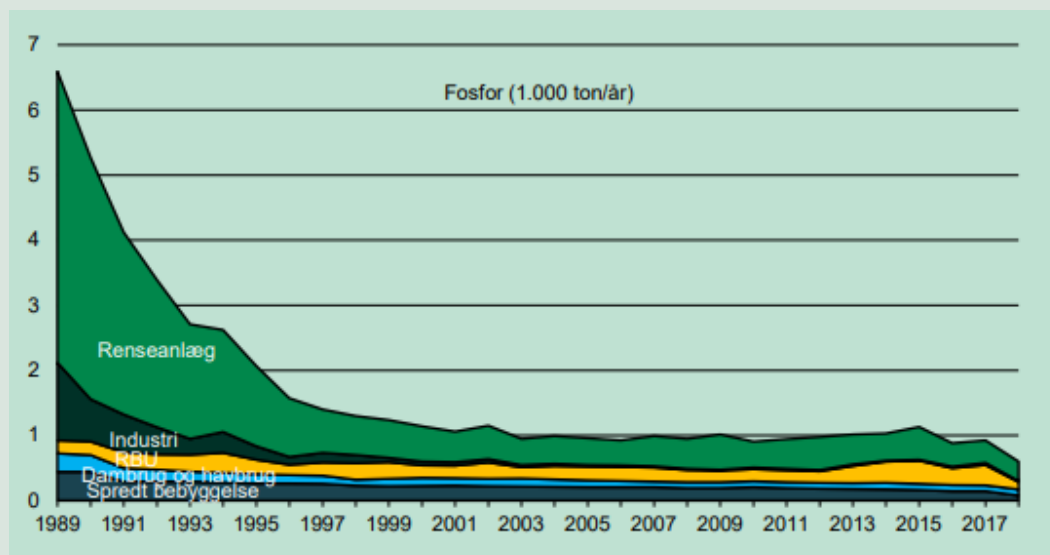
Problemet med eutrofiering forekommer i alle europæiske lande og i alle udviklede lande verden over. I Danmark findes cirka 120.000 søer, lige fra vandhuller til de største søer. Af søer med en størrelse, så de er målsatte i vandområdeplaner er 75 % næringsrige (eutrofe). I Europa er tallet 53 %, mens det for hele verden ligger på 45 % (Miljøstyrelsen, Basisanalyse for vandområdeplaner 2021-2027, 2020).

I år 2000 vedtog EU et direktiv kaldet "Vandrammedirektivet" for at beskytte vandmiljøet i Europa. Der blev i forbindelse med direktivet oprettet en kvalitetsskala, der spænder fra "dårlig økologisk tilstand" til "høj økologisk tilstand", som alle 27 EU-medlemsstater er forpligtet til at klassificere deres overfladevandområder efter. Derudover skal medlemsstaterne arbejde for at opnå mindst "god økologisk tilstand" eller "godt økologisk potentiale" i vandområderne inden senest år 2027.

"God økologisk tilstand" defineres ved, at kvalitetselementerne kun afviger lidt fra den tilstand, der forventes at være uden menneskelige påvirkninger. Tilstanden i søer vurderes primært ud fra tre hovedtyper af biologiske kvalitetselementer, som består af: Planteplankton, vandplanter, og fisk (DCE, 2013). Der er ligeledes forslag om anvendelse af bunddyr som indikator organisme. For at nå målene i vandrammedirektivet er danske myndigheder og andre interessenter forpligtede og dermed villige til at bruge betydelige beløb på at reducere eutrofiering af søer.

3.1.2 Danske tiltag

I Danmark vedtog Folketinget i 1987 "Vandmiljøplanen" for at standse eutrofieringen af de danske vandområder ved at nedbringe udledningen af næringsstoffer. Siden er yderligere love og planer indført med samme formål. Men på trods af de mange tiltag har det vist sig, at tilstanden i de danske søer ikke altid forbedres tilstrækkeligt, selvom tilførslen af fosfor reduceres til et niveau, som er estimeret til at være tilstrækkeligt lavt (DCE, 2020). En årsag kan være, at fosfor i mange søer er ophobet i sedimentet gennem tiden, og derfra kan frigives til vandsøjlen (DCE, 2020). I Danmark skyldes det høje fosforindhold i søerne sandsynligvis tidligere tiders store udledninger af urensset og delvist rensset spildevand. Dette fosfor ligger nu bundet i sedimentet i mange danske søer.



FIGUR 3. Graf over den danske udledning af fosfor fra 1989-2018. Her ses en markant reduktion i den samlede udledning af fosfor til vandmiljøet siden 1989. Figur fra Miljøstyrelsen, 2019.

Selvom tilførslen af fosfor gennem de sidste mange år er mindsket betydeligt (se FIGUR 3), kan fosforpuljen i sedimentet stadig påvirke søerne i dag. Undersøgelser har vurderet, at der efter en reduktion i tilførslen af fosfor generelt går omkring 10-15 år før den interne pulje af fosfor ikke længere har en påvirkning på vandkvaliteten (Jeppesen et al., 2005), og for mange søer vil denne periode formentlig være længere. Den opbyggede pulje af fosfor i sedimentet kan derved være skyld i, at målet om "god økologisk tilstand" ikke opnås inden for en tilstrækkelig tidshorisont uden yderligere indgreb på trods af, at den eksterne fosfortilførsel er reduceret tilstrækkeligt. I disse tilfælde er det nødvendigt at tage virkemidler til sørestauring i brug.

3.1.3 Virkemidler til sørestauring

Der er allerede flere virkemidler til rådighed med effekt overfor en given søs interne fosforbelastning. Eksempler på hyppigt brugte løsninger er kemisk fosforfældning ved tilførsel af f.eks. aluminiumsalte eller jern, fjernelse af sediment, iltning af bundvand i dybe eller lagdelte søer, samt biomanipulation i form af opfiskning af fredfisk (DCE, 2020).

I 2007 vurderede DMU (Danmarks Miljøundersøgelser) restaureringsprojekter for 87 søer (DMU, 2007). Derudover har DCE konkluderet på de virkemidler, der blev anbefalet i 2020 (DCE, 2020). Virkemidlerne og de overordnede fund i forbindelse med implementering af dem er opsummeret i TABEL 3.1 og uddybet i det efterfølgende.

3.1.3.1 Iltning af bundvand

Iltning af bundvand er kun relevant i dybe, lagdelte søer, hvor der ofte er iltfattige forhold på det dybe vand. Teknikken virker ved, at der pumpes luft ind i søen fra dyser på bunden. Derved tilføres ilt direkte til søen, og derudover skabes en opblanding af vandmasserne, så det iltrige vand i den øverste del af søen kan komme ned til det iltfattige vand i den nederste del af søen.

Iltning af bundvand fungerer som et virkemiddel, men har vist sig at have en begrænset succesrate (Hansen et al., 2003; Hupfer and Lewandowski, 2008; Tammeorg et al., 2020), hvilket sandsynligvis skyldes, at iltfattige forhold ved sedimentets overflade ikke er den eneste faktor, der kan påvirke frigivelsen af fosfor fra sedimentet. Sedimentets pH, nedbrydning af bundfældet organisk stof og frigivelse af organisk fosfat udgør eksempelvis også vigtige faktorer (Søndergaard, 2007; Hupfer and Lewandowski, 2008).

Iltning har været anvendt i Furesø, hvor det umiddelbart har haft en positiv indvirkning på søens tilstand, dog er det vanskeligt at skelne den positive effekt fra de positive effekter fra biomanipulation, som blev opstartet i samme tidsrum. Projektet har kostet mere end 22 millioner kr., og der skal derudover hvert år sættes yderligere penge af til iltning. Baseret på danske erfaringer koster iltning af bundvand generelt 10.000-40.000 kr. pr hektar søoverflade over en 10-årig periode (Liboriussen et al., 2007a; Liboriussen et al., 2007b), mens iltningen i Furesøen de seneste år i alt har kostet mellem 600.000 kr. og 1 mio. kr. pr. år (Lokalavisen.dk, 2019).

TABEL 3.1. Oversigt over fordele og ulemper ved virkemidler til sørestauring ud fra beskrivelser fra DMU (2007) og DCE (2020).

Virkemiddel	Fordele	Ulemper
Iltning af bundvand	1) Har positiv indvirkning ved iltning af sedimentet, så fosfor ikke frigives 2) Forbedrer forhold for bundlevende arter	1) Kun relevant i dybe, lagdelte søer 2) Begrænset succesrate generelt for flere søer 3) Dyrt, da det skal fortsættes i mange år
Fjernelse af bundsediment	1) Fosforpuljen i sedimentet fjernes permanent 2) Samtidig fjernelse af andre næringsstoffer og pulje af organisk materiale	1) Høje økonomiske omkostninger 2) Voldsomt indgreb overfor dyre- og planteliv i søen
Kemisk fældning af fosfor	Aluminium 1) Billig og effektiv løsning 2) Nem at implementere – ikke teknisk kompliceret løsning	Aluminium 1) Er afhængig af pH og alkalinitet (toksisk ved høj pH) 2) Langsigtede virkninger ukendte 3) Fejldosering kan have store negative konsekvenser
	Phoslock 1) Er ikke afhængig af pH og alkalinitet 2) Mange studier indikerer, at det virker effektivt	Phoslock 1) Er endnu ikke anvendt i Danmark 2) Kan være giftigt for faunaen ved koncentrationer >100 µg/l 3) Væsentlig dyrere end behandling med aluminium
Biomanipulation	1) Relativ billig løsning 2) Effektiv	1) Kortvarig succes (6-10 år for opfiskning)

3.1.3.2 Fjernelse af bundsediment

Fjernelse af bundsedimentet er kun foretaget et par gange i større søer i Danmark på grund af meget høje omkostninger. Fjernelse af sedimentet kan ske på tre måder: 1) ved at tømme søen for vand og grave sedimentet op, 2) ved vådgravning med en maskine placeret på en pram, eller 3) ved oppumpning, hvor sedimentet pumpes op igennem et rør, hvilket kræver store mængder vand. Efterfølgende skal både sediment og vand bortskaffes på en miljømæssigt forsvarlig måde. Ud fra de få danske erfaringer estimeres det, at fjernelse af 0,5 m sediment fra 5 ha vil koste 2,5-5 mio. kr. (DCE, 2020). Derudover er det et voldsomt indgreb for søens dyre- og planteliv, der efterfølgende må genindvandre til de områder af søen, der er blevet oprenset.

3.1.3.3 Kemisk fældning af fosfor

Kemisk fældning af fosfor foretages primært ved anvendelse af aluminium eller Phoslock. Fældning med aluminium kan foretages ved at sprede aluminium i vandet, som falder til bunds og både binder fosfor på vej ned gennem vandsøjlen og i sedimentet, når det når bunden. Aluminiumsbehandling har vist sig effektiv, men behandlingen er afhængig af, at pH ligger mellem 6-8,5, og at alkaliniteten ikke bliver for lav, da det kan resultere i toksiske og andre uønskede effekter. Derudover er de langsigtede virkninger ukendte, og metoden kan kræve flere behandlinger (Liboriussen et al., Sørestaurering i Danmark. Del II: Eksempelsamling, 2007b). Phoslock er et kommercielt modificeret lerprodukt, der blev opfundet og patenteret i Australien i 1997. Phoslock har, modsat aluminium, den fordel, at den ikke ændrer på søens alkalinitet, og den vil derfor kunne anvendes i lavalkaline søer uden negative effekter på søens pH. Phoslock er indtil videre primært blevet brugt i Tyskland, Skotland og Holland og er nu også blevet godkendt i USA. Overordnet set indikerer flere studier, at Phoslock virker og effektivt kan mindske sedimentets fosforfrigivelse over en længere årrække. Men Phoslock har endnu ikke været anvendt i Danmark. Derudover vil en behandling med Phoslock være væsentlig dyrere end en tilsvarende aluminiumbehandling (DCE, 2020).

3.1.3.4 Biomanipulation

Biomanipulation i form af opfiskning virker ved, at der opfiskes en stor mængde fredfisk, således at rovfiskene kan kontrollere den resterende fiskebestand. Færre fredfisk giver, som nævnt tidligere, bedre betingelser for dafnierne, der æder planteplanktonet i søen. Virkemidlet er hidtil blevet anvendt i mere end 50 af de større danske søer (Liboriussen et al., 2007a). Metoden har vist sig både at være billig og effektiv, men effekten kan være kortvarig. I søer, hvor en tilstrækkelig stor del (typisk over 80 %) af fredfiskebestanden er opfisket, er der observeret en umiddelbar effekt, som typisk har haft en varighed af 6-10 år. Andre typer af biomanipulation kan være 1) udsætning af rovfisk til kontrol af fredfiskene, men dette virkemiddel har indtil videre vist sig at have begrænset effekt 2) udplantning/beskyttelse af undervandsvegetation, men der er erfaringsgrundlaget begrænset eller 3) introduktion af vandremusling til filtrering af søvandet, men da vandremuslingen er en invasiv art i Danmark, som potentielt kan have markante effekter på blandt andet søernes øvrige bundfauna, er den ikke ønsket i den danske natur, og kan derfor ikke anvendes.

3.1.3.5 Opsummering - sørestaurering

Som det kan ses i det ovenstående afsnit er der mange virkemidler til sørestaurering, hvor de effektive virkemidler ofte har høje økonomiske omkostninger (som fjernelse af sediment) eller mulige negative påvirkninger på vandmiljøet (som aluminium salte). De ovenstående resultater fra forsøg med sørestaurering understreger, at der er et stort potentiale for omkostningseffektive virkemidler til at forbedre tilstanden af søer i Danmark, og verden over.

3.2 Klima

Eutrofiering kan udover de ovenstående biologiske effekter også bidrage til en øget frigivelse af metan fra søbunden (Davidson et al., 2018; Beaulieu et al., 2019). Det er et problem, da metan næst efter CO₂ er den største synder i forhold til global opvarmning (Saunio et al., 2020). Metan frigives fra søer primært ved, at gasbobler i søbunden frigives til vandfasen. Frigivelsen af gasbobler er ikke konstant, og der er derfor ikke et overblik over præcist hvor meget metan, der frigives fra søer (Davidson et al., 2018).

Metan er en drivhusgas, der er 25 gange mere potent end CO₂ (Solomon, 2007). Vådområder og søer med et højt indhold af organisk materiale giver gunstige forhold for metan-dannelse. Hvor meget metan der stammer fra søer er der uenighed om. Et studie estimerede 6 % (verdensplan 1990-99) (Kirschke, 2013) og et andet estimerede 18.000 ton/år (Fenger, 1990), hvilket svarede til ca. 2 % af Danmarks metan emissioner. Regnes alle ferskvande med, estimerede de ca. 48 %, hvoraf våd eng udgør størstedelen, og mose er ikke medregnet. Da mose ikke er medregnet, må man forvente, at de endelige tal er højere, da der anslås ca. 12-42 kg/ha/år for mose.

Nyere estimater anslår at 70 % af metan fra ferskvand kommer fra søer (Sanches, 2019), og estimater fra IPCC rapport "Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases" (Ehhalt, 2001) anslår, at 23-40 % af den totale mængde metan stammer fra vådområder.

En stor del af metanen frigives som bobler fra sedimentet (Bastviken, Cole, Pace, & Tranvik, 2004) til trods for at de fleste undersøgelser baseres på frigivelse ved diffusion. Særligt eutrofe søer er mistænkt for væsentlige bidrag til metandannelse, da frigivelse af metan er observeret at stige eksponentielt med stigende indhold af klorofyl-a (DelSontro, 2018). Til trods for at algeoplomstringer absorberer væsentlige mængder CO₂, er frigivelsen af metan en ringe byttehandel grundet dens større negativ effekt (Solomon, 2007).

Et studie viste yderligere en sammenhæng mellem metanfrigivelse, næring og temperatur (Davidson et al., 2018). Ved en temperaturstigning med et par grader steg frigivelsen af metanbobler til de dobbelte rater, og ved en tilsætning af næringsstoffer steg den samlede frigivelse af metan med op til 17 gange, hovedsageligt som gasbobler. Studiet viste desuden, at undervandsplanter har en stor indflydelse på mængden af metan, der bobler op fra søbunden. Selv ved højere temperaturer var frigivelse af metan lav ved tilstedeværelse af planter i søen. Forhindres eutrofiering, vil der være et bedre grundlag for undervandsplanter, som derved resulterer i at givelsen af metanbobler reduceres. Hvilket understreger sammenhængen mellem eutrofiering og udledning af klimagasser fra ferskvandsområder.

Med de nuværende globale temperaturstigninger og derved opvarmning af vandmiljøet øges omsætningen og frigivelsen af metan. Samlet set understreger det i høj grad vigtigheden af at finde et virkemiddel til at mindske både eutrofieringen af vandmiljøet og metanemissionerne fra ferskvandsområder.

3.3 Miljøfarlige stoffer

Det er ikke kun det ferske miljø, der står overfor menneskeskabte udfordringer. De fleste havne i Danmark og på verdensplan står overfor udfordringen med at skille sig af med forurennet sediment på en miljøvenlig og omkostningseffektiv måde.

Det er ofte nødvendigt, at fjerne sediment i havne for eksempelvis at vedligeholde sejlrender. Den bedste løsning, når sediment skal fjernes er bypass. Det betyder, at der kan gives tilladelse til at nyttiggøre sedimentet i form af eksempelvis opfyldning eller fodring på kyststrækninger. Derved kan sedimentet blive i sit naturlige miljø, og det skal ikke fragtes så langt. Men der kan kun gives tilladelse til bypass, hvis sedimentet er rent eller næsten rent.

Lettere forurennet sediment kan klappes på havet (jf. Klapvejledningen), hvilket indebærer en deponering af sedimentet på afgrænsede områder. Men dette kan kun finde sted, hvis indholdet af miljøfarlige stoffer i sedimentet betegnes som uvæsentligt (Miljøstyrelsen.dk, 2020).

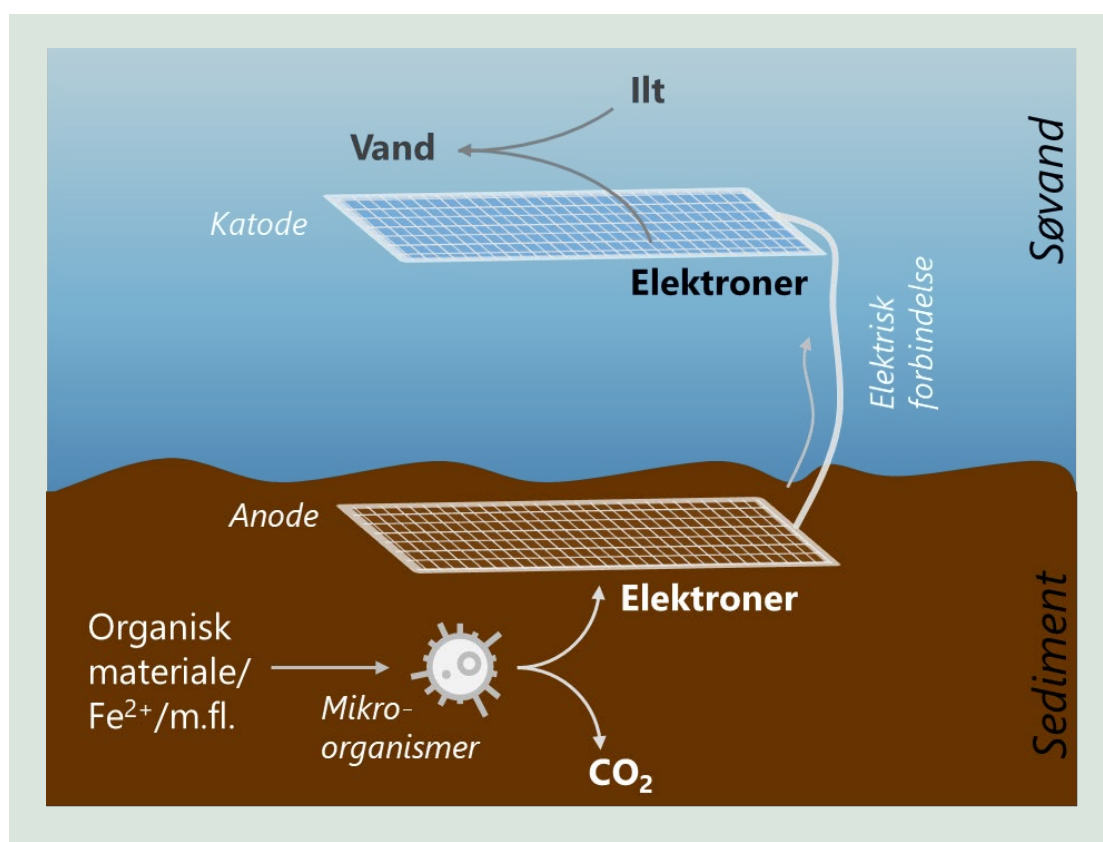
Hvis forureningsniveauet er for højt til, at sedimentet kan klappes, er en anden mulighed for at komme af med stærkt forurennet sediment at deponere det på land. Men dette er ikke favorabelt, da omkostningerne ved deponering af forurennet sediment på land i et lukket bortskaffelsesområde er ca. 10 gange højere sammenlignet med klappning af sedimentet på havet (Miljøstyrelsen, 2001). Opbevaringen på land kan desuden medføre andre udfordringer som eksempelvis optagelse af værdifuldt havneareal, udvaskning af forurenende stoffer til det omkringliggende vandmiljø samt gasemissioner af f.eks. metan og svovlbrinte.

Der er derfor stor efterspørgsel efter et effektivt og økonomisk favorabelt virkemiddel til nedbrydning af miljøfarlige stoffer i belastet sediment, så mængden af sediment der klappes og deponeres kan mindskes.

4. Bioelektroder som løsning

Bioelektroder kan potentielt benyttes til at løse problemstillingerne med eutrofiering, metan emissioner fra søer og forurenat sediment. Bioelektroder eller 'Sediment Microbial Fuel Cells' (SMFC), som de også kaldes, er ikke en ny opfindelse, men anvendelsen af bioelektroder til sørestauring og rensning af forurenat sediment er endnu uafprøvet, og har stort potentiale til at indgå som et nyt og kosteffektivt virkemiddel.

En bioelektrode består af to metalnet (elektroder), hvor den ene befinder sig i den iltede vandsøjle, og den anden er nedsunket i det iltfattige sediment (FIGUR 4). Disse elektroder udgør en slags elektrisk snorkel, da mikroorganismene via elektroderne kan "ånde". Dette foregår ved, at mikroorganismene afleverer elektroner til elektroden i sedimentet, hvorfra elektronerne bevæger sig via den elektriske forbindelse op til vandsøjlen, hvor ilten er. På den måde ændres kemien i sedimentet, så det nu virker for mikroorganismene som om der er ilt til stede.



FIGUR 4. Konceptuel tegning af, hvordan bioelektroderne installeres og fungerer.

'Iltning' af søbunden kan potentielt afhjælpe eutrofiering, metanproduktion og reducere miljøfarlige stoffer:

Eutrofiering	Fosfor bindes effektivt til jern under iltrige forhold, og vil derfor ikke frigives til vandfasen eller optages af planteplankton, så der sker algeopblomstring.
Metanudledning	Kan potentielt også reduceres ved at metanproducerende mikroorganismer i søbunden kræver reducerede forhold, så hvis sedimentet iltes, vil der ikke længere udledes samme mængde metan.

Miljø

Forurenende stoffer er ofte meget svært nedbrydelige, men mikroorganismer kan ofte nedbryde stofferne hurtigere, hvis de har ilt til rådighed ved deres nedbrydning. Derved kan mikroorganismene nedbryde organiske forbindelser, som olie og teoretisk set også TBT, hurtigere. Tidligere studier har vist at bioelektroder har potentiale til at øge nedbrydningen af eksempelvis oliestoffer med op til 12 gange (Morris, 2012).

Bioelektroder er en enkel og billig teknik. Bioelektroderne skal blot fremstilles og derefter ned-sænkes i sedimentet. Herefter kræver metoden meget lidt vedligeholdelse, og de kræver ingen input, som eksempelvis kemikalier eller energi.

5. Formål

I dette projekt undersøges anvendelsen af bioelektroder som et virkemiddel til at forhindre eutrofiering og metanemissioner og samtidig lette nedbrydning af organiske forurenende stoffer.

Projektets hovedformål var:

1. at udvikle en effektiv og skalerbar state-of-the-art metode baseret på bioelektroder, som kan forbedre vandmiljøet på en effektiv og samtidig økonomisk rentabel måde.
1. at teste og optimere bioelektroden på tre meget relevante miljøudfordringer, nemlig sø-restaurering, metanemission og forurenede sedimenter.

Resultaterne for de enkelte undersøgelser er beskrevet i de enkelte afsnit nedenfor. Yderligere resultater findes i 'Supplerende resultater'.

6. Udvikling af bioelektroden

I dette afsnit beskrives principperne bag den anvendte teknologi samt udviklingen og demonstrationen af teknologien til beskrevne formål. Yderligere detaljer findes i bilag 1.

6.1 Teorien bag bioelektroder

Som nævnt i afsnittet ovenfor fungerer bioelektroderne i princippet som en snorkel, som udnytter ilt fra vandsøjlen til brug længere nede under overfladen. I dette tilfælde nede i sedimentet. Det centrale ved brugen af bioelektroder til at binde fosfor, nedbryde miljøfarlige stoffer eller hindre frigivelsen af metan er, at sedimentet oxideres. Det vil resultere i oxidation af stoffer, som har et lavere elektrisk potentiale end elektroden selv – en proces der ofte vil ske ved hjælp af mikroorganismer.

Bioelektroder bygger på forståelsen og udnyttelsen af naturlige elektriske potentialer (også kaldet redoxpotentialer) og de mikroorganismer og den geokemi, der forårsager dem. Bioelektroder udnytter den forskel, der findes i elektrisk potentiale mellem sedimentet og vandfasen, og det faktum at mikroorganismer kan udnytte denne forskel i elektrisk potentiale som energi. Hvis en bioelektrode har et potentiale svarende til ilt (0,8V) vil både metaller, reduceret svovl og organiske forbindelser oxideres. Det betyder, at bioelektroder, ud over at producere strøm, kan bruges til at nedbryde miljøfarlige organiske stoffer (Domínguez-Garay et al., 2018), omdanne metan (Friedman et al., 2016), omdanne svovlbrinte (Kubota et al., 2019) og binde metaller (Pous et al., 2015). Et stof som fosfor påvirkes ikke direkte af bioelektroder, men bindes i sedimentet, fordi jern, som naturligt er til stede i sediment, oxideres og binder fosfor og derved hindrer, at det frigives til vandsøjlen.

For at kunne udvikle en effektiv og langtidsholdbar bioelektrode var det første mål med projektet, at finde det bedste materiale til bioelektroden. Derefter skulle metoden afprøves. Til udvikling og test af bioelektroderne blev der foretaget forsøg i både laboratoriet, i mindre opstillinger til efterligning af en kunstig sø (mesocosmos) og i større skala med feltforsøg i Søllerød Sø.



FIGUR 5. Forsøgsopstilling for hhv. laboratorieforsøg (venstre), mesocosmosforsøg (midt) og feltforsøg i Søllerød Sø (højre).

Forsøgene blev udført fra juni 2018, hvor de første laboratorieforsøg blev sat i gang, til marts 2021, hvor de sidste målinger i Søllerød Sø blev analyseret.

En yderligere beskrivelse kan findes i Bilag 1.

6.2 Design af bioelektroder til laboratorieforsøg

Første skridt var at designe en bioelektrode til forsøg i laboratoriet, hvor effekten af forskellige materialer og elementer til optimering af bioelektroden, skulle testes. Anoden og katoden i bioelektroden blev lavet i samme materiale for at forhindre galvanisk korrosion¹. Derudover blev elektroder med et specifikt overfladeareal på 0,0023 m² skåret fra net af rustfrit stål (AISI316). Nettet var 1 mm diameter, punktsvejst i 10 x 10 mm kvadrater. De firkantede elektroder blev foldet for at fordele elektrodelagene jævnt i hvert reaktorkammer (FIGUR 6; Haxthausen, 2021).



FIGUR 6. Elektrode testopstilling til test af materialer og laboratorieskalaforøg.

I alt blev der i laboratoriet testet 5 opstillinger til vurdering af forskellige typer af elektroder til brug i bioelektroder:

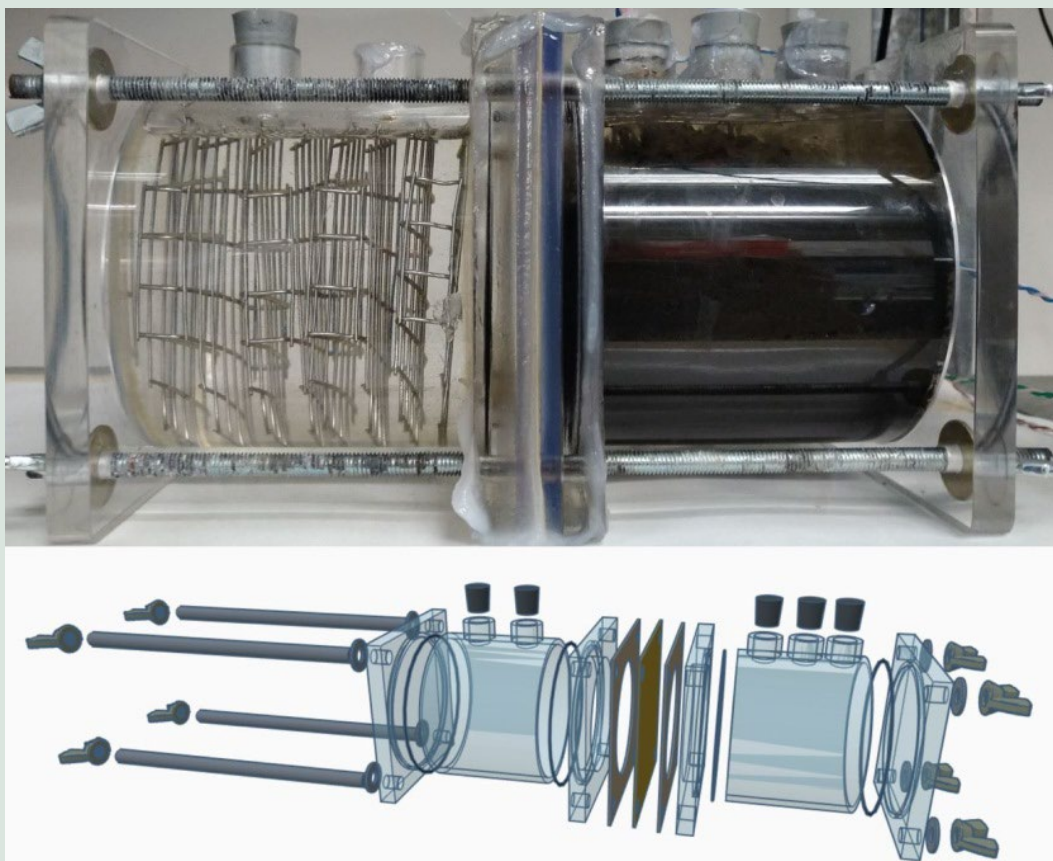
- Elektroder i rustfrit stål.
- Elektroder i rustfrit stål, injiceret med grafitopslæmning.
- Elektroder med en belægning af nikkel-kulstof (Ni-C).
- Kontrol med frakoblede stålelektroder (DCtrl) for at bestemme virkningerne forbundet med tilstedeværelsen af stål.
- Ingen elektroder (Ctrl).

Der blev lavet en duplikat af alle reaktorerne, på nær DCtrl. Det elektriske potentiale mellem de to elektroder blev løbende målt for alle forsøgene. Potentialerne målt beskriver ændringerne i elektrisk potentiale mellem den iltede vandsøjle og sedimentet. Det betyder, at det for kontrollen (DCtrl) er den 'naturlige' forskel observeret.

6.3 Laboratorieforsøg

Laboratorieforsøgene blev lavet med sediment og vand fra Søllerød Sø. Prøverne blev sigtet for at fjerne partikler og organismer større end 10x10 mm, og sediment (anodekammer: 60 %) og vand (anodekammer 40 %, katodekammer 90 %) blev tilsat uden yderligere forbehandling (FIGUR 7). Reaktorerne blev opbevaret ved stuetemperatur (fra 19 til 26 °C) i mørke for at undgå potentiel fotosyntese og ildtildannelse.

¹ Galvanisk korrosion er en reaktion, der kan opstå, når to forskellige metaller har elektrisk forbindelse til hinanden. Forbindelse kan resultere i en strøm af elektroner og derved nedbrydning af et af metallerne.



FIGUR 7. Laboratorieforsøg indeholdende søvand i katodekammeret (venstre) og søsediment og vand i anodekammeret (højre). Katode og anode var lavet af rustfrit stål, der var foldet. Nederst: Eksterne komponenter i laboratorieopstillingen.

Under laboratorieeksperimenterne blev der udført tre prøvetagningsrunder, hvor vandprøver blev opsamlet fra anodekammeret. Vandprøver blev primært brugt til analyse af kvælstof og fosfat, og enkelte gange til at undersøge for opløste metaller.

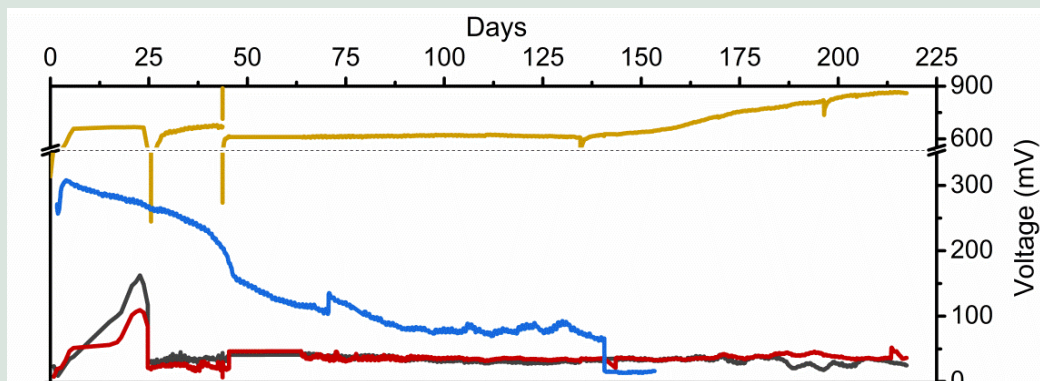
6.3.1 Effekt af bioelektroder i laboratorieskalaforsøg

I kontrollen med frakoblet strøm (DCtrl) nåede det åbne kredsløbspotentiale (OCP) op på 650 mV inden for et par dage, og den forblev konstant over 600 mV indtil dag 130, hvorefter den langsomt steg til 885 mV i slutningen. Det åbne kredsløbspotentiale i denne kontrol bekræftede derved, at sedimentet løbende reduceres yderligere og dermed systemets velfungerende funktion, altså fraværet af betydelig iltindtrængning og igangværende reduktionsprocesser i det ubehandlede sediment.

Målte potentialer for stål og grafit elektroder viste en lille forskel med en indledende hurtig stigning til værdier > 100 mV, og på dag 24, da modstanden blev sænket fra 1000Ω til 200Ω , et fald til ca. 40 mV. Dette er sammenligneligt med andre observationer af dyb oxidation i ferskt miljø (Risgaard-Petersen, 2015), altså når elektroderne var til stede i sedimentet var det sammenligneligt med et stærkt oxidationsmiddel. Det bekræfter at stål og grafit elektroderne virkede nøjagtigt efter hensigten.

Derefter var potentialet konstant indtil dag 170, hvor det blev ustabil og cirkulerende. Det formodes derfor, at reaktorerne fra dag 170 ikke længere fungerede fuldt ud. Årsagen er ukendt men ikke uventet, da laboratorie SMFC'er oftest drives i kortere tid.

FIGUR 8 opsummerer bioelektrodernes ydeevne målt i laboratorieforsøgene.



FIGUR 8. Resultater fra elektrisk potentiale målinger for laboratorieeksperiment. Steel: Elektroder i rustfrit stål. Graphite: Elektroder i rustfrit stål, injiceret med grafitopslæmning. Ni-C: Elektroder med en belægning af nikkel-kulstof. Alle tre er målt som gennemsnit af to replikater. Open Circuit er kontrolelektroder uden elektrisk forbindelse.

Det højeste arbejds-potentiale blev set for Ni-C-elektroden, som blev startet 64 dage efter de andre elektroder. Den nåede hurtigt 300 mV efter et par dage, men faldt derefter langsomt over 140 dage. Dag 204 blev Ni-C-reaktorens modstand ændret fra 1000 Ω til 200 Ω , og arbejds-potentialet faldt tilsvarende med en faktor fem, til værdier lavere end dem, der blev målt for de andre elektroder. Nikkelelektroden korroderer dog og kan have dannet nikkel(II)fosfat.

6.4 Opskalering af bioelektroder til Mesocosmos

For at opskalere forsøget, blev der i 200 L bassiner foretaget eksperimenter med bioelektroder og sediment fra Søllerød Sø. Disse benævnes mesocosmos.

Mesocosmos forsøg blev primært brugt som en test-platform, hvor prøvetagning og måling ikke var praktisk muligt i sø eller laboratoriet, herunder til dokumentation af ændring af sedimentets redox potentiale, altså beskrivelse af hvor oxideret eller reduceret sedimentet er under givne forhold. Derudover blev mesocosmos opstillingen brugt til test af effekten af opskaleringen fra laboratoriet, som mellemskridt inden opskalering til søen, inklusiv observerede effekter af vind og vejr.

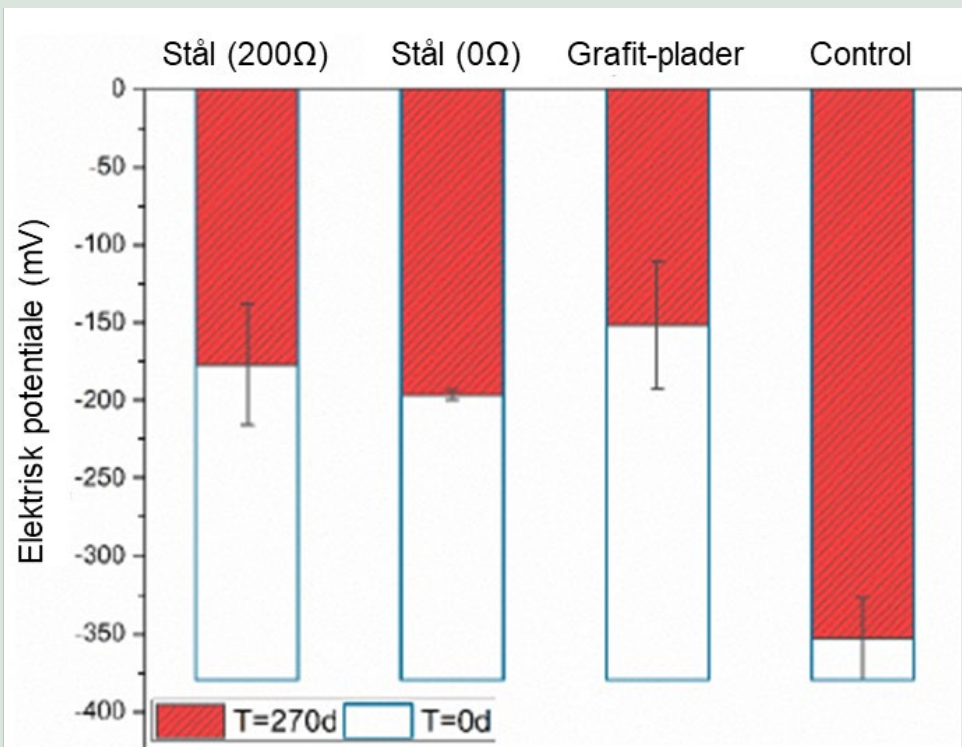
Mange forbedringer blev løbende implementeret i mesocosmos opstillingen, herunder faste installationer af beskyttelse fra regn, system til prøvetagning af metan og fosfor, og permanent installation til at lette måling af elektriske parametre (FIGUR 9).



FIGUR 9. Billede af mesocosmos opstilling.

I mesocosmos forsøgene blev der undersøgt for udviklingen i redox-potentiale over tid. På nedenstående FIGUR 10 ses det, at alle reaktorer (mesocosmos) med elektrodebehandling har en væsentlig stigning i målt redox-potentiale, hvorimod kontrolforsøgene viser uændret potentiale.

Udendørs mesocosmos-forsøg blev udført kontinuerligt i 270 dage. Redox-potentialet i kontrolterne opretholdt sediment-redox-potentialer under -350 mV og steg 26,7 mV sammenlignet med startværdien. Elektrisk potentiale i sediment med indbygget grafitplade steg til -151,6 mV og forsøgene med bioelektroder med 200 Ω og 0 Ω ekstern modstand, steg til henholdsvis -202,9 og -183,3 mV.



FIGUR 10. Sediment redox (elektrisk) potentiale over tid (mV mod SHE). Målinger af redoxpotentiale i sedimenter i 200-L-mesocosmer med og uden bioelektroder. 4 replikater af stålelektroder med ekstern modstand 200 Ω, 2 med 0 Ω, en stålelektrode med grafitplader i stedet for stålnet og 2 kontroller. Rød (markeret område), redox efter 270 dage; hvid, sediment redox potentiale ved t = 0, fejl-linjer angiver standardafvigelse.

Noget kunne dog tyde på at disse redoxmålinger ikke giver et komplet billede. I nedenstående forsøg ses det at jern oxideres og binder fosfat (FIGUR 13). Men oxidation af jern (II) vil som udgangspunkt kræve et højere redoxpotentiale end de målte. Ikke desto mindre, hvad resultaterne fra denne undersøgelse tydeligt viser er, at sedimentets redoxpotentiale hæves betydeligt med en aktiv bioelektrode, sammenlignet med kontrolediment uden. Det viser derfor også at denne forøgelse af redoxpotentialet i et reduceret miljø, indirekte er årsag til de afledte effekter.

6.5 Optimering af bioelektroden

Resultaterne viser, at det elektriske potentiale var knyttet til vandtemperaturen ($R^2 = 0,739$), hvor en maksimal effekt på 0,00065 mW/m² blev opnået ved 18,3°C i vandet ved anoden efter 427 dages drift.

Det optimale forhold mellem anode og katode viste sig at være 1:2. Den lodrette afstand mellem anode og katode viste sig at påvirke arbejds potentialet, med et fald på 0-1 % for hver 1 m stigning i afstand. Den vandrette forskydning viste lignende resultater med 1-3 % fald for hver 1 m stigning i anode-katodeafstand. Da det tyder på at anode-katodeafstanden kun har en lille påvirkning på elektrodernes virkning, kan dette muliggøre at anoden placeres, hvor sedimentationen er størst, mens katoden placeres nær kysten. Resultaterne er lovende og bør derfor afprøves i fuld skala.

6.6 Opskalering til sø

En 5-årig holdbarhedstest i laboratorieopstillingerne viste, at AISI 316 rustfrit stål præsterede godt under givne betingelserne og ikke korroderede signifikant. Det vil sige, ingen korrosion på anoder og mindre pit- eller ensartet overfladekorrosion på katoder. Under naturlige betingelser forventes anoden at vare næsten på ubestemt tid og ikke kræve nogen vedligeholdelse. Ved fejl på katode kunne denne med relativ lethed hæves og renses fra båd. Forbindelser mellem elektroder og kablerne viste sig at være svage punkter som med fordel kunne optimeres yderligere.

Da afstanden mellem anode og katode under naturlige forhold i sø blev fundet at have mindre indflydelse på effekten, muliggør dette en optimal placering af anoder, mens katoder samtidig kan placeres praktisk, f.eks. nær bredden. Resultaterne er lovende og berettiger fuldskala sø-restaureringsforsøg. Vi fandt ingen udfordringer for de praktiske aspekter under forsøgsopsætningen, der ikke kunne løses, og fandt samtidig at adskillige aspekter kan forbedres væsentligt ved kommercialisering og industriel produktion. Samtidig bør man holde sig for øje, at det ikke er praktisk muligt at dække hele søens bund med bioelektroder. Derfor bør de mest relevante områder af søen udvælges i forhold til fuldskala implementering. Det være sig områder med højest sedimentation, som eksempelvis indløb og dybe områder.

7. Bioelektroders effekt på eutrofiering

Den primære motivation for udviklingen og optimering af bioelektroderne var at finde en billig og effektiv metode til at behandle næringsrige (eutrofe) søer. Hovedproblemet med eutrofiering i næringsrige søer er ofte en for høj mængde af fosfor, der enten er frit tilgængeligt i vandfasen (som fosfat) eller som er ophobet i store mængder i sedimentet, og derved kan frigives til vandfasen længe efter tilførsler til søen er ophørt.

Derfor blev bioelektrodernes effekt på behandling af næringsrige søer i dette studie målt indirekte som frit fosfor i vandfasen. Undersøgelserne af brugen af bioelektroder til behandling af sediment blev undersøgt trinvist fra laboratorieforsøgsopstillinger til mesocosmos forsøg (200 L) til forsøg under naturlige betingelser i en næringsrig sø.

7.1 Binding af fosfor i sedimentet med forskellige typer af elektroder

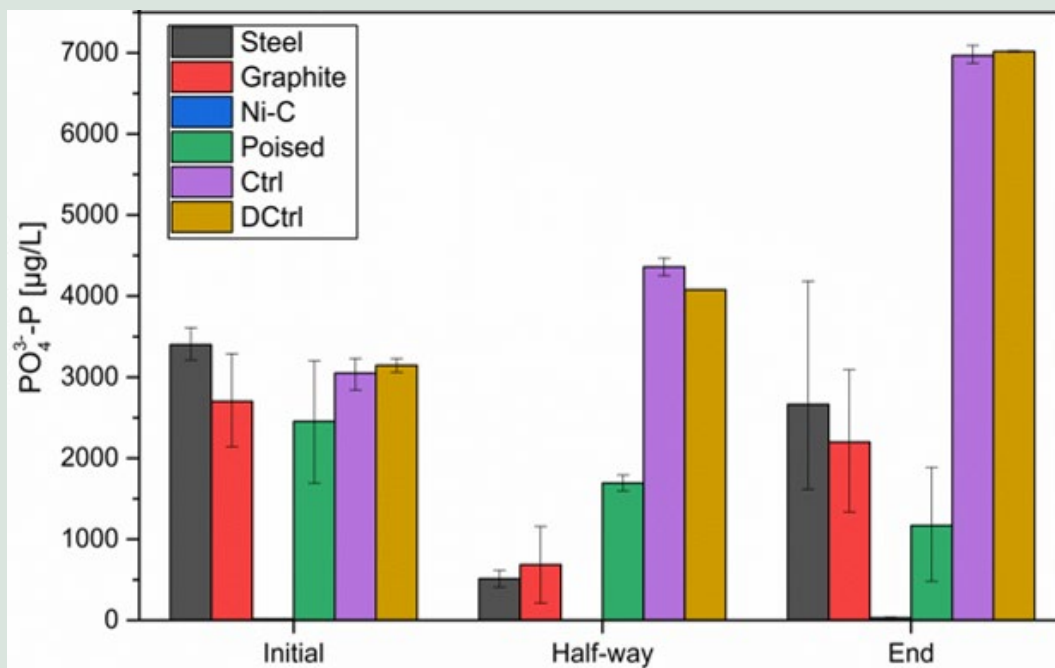
Bioelektrodernes evne til at øge sedimentets binding af fosfor blev testet for forskellige typer af elektroder, som vist i FIGUR 11. Der blev undersøgt for fosforbinding i sediment med henholdsvis elektroder i rustfrit stål, rustfrie stålelektroder med tilsætning af grafitpartikler, rustfrie stålelektroder belagt med kulstof indlejret med nikkelpartikler, ingen elektroder og frakoblede stålelektroder. De to sidstnævnte er kontroller til identifikation af den indirekte effekt af metallets tilstedeværelse. Derudover blev det undersøgt, om bindingen af fosfor kunne øges yderligere ved tilførsel af spænding til de rustfrie stålelektroder. Den påførte spænding var 400 mV (målt som potentiale Normal Hydrogen Elektrode, NHE).

Variationen af de målte værdier var lille for prøverne med stål og grafit i starten og midtvejs (dag 134), men mod slutningen blev arbejdspotentialet ustabilt, og variationen i målt fosfor var stor. Startkoncentrationer af fosfor, taget et par dage efter fyldning af reaktorerne, var mellem 2500 og 3500 µg/L for alle prøver, undtagen i reaktoren med Ni-C-elektroder, hvor fosfor koncentrationerne var meget lave (<1 µg/L) fra starten til slutningen af eksperimentet.

7.1.1 Metal fra elektroden binder ikke fosfat

Første observation er, at tilstedeværelsen af stålet fra elektroderne ikke har nogen indflydelse på bindingen af fosfor. Dette vises ved at forsøg uden elektrode (Ctrl) og kontrolforsøg med elektrode uden kobling til vandfasen (DCtrl) viste identiske resultater. Potentielt kunne stålets binding af fosfor have være et resultat af korrosion og derved frigivelse af jern. Det var altså ikke tilfældet.

Denne observation bekræftes af porevandsanalysen vist i FIGUR 13 nedenfor.



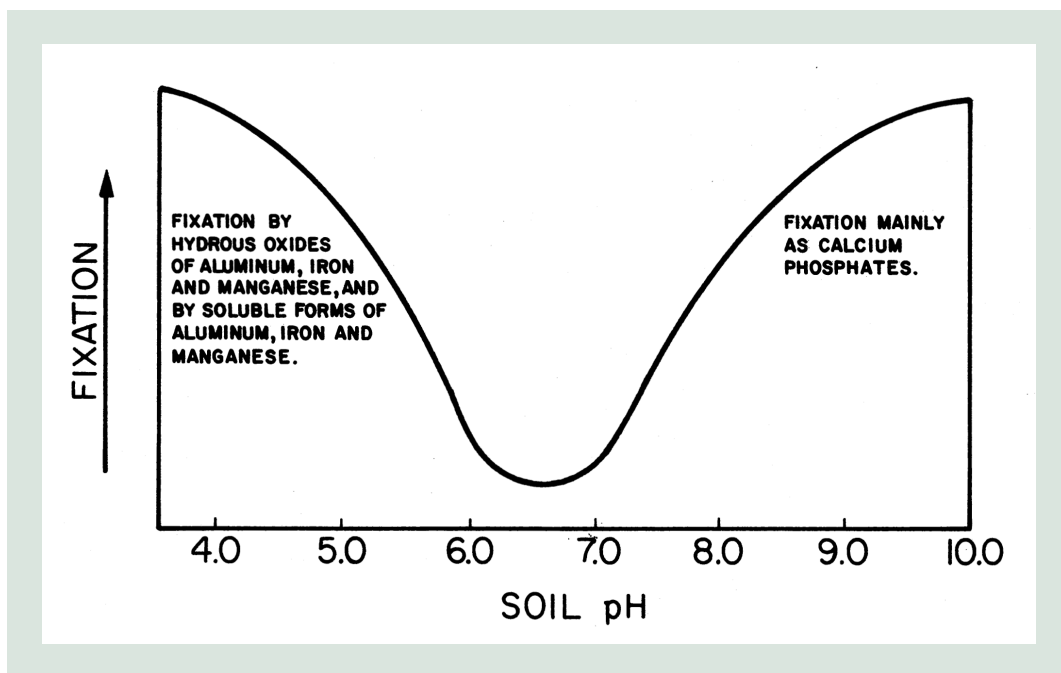
FIGUR 11. Resultater fra laboratorieforsøg hvor opløst fosfat blev målt i vandsøjlen ($\text{PO}_4\text{-P}$ $\mu\text{g/L}$) ved begyndelsen (dag 0), halvvejs (dag 134) og ved slutningen (dag 217). Effekten på fosfat blev målt for forskellige elektrodematerialer: Rustfrit stål (steel), rustfrit stål med tilsætning af grafitpartikler (graphite), rustfrit stål belagt med kulstof indlejret med nikkelpartikler (Ni-C), rustfrit stål med ekstern spænding påført (poised), ingen elektrode (Ctrl) og frakoblede stålelektroder (DCtrl). Fejllinjer angiver minimum og maksimum. Antallet af replikater er 2 til 4.

7.1.2 Fosfat frigives naturligt fra det iltfrie sediment

Det er interessant her, at fosfatniveauerne for kontrollerne steg gennem hele eksperimentet. Det betyder, at sedimentet kontinuerligt nedbrydes, hvorved fosfat frigives til vandfasen, eller at der, som følge af forskellige iltfrie processer er sket en sænkning i pH, som kan medføre en frigivelse af bundet fosfat. Sidstnævnte hypotese bekræftes yderligere, når der ses på frigivelsen af jern til både porevand og vandsøjle ved eksperimentets afslutning (Se FIGUR 13 nedenfor).

Bindingen og immobiliseringen af fosfat er i høj grad afhængig af tilgængeligheden af ioner og pH-værdien i det omkringliggende miljø. I sedimentet findes fosfat naturligt ofte bundet til jern (Fe^{3+}), bundet til andre positive ioner eller frit som orthofosfat. Calcium, jern, aluminium og mangan har alle evnen til at binde fosfor i sedimentet. Hvis calcium er til stede vil det typisk binde fosfat ved høj pH og frigive det igen ved en lav pH. Derimod vil jern og aluminium binde fosfor ved lav pH og frigive det igen ved høj pH (FIGUR 12).

Da reduceret jern (Fe^{2+}) er opløseligt, men oxideret jern (Fe^{3+}) ikke er, kan frit jern være en indikation på, at bioelektroderne påvirker jernets oxidationsstatus. Total jern blev kun undersøgt ved afslutningen af eksperimentet, hvor reaktorerne viste ustabilitet. Det er derfor muligt, at jern koncentrationerne har været lavere på dag 134, hvor der også blev set lavere fosfatkoncentrationer (FIGUR 13).



FIGUR 12. Effect of pH on metals in soil and sediment from (Nur & Bates, 1979).

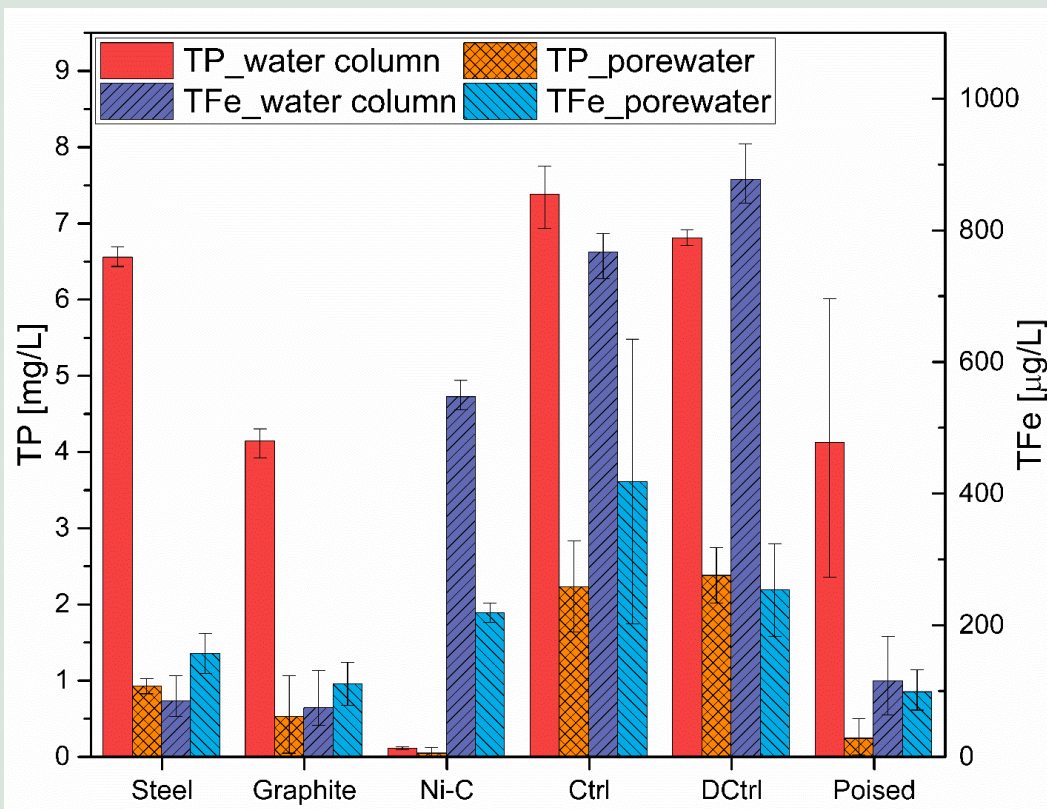
Tilgængeligheden af ioner i sedimentet er i særdeleshed influeret af pH værdien lokalt. En lav pH vil resultere i en frigivelse og mobilitet af svovlbrinte (H_2S) fra sedimentet, som samtidig også frigiver det jern (Fe^{2+}) svovlen er bundet til. Derpå diffunderer eller migrerer jern (Fe^{2+}) mod den iltede zone eller den begravede elektrode, hvor det oxideres (til Fe^{3+}) og bindes som forskellige mineraler bl.a. med fosfat. På den måde kan oxideret jern (Fe^{3+}) binde fosfor og forhindre at fosfat fra sedimentet frigives til de frie vandmasser og forårsager eutrofiering. Denne frigivelse, migration og oxidation af jern vil naturligt ske ved tilstedeværelsen af en bioelektrode eller ved tilstedeværelsen af kabelbakterier (Risgaard-Petersen et al., 2014), som ved et forbrug af elektroner og en frigivelse af protoner sænker pH-værdien i det oxiderede område. Samlet set betyder det, at pH-værdien i sedimentet er helt afgørende for sedimentets generelle evne til at binde fosfat, men også aktive bioelektroders evne til at binde fosfat effektivt.

7.1.3 Positiv effekt af bioelektroderne på binding af fosfat

Både fosfat i porevandet og vandsøjlen (FIGUR 11 og FIGUR 13) viser tydeligt, at bioelektroder over tid reducerer indholdet af frit fosfat i både vandsøjlen og porevandet. Det ses desuden på indholdet af vandigt opløst jern, at jernniveauerne i både vandsøjle og porevand reduceres ved tilstedeværelsen af bioelektroder. Dette taler jf. ovenstående argumentation for, at bioelektroderne oxiderer jern (Fe^{2+} til Fe^{3+}), som derved binder den frie fosfat. I forhold til kontrollerne er det en reduktion i frit fosfor på mere end 50 %. Resultaterne tyder også på, at bioelektroder med grafitpartikler har en endnu mere effektiv binding af fosfat.

De kemiske observationer kunne bekræftes visuelt ved en farveændring fra sort til grå omkring (<1 mm afstand), hvilket direkte viser en oxidation af miljøet omkring elektroden, hvor en oxidation af jernsulfider ses som et skifte i sedimentfarve fra sort til grå eller brun.

Ni-C elektroden viste, som den eneste af de tilsluttede bioelektroder, ingen eller kun en meget lille reduktion i den frigivne jern til porevand og vandsøjle. Dette kan skyldes at Ni-elektroden indledningsvist var sat op med for stor modstand, som først blev nedsat ved dag 204. Under alle omstændigheder er nikkelelektroden af flere årsager ikke anbefalet til videre brug. Nikkel kan også virke antimikrobielt, hvilket også ses tydeligt af de mikrobiologiske analyser i FIGUR 18.



FIGUR 13. Total fosfor (TP, mg/L, venstre akse) og totalt jern (TFe, µg/L, højre akse) i sedimentporevand og i vandsøjlen i mikrokosmos med og uden bioelektroder, ved afslutning af laboratorie eksperimenter på dag 217. Fejllinjer angiver minimum til maksimum (2-6 replikater). Elektrodematerialer: rustfrit stål (steel), rustfrit stål med tilsætning af grafitpartikler (graphite), rustfrit stål belagt med kulstof indlejret med nikkelpartikler (Ni -C), rustfrit stål med ekstern spænding påført (Poised), ingen elektrode (Ctrl), frakoblede stålelektroder (DCtrl).

7.1.4 Påførsel af spænding

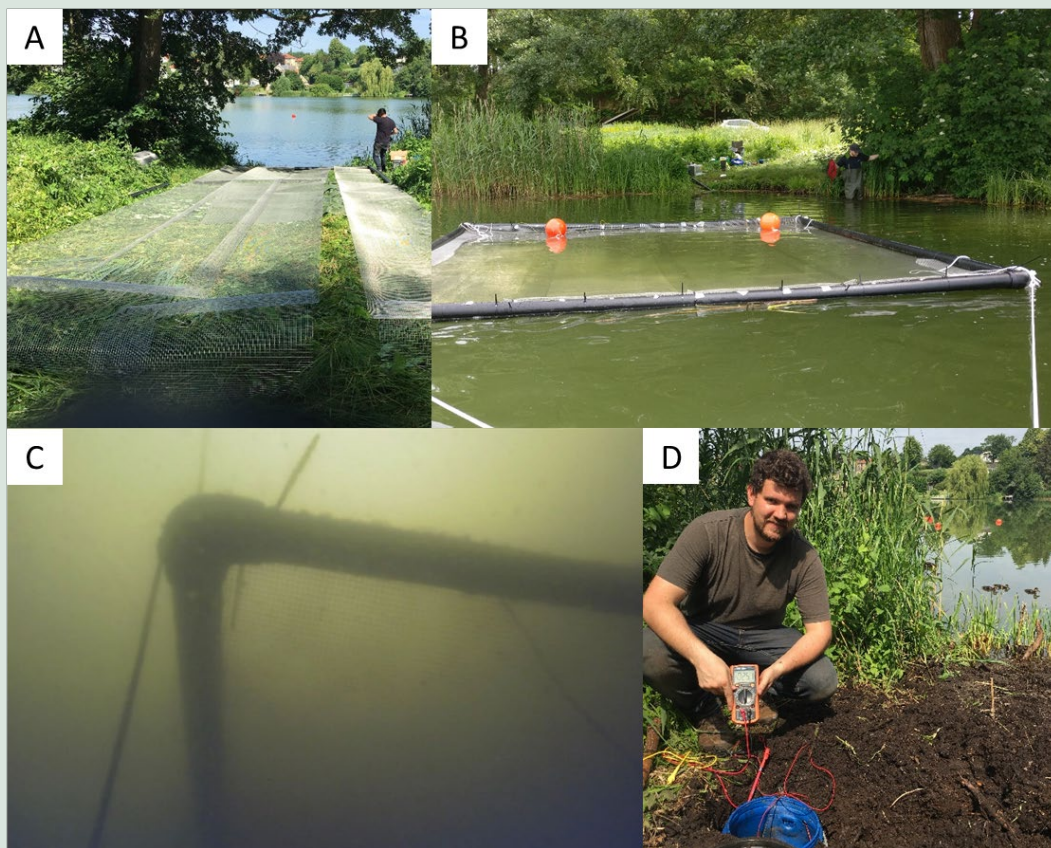
Princippet bag bioelektroderne er, at mikrobiologien omkring og på elektroderne medvirker som katalysatorer for de kemiske reaktioner. Altså reduktionen af stoffer nær anoden i vandfasen og oxidation af stoffer omkring katoden i sedimentet. Hypotesen er at disse katalyserede reduktioner og oxidationer kan hjælpes yderligere på vej ved at påføre en spænding hen over de to elektroder. Dette blev derfor forsøgt i laboratorieforsøgene og resultaterne heraf er vist i (FIGUR 11 og FIGUR 13). Resultaterne viser en god reduktion af fosfat i vandfasen og i porevandet, men er ikke entydige i forhold til effektivitet i forhold til elektroder uden påført spænding. Ind i den betragtning bør bemærkes, at der for bioelektroder med påført spænding er foretaget ingen eller meget lidt optimering. Derfor må det antages at disse ved yderligere optimeringsforsøg vil kunne præstere endnu bedre.

Der ses altså en elektrode med et stort effektivitetspotentiale, men om det økonomisk giver mening i forhold til fosforfjernelse er ikke undersøgt yderligere her.

7.2 Binding af fosfat i fuld skala sø-installation

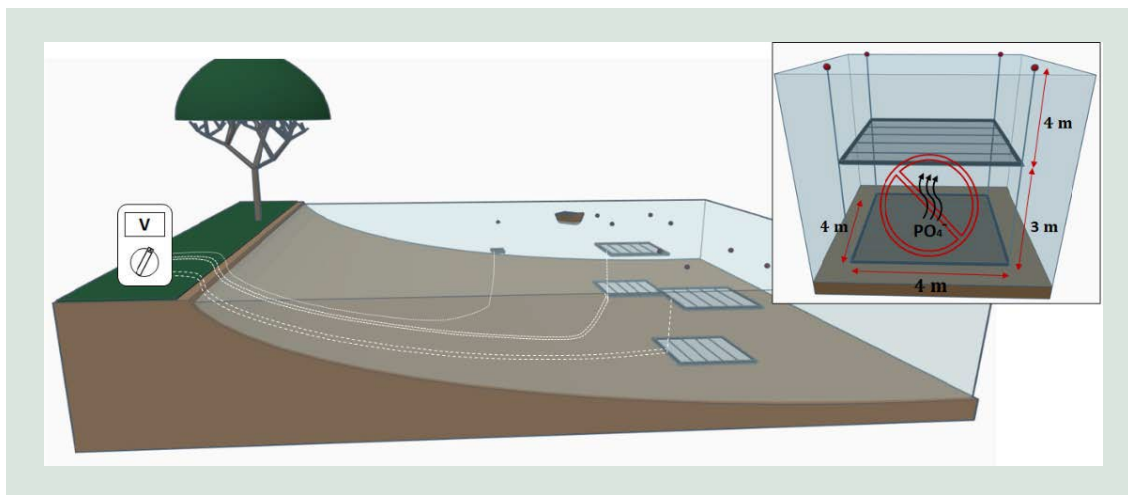
Elektroder blev installeret i Søllerød Sø i det nordlige Sjælland, hvor de elektriske, kemiske og biologiske parametre i løbet af to sæsoner blev overvåget. Søllerød Sø blev valgt som feltsted, da der er et godt kendskab til søens tilstand, og da dets placering kun er 4 km nord for DTU i Kongens Lyngby, så det var let at komme til og fra prøvestedet.

Den første bioelektrode blev installeret i Søllerød Sø i juli 2019, den anden i juni 2020, og begge var stadig i drift (april, 2021). Installationen af bioelektroderne er vist i FIGUR 14.



FIGUR 14. Installation af elektroder i søen. Anoden blev foldet (A), elektroder blev installeret i rammer og trukket i position (B). Elektroder blev nedsænket. Katoden blev ophængt mellem overfladebøjer og anoden i bunden (C), ydeevnen blev overvåget ved at måle arbejdspotentialer på land (D).

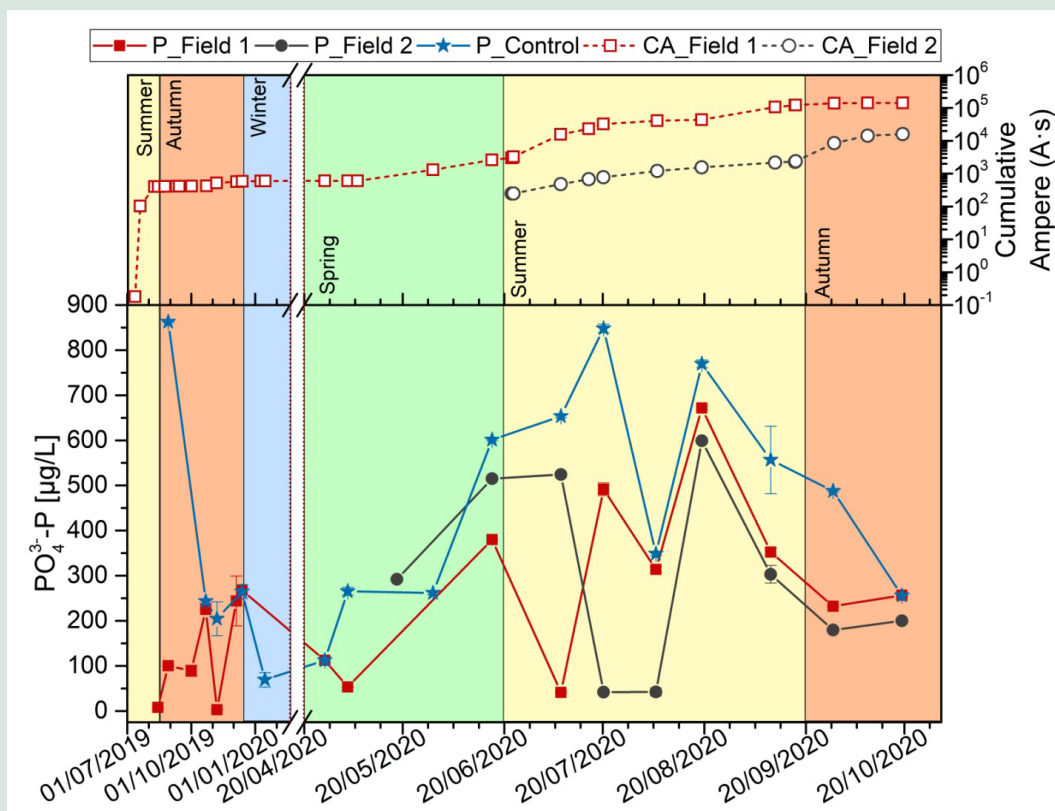
Ståltrådnets (elektroder) blev ophængt i 4 x 4 m rammer fremstillet af kraftige PVC-rør, og elektriske ledninger forbundet til hver elektrode, var tilkoblet en forsyningsboks placeret på den nærmeste brink. Bioelektroderne blev konstrueret med en fast afstand mellem anode og katode på 1,5-3 meter og blev placeret på en vanddybde på 4-7 m. FIGUR 15 viser hvordan bioelektroderne blev placeret i søen.



FIGUR 15. Bioelektrode-net på 4x4 m med anoden nede i sedimentet og katoden flydende over. Billedet zoomer ind på den anden bioelektrode, hvor afstanden mellem anode og katode var 3 meter, og anoden lå på 7 meters dybde. Strømmen fra bioelektroderne blev ledt til en forsyningsboks ved brinken af søen, hvor den kunne registreres.

Resultater for søinstallationen er vist i FIGUR 16. Den elektriske ladning (kumulativ ampere, As) viser et stærkt sæsonmæssigt mønster med den højeste hældning og dermed den højeste elektriske strøm i sommermånederne, men også i det tidlige efterår 2020 for den anden bioelektrode (Field 2).

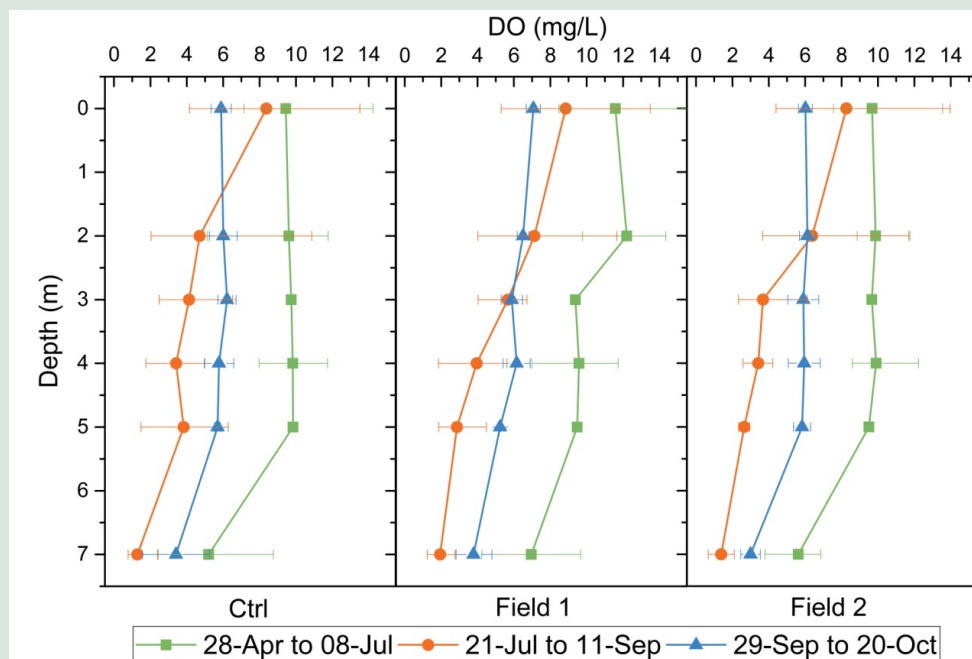
Fosfatkoncentrationer var signifikant lavere i prøver taget i nærheden af anoden sammenlignet med kontrollerne (tosidet U-test, $P = 0,00$). I slutningen af foråret 2020 blev der observeret en intens fosfatfrigivelse i søen. I kontrollerne fortsatte stigningen i fosfatfrigivelse til sommeren og nåede værdier $> 800 \mu\text{g/L}$. Koncentrationer ned til $41 \mu\text{g/L}$ (6 % af kontrollen) blev dog observeret over anoderne i løbet af juli 2020. Det hurtige fald i fosfatkoncentration skete parallelt med en kraftig stigning i bioelektrodernes ydeevne målt som kumulativ ampere (FIGUR 16). Den første bioelektrode (Field 1) genererede maksimalt 10 mW, hvilket i starten forårsagede en høj kumulativ ampere, men som jævnedes sig ud efter en måned, og gav lav eller ingen elektrisk strøm om vinteren. Bioelektroderne blev trukket i land til inspektion i maj 2020 (dag 300). Et revnet kabel blev fundet og repareret, hvorefter elektroderne blev flyttet til dybere vand (7 m) og geninstalleret.



FIGUR 16. Effekt af bioelektrode på sø-skala. Kumulativ ampere ($A \cdot s$) genereret af elektroderne i felt 1 og felt 2 (CA) og $PO_4\text{-P}$ koncentrationer ($\mu g / L$) målt i bunden af søvandssøjlen over anoderne (P) og på et kontrolsted. Fejllinjer angiver standardafvigelse. Kablet til anoden i felt 1 var ødelagt fra januar til 20. maj 2020, angivet med den afbrudte x-akse.

Den genererede strøm fra begge bioelektroder var mindre, når iltet i bundvandet var høj (FIGUR 16, forår og efterår). I sommeren 2019 blev der observeret en termoklin med lav opløst ilt (DO) på dybder ≥ 3 m, men den blev forstyrret af stormvejr i midten af august. I sommeren 2020 udviklede en stabil termoklin sig fra maj og varede til slutningen af september (21. juli til 11. september). Strømmen genereret i bioelektroderne og fosfatet målt nær søbunden var ligeledes lav om vinteren med lille forskel mellem elektrode og kontrol, hvilket kan skyldes det naturligt iltede bundvand i den periode. Med stigende temperatur om sommeren steg effekten af elektroden. Parallelt steg fosfor-koncentrationerne, hvor stigningen var mindre ved anoderne end kontrollen. Resultaterne fra disse forsøg viser, at metoden med brug af bioelektroder har den største effekt ved dybe og til tider lagdelte søer eller søer uden stor opblanding af vandsøjlen, som i varme perioder ikke har tilstrækkelig iltning af søbunden til at holde fosfat bundet. Længere perioder, hvor søbunden ikke er iltet eller i dette tilfælde har installeret bioelektrode, vil resultere i en reduktion i sedimentets elektriske potentiale af søbunden, som derved resulterer i frigivelse af både jern og fosfat (FIGUR 17). Det må forventes, at effekten i danske fjorde må være lignende.

Effekten i forhold til binding af fosfat i søbunden må ligeledes forventes at være størst i eutrofe søer med et højt indhold af organisk materiale. Tilstedeværelsen af organisk materiale er stærkt medvirkende til mikrobiologisk reduktion i elektrisk potentiale af søbunden, som medfører jern- og fosfatfrigivelse. Derfor vil implementering af bioelektroder medvirke til at hindre denne reduktion.



FIGUR 17. Opløst ilt mod dybde for kontrolfelt, felt 1 og felt 2. Opløst ilt (mg / l) målt i vandsøjlen i varierende dybder. Symboler betegner median, fejllinjer er minimum og maksimum af n lig 5 (28.-apr. Til 8.-jul.), 4 (21.-jul. Til 11. september) og 2 (29.-september til 20. oktober).

7.3 Bioelektroders effekt på det mikrobielle samfund i den eutrofe søbund

DNA analyser (af 16S rRNA-genet) blev udført for at karakterisere det bakterielle samfund i de forskellige behandlinger (sediment mod elektrode, elektrodemateriale, elektrodeeksponering for vand vs. sediment, samt sø vs. laboratorie-opsætning).

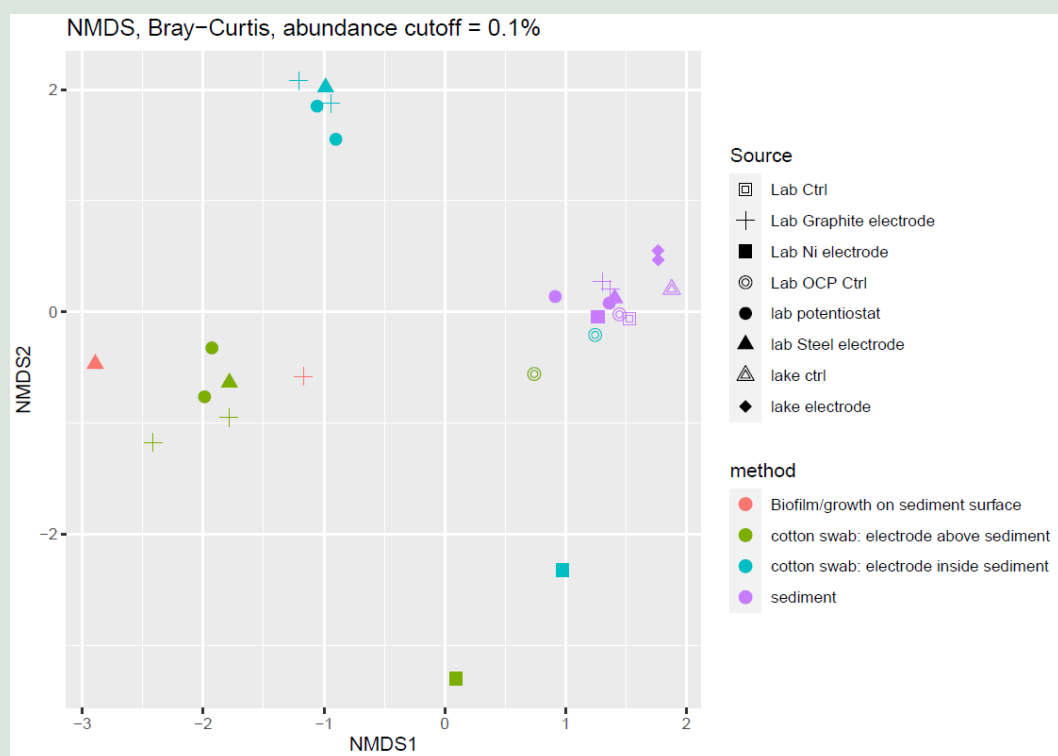
Undersøgelsen viser, at elektroder koblet til en tilsvarende elektrode i vandfasen ændrer det mikrobielle samfund omkring elektroden i sedimentet (FIGUR 18). De forbundne elektroder viser en høj population af sulfatreducerende bakterier, som ikke er til stede i upåvirkede sedimentprøver og i prøver fra kontrolelektrode. Dette er interessant, da der er meget lidt sulfat i sedimentet. Det kan derfor antages, at disse grupper direkte eller indirekte lever ved hjælp af oxidationen forårsaget af elektroderne. Disse grupper af sulfatreducerende bakterier er også kendt for at fastgøre til ståloverflader og forårsage korrosion (Enning, 2012). Desuden er de kendt fra andre studier for at vedhæfte til bioelektroder fra andre undersøgelser (Holmes, 2004). Alt dette viser, at der på overfladen i sedimentet er grupper af mikroorganismer, som er med til at drive processerne omkring oxidationen af sedimentet og dermed også binding af fosfor.

Elektroder i vandsøjlen (katoder), forbundet til sedimentet har en anden mikrobiologisk sammensætning end elektroder, der ikke er forbundet til korresponderende sediment. Det viser, at bioelektroderne ikke kun påvirker mikroorganismerne i sedimentet, men også på elektroden i vandsøjlen, og derved også er med til at hjælpe til bindingen af fosfor til sedimentet.

Alle tilsluttede typer af elektroder i sedimentet (anode) har lignende mikrobielle samfund undtagen Ni-elektroden, som viser et helt andet mikrobielt samfund, hvilket formentlig skyldes den antimikrobiologiske effekt af nikkel.

Tilstedeværelsen af kabelbakterier blev ligeledes undersøgt i sedimentet i nærheden af og med afstand til elektroderne. Kabelbakterier kan frembringe effekter analoge til bioelektroderne, hvor de oxiderer sedimentet og favoriserer binding af fosfat ved at fremme jernsulfid

opløsning (Marzocchi et al., 2020; Sulu-Gambari et al., 2016). DNA sekventering viste dog ikke kabelbakterier i prøverne, hverken fra laboratorium eller fra sø-installationer. Dette understøtter yderligere den direkte sammenhæng mellem bioelektroder og det observerede fald i fosfat.



FIGUR 18. Non-metric multidimensional scaling (NMDS) analyse fortaget på baggrund af DNA analyser. NMDS analysen beskriver forskellene i de mikrobiologisk samfund mellem de enkelte prøver – stor afstand i plottet mellem prøverne betyder en tilsvarende forskel i sammensætning af bakteriesamfundet. Blå cirkel er katoder forbundet til anode, og orange cirkel er anode forbundet til katode, begge uden nikkel. Beregnet som Bray-Curtis afstand på basis af ASV-tabeller for 16S rRNA-gen diversitet fra prøver fra laboratoriet og feltapplikationen.

7.4 Fosfor massebalance

I sedimentet blev der i undersøgelserne målt fosfor koncentrationer på op mod 1000 mg/kg (data ikke vist), mens fosfor koncentrationer i søvandet sjældent nåede over 1 mg/L (FIGUR 16). Dermed indeholder den øverste cm sediment fosfor svarende til koncentrationen i mere end 10 meter vandsøjle og dermed også mere end hele vandsøjlen i Søllerød sø, der blev undersøgt i dette studie. Forskellene mellem fosfor koncentrationer i sediment og vandsøjle er altså enorme, uden det nødvendigvis vil have konsekvenser for vandmiljøet og resulterer i eutrofiering. Det essentielle ved brugen af bioelektroder er derfor ikke, at binde den samlede pulje af fosfor i sedimentet, men at danne en barriere så puljen af fosfor i sedimentet ikke frigives til vandsøjlen med store konsekvenser for den samlede pulje af opløst fosfor.

Det er derfor centralt, at selvom en dybere placering af bioelektroderne i sedimentet potentielt kan give et højere elektrisk udbytte ved udnyttelse af strømmen, er det ikke tilrådt, da frigivelse af fosfor fra det øverste sediment er tilstrækkelig til at eutrofere hele søen.

Målet var og er derfor, at etablere en barriere ved at skabe et oxideret ("iltet") lag, der forhindrer udslip af fosfor fra nedbrydning af organisk stof begravet i sedimentet. Det vil derfor være de dele af sedimentet/søen med højest sedimentationsrate, som skal dækkes af elektrode. Efterhånden som nyt organisk materiale fra døde alger og dyr lægger sig hen over året, dækkes elektroden og begraves dermed langsomt i sedimentet. Dette kan kræve, at elektroden med

tiden igen hæves til de øverste lag, men kan også forebygges ved at lave flere stablede lag af sedimentelektrode.

7.5 Andre studier

I dette studie er det vist, hvordan hypotesen omkring fosforbinding ved hjælp af bioelektroder kan opskaleres fra laboratorieforsøg til fuldskalatest i felten, men binding af fosfor er også vist ved lignende metoder, som bekræfter metodens perspektiver. Eksempelvis har et studie fra 2017 omkring 'sediment microbial fuel cells' (SMFC) vist en lignende effekt på fosfor- og jern-niveauerne i et marint system (Touch, 2017). Desuden blev der i et laboratoriestudie fra 2016 på 'sediment microbial fuel cells' indenfor 30 dage målt en reduktion i fosfor i vandsøjlen på 90 %, når den elektriske forbindelse var intakt, mens der ikke blev observeret reduktion i fosfor uden elektrisk forbindelse (Yang, 2016).

7.6 Konklusion – Bioelektroders effekt på eutrofiering

På baggrund af undersøgelserne foretaget med installation af bioelektroder i både laboratorie-opstillinger, 200 L (mesocosmos) opstilling og installation af to fungerende elektroder i Søllerød Sø, blev der i dette studie vist, at installation af bioelektroder har en positiv effekt på søens interne fosforpulje. Bioelektroderne binder fosfor til sedimentet og reducerer dermed også frigivelsen til vandsøjlen, hvor det kan medvirke til både algeopblomstringer, iltsvind og tab af biodiversitet. Effekten er gældende for tre typer af bioelektroder: Bioelektroder i rustfrit stål, rustfrie stålelektroder med en opslæmning af grafitpartikler og stålelektroder med en påført spænding. Undersøgelserne viser, at hvis ikke bioelektroderne er til stede i sedimentet, vil yderligere fosfor frigives til vandfasen, når den interne pulje af organisk materiale nedbrydes. Undersøgelserne i dette studie viser også, at bioelektroderne sandsynligvis forårsager fosforbinding ved hjælp af den interne pulje af jern (Fe^{2+} / Fe^{3+}), dermed er koncentration af opløst jern proportional med koncentrationen af opløst fosfor. De mikrobiologiske undersøgelser viser, at bioelektroderne ændrer sammensætningen af mikroorganismer omkring elektroden. Mikroorganismer som hjælper med at overføre den elektriske forbindelse til effekter i sedimentet omkring.

8. Bioelektroders effekt på klima

Motivationen for at undersøge bioelektroderne potentiale i forhold til reduktion af klimagasser er stor. Specielt for metan, som er en potent klimagas med omkring 25 gange så stor en effekt på global opvarmning som CO₂ (Solomon, 2007). Samtidig har studier vist, at metanproduktion fra søer er blandt de største naturlige kilder til metan på global skala (Bastviken, Cole, Pace, & Tranvik, 2004).

Bioelektroderne effekt på reduktionen i udledningen af metan er mangesidet:

1. For det første har bioelektroderne potentiale til at reducere indholdet af metan direkte ved introduktion af et oxidationsmiddel (elektroden). Tilstedeværelsen af bioelektroder muliggør for visse grupper af mikroorganismer at nedbryde metanen direkte og bruge den til energiproduktion og opbygning af cellemateriale.
2. For det andet kan bioelektroderne også indirekte reducere produktionen af metan ved introduktionen af et oxidationsmiddel. Tilstedeværelsen af bioelektroden kan resultere i en fuld omsætning af det tilgængelige organiske materiale. Hvis bioelektroden derimod ikke er til stede vil der i stedet for naturligt ske en ufuldstændig nedbrydning til metan og andre reducerede organiske stoffer.
3. Derudover kræver metanproduktion et redoxpotentiale i miljøet (i dette tilfælde sedimentet) på omkring (-)150-160 mV (Wang, 1993), og da redoxpotentialet hæves signifikant ved introduktionen af bioelektroder hæmmes også selve metanproduktionen.

Samlet set betyder det også, at potentialet for en positiv effekt af bioelektroders effekt på klima, som for fosfatbinding, er størst i næringsrige søer.

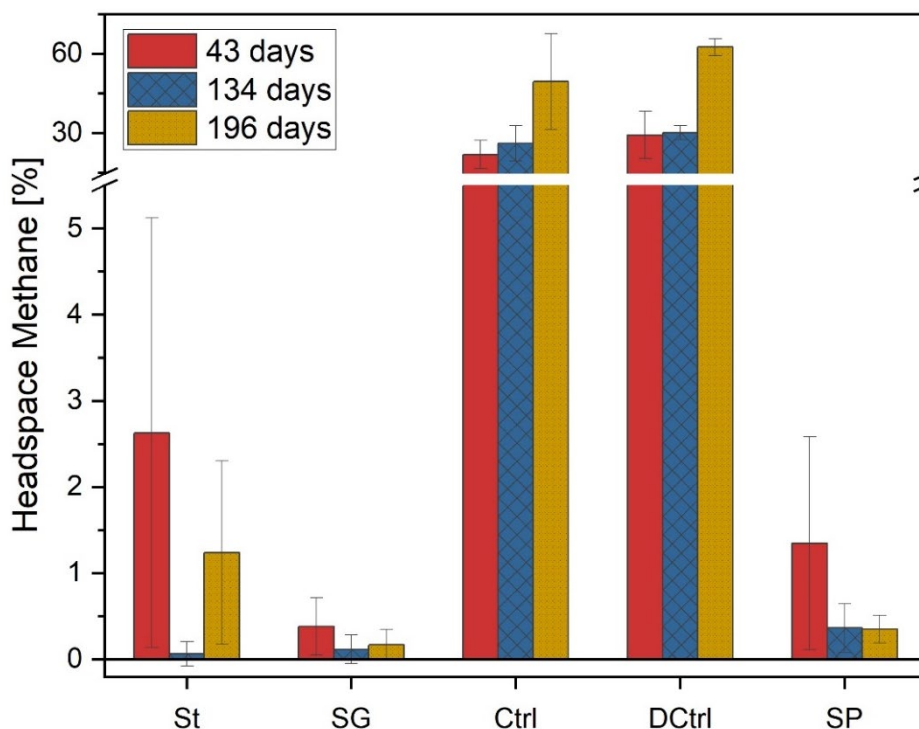
8.1 Forsøget

Undersøgelsen af metanfrigivelse ved forskellige betingelser blev undersøgt i de beskrevne laboratorieopstillinger, 1 L reaktorer med bioelektroder af rustfrit stål (St), rustfrit stål med grafit (SG) eller elektrode med påført spænding (SP). Som negative kontroller blev både reaktorer uden elektrode (Ctrl) og reaktorer med ikke forbundne elektroder (DCtrl) undersøgt. Alle reaktorer blev kørt i 196 dage.

Resultaterne viste, at der var kontinuerlig metanproduktion i reaktorer uden bioelektroder, mens der næsten var en fuldkommen hæmning af metanudledning fra reaktorer med bioelektroder (FIGUR 19). Disse resultater kan dels forklares ved, at tilstedeværelsen af bioelektroderne forårsager et øget redoxpotentiale i sedimentet, som hæmmer selve metanproduktionen. Dette blev målt og bekræftet med redoxmålinger (FIGUR 10).

Derudover tyder resultaterne også på, at den metan, der produceres i opstillinger med bioelektroder, hvad enten det er med eller uden påført spænding, starter med en lille produktion af metan, som senere nedbrydes i opstillingen. Bioelektroderne hjælper altså til nedbrydning af metan. Resultaterne kan ligeledes tyde på, at bioelektroder med grafit resulterer i den laveste produktion af metan. Disse resultater er dog ikke signifikante.

De to kontrolforsøg er stort set identiske, hvilket viser, at tilstedeværelse af den frakoblede katode ikke har nogen indflydelse på metanproduktionen.



FIGUR 19. Metan udledning fra laboratorie opstilling over en periode på 196 dage fra fem forskellige opstillinger. St er stål elektrode, SG er stål elektrode med grafit partikler, Ctrl er kontrol opstilling med sediment uden elektrode, Dctrl er sediment med kontrol elektrode, som ikke er forbundet til anode i vandsøjlen, SP er elektrode med påført spænding. Fejllinjerne indikerer standard afvigelserne.

Overordnet viser resultaterne fra disse forsøg, at bioelektroder er meget effektive i forhold til at hindre udledningen af klimagassen metan. Det kunne opfølgende være interessant at undersøge hvilken af overstående mekanismer, der har den største indflydelse på udledningen, ved eksempelvis kontinuert at måle redoxpotentialet i sedimentet og nedbrydningen af sedimentets organiske forbindelser. Vil der i så fald fortsat ske en nedbrydning af organisk materiale ved hjælp af andre mikroorganismer end de metandannende, eller vil metan stadig dannes for derpå hurtigt at nedbrydes til kuldioxid? En lille indikation på dette spørgsmål kommer fra redoxmålinger ved opskalningsforsøg (mesocosmos). Her viste målinger med redox-sensorer, at tilstedeværelsen af bioelektroder hævede redoxpotentialet fra omkring -350mV til $(-)\text{150-200 mV}$ (FIGUR 10), hvilket er i niveauet hvor metanproduktionen teoretisk set hæmmes. Om denne sænkning i redox alene er skyld i metan-hæmningen eller om det er et sammenspil af årsager skal undersøges yderligere.

Det kunne ligeledes være interessant at undersøge sammenspillet mellem bioelektrodernes forskellige formål. Altså, hvad betyder det for bioelektrodernes fosfatbinding, at de hæmmer metan udledningen? Og vil metanhæmningen have indflydelse på en eventuel nedbrydning af oliestoffer? Har bioelektroderne en begrænsning i deres oxidation af sedimentet, eller er den samlede effekt ubegrænset?

9. Bioelektroders effekt på miljøfarlige stoffer

Formålet med disse undersøgelser var, gennem simple indledende laboratoriestudier, at undersøge potentialet af bioelektroder som teknologi til nedbrydning af oliestoffer, tributyltin (TBT) og dibutyltin (DBT) i havnesediment, inden eventuelle videre og mere omfattende undersøgelser igangsættes.

Kort fortalt er princippet bag denne brug af bioelektroderne, at de øger den naturlige mikrobielle omsætning af organiske miljøfarlige stoffer i sediment, hvor de er neddykket. Dette sker ved at udnytte den favorable ilt i vandsøjlen til en hurtigere nedbrydning af stofferne i sedimentet, heriblandt problematiske stoffer som for eksempel olie og muligvis også TBT.

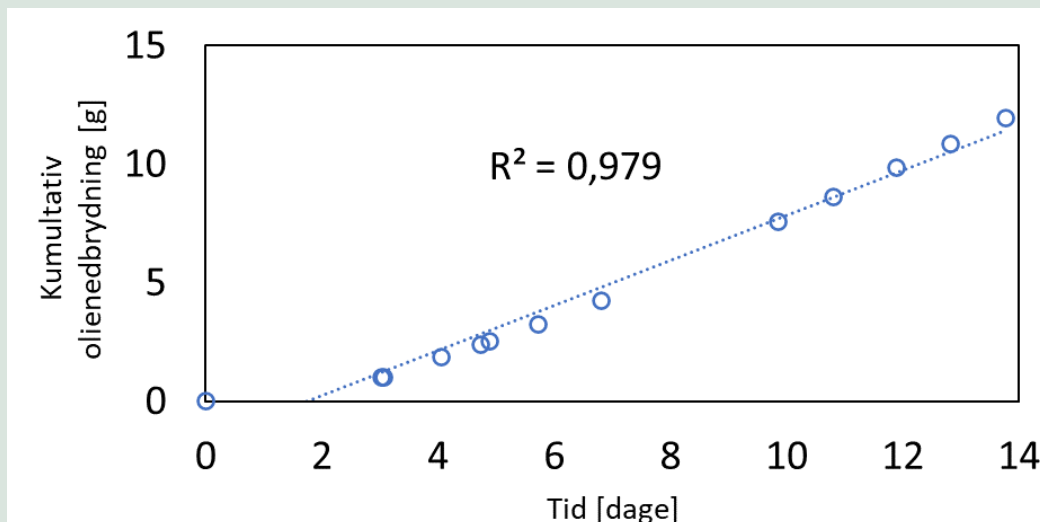
Til at teste bioelektrodernes virkning på miljøfarlige stoffer blev havnesediment fra Esbjerg Havn benyttet. Sedimentet blev testet i 1-1,2 L reaktorer i laboratoriet. Her blev stålelektroder installeret i sedimentet og overliggende vand på samme vis som i sø-sedimentet (Se afsnit 6.3).

9.1 Undersøgelse af olienedbrydning med bioelektroder

Fjernelse eller nedbrydning af olieforurening ved immobilisering eller nedbrydning er et område i løbende udvikling (Xia, 2019; Viggi, 2017). Iltfri nedbrydning af kulbrinter fra fossile organiske stoffer er en naturlig proces, som eksempelvis sker i oliereservoirier (Larter, 2006) eller i havbunden, hvor ilt ikke er til stede. Her nedbrydes råolie eller polycykliske aromatiske karbonhydrider (PAH) begrænset på grund af den manglende tilgængelighed af oxidationsmidler, som eksempelvis ilt eller nitrat. Der sker i stedet en ofte meget langsom iltfri nedbrydning, hvor metan og kuldioxid er slutprodukterne (Viggi, 2015).

Forsøg til undersøgelse af olienedbrydning blev foretaget med råolie. Laboratorieopstillingerne blev fyldt med et sand-medie som erstatning for sedimentmateriale. Til forskel fra naturlige sedimenter er sand stort set fri for organisk materiale, derfor vil den tilførte strøm bidrage til olienedbrydningen alene og ikke nedbrydningen af andre stoffer. Vækst af bakterier kunne derfor kun foregå ved nedbrydning af olie, da ingen andre kulstofkilder var til stede. Den resulterende målte elektriske strøm var derfor basis for estimat af olienedbrydningsraten. Der blev kun tilført en lille mængde sediment fra en stærkt forurenset ferskvandssø (Søllerød sø) eller fra forurennet havnesediment som podemateriale, altså tilførsel af relevante mikrobiologiske organismer. I to yderligere forsøg blev overfladeaktive stoffer (Triton-X) tilsat for at øge opløseligheden af petroleumskomponenter og flaviner (vitamin riboflavin). Ingen af disse tilsatte stoffer viste umiddelbart nogen effekt.

Den genererede strøm (ampere) kan bruges til at beregne antallet af elektroner, der overføres, og dermed omregnes til nedbrydningen af råolie. Den kumulative nedbrudte olie er vist i FI-GUR 20 ekstrapoleret til et tilsvarende reaktorvolumen på 1 m³.



FIGUR 20. Kumulativ nedbrudt olie over tid.

Bioelektroder blev fundet i stand til at fremme nedbrydning af råolie. Elektroder i rustfrit stål var i stand til at øge nedbrydningen af olie, mens der ved overfladebelægning med Nikkel-kulstof skete en yderligere nedbrydning af råolien. Samlet set gav Nikkel-kulstofbelagte elektroder den højeste omsætning med et tilsvarende arbejdspotential på 0,28 mV (ved 1 kΩ ekstern modstand). Disse forsøg var de sidste i rækken af forsøg og optimeret i forhold til alle mulige parametre. I olienedbrydningsforsøgene havde nikkelbelægning på elektroderne ingen negativ effekt på den mikrobiologiske aktivitet. Det kan skyldes at nikkeloverfladen, modsat i fosfor-forsøgene, ikke blev opløst og derved let tilgængeligt.

Resultaterne viser samlet set, at nedbrydningen af olieforurening i sediment kan øges ved tilførslen af et stærkt oxidationsmiddel, som i dette tilfælde bioelektroden, selvom der ikke er ilt til stede. Lignende konklusioner blev fundet i et studie fra 2015, hvor en simpel direkte elektrisk forbindelse kaldet "Oil-Spill Snorkel" øgede olienedbrydningen ved hjælp af tilstedeværende mikroorganismer (Viggi, 2015).

Endelig blev en tilsætning af opslæmmede grafitpartikler testet. Tilsætningen af grafitpartikler øgede ligeledes olienedbrydningen i det behandlede område omkring bioelektroderne med mere end 60 gange i forhold til stålektroder uden tilsætning.

Alt i alt viser forsøgene, at bioelektroder kan agere en effektiv og billig metode til nedbrydning af oliestoffer i alle typer af sediment. Bioelektroderne kan for anaerobe topsedimentlag virke som en beskyttende barriere mod vandsøjlen, da PAH'er og råolie adsorberes til sedimentet og derved kan nedbrydes af bioelektroderne i tide, inden de frigives til vandsøjlen.

9.2 Undersøgelse af TBT-nedbrydning med bioelektroder

Indholdet af TBT i sediment fra danske havne kan give problemer, når sedimentet skal oprenses og klappes. Dette skyldes, at der ikke kan gives tilladelse til klapping af sediment med for høje koncentrationer af TBT, og sedimentet derfor må deponeres på land til høje omkostninger. Derfor er der behov for at finde bedre og mere langsigtede løsninger på problemet. Til de indledende forsøg blev der designet en simpel opsætning til efterligning af havnesediment under kontrollerede forhold og implementering af bioelektroder i sedimentet, som vist på FIGUR 21. Opsætningen bestod af 1 L glasflasker, der var omviklet med stanniol for at skærme mod lys, og fyldt med 400 mL sediment indeholdende TBT, og 600 mL havvand. Simple elektroder konstrueret af rustfrit stål-net blev henholdsvis nedsunket i sedimentet og placeret i vandsøjlen. Herefter blev de to elektroder koblet elektrisk med mulighed for at måle den elektriske spænding og strøm mellem de to elektroder.

Herefter blev forsøget kørt i 660-793 dage ved 4, 15 og 25 °C. Prøver til analyse af tri-butyltin (TBT)-cation, dibutyltin (DBT)-cation, og monobutyltin (MBT)-cation blev taget både ved forsøgets opstart og ved forsøgets afslutning efter 660-793 dage. Der blev desuden for forsøget ved 4 °C taget en prøve til intern kontrol. Den interne kontrol bestod af sediment med afstand til elektroden, som dermed burde være upåvirket af elektrodens tilstedeværelse. Resultaterne fra disse indledende forsøg findes i Supplerende resultater.



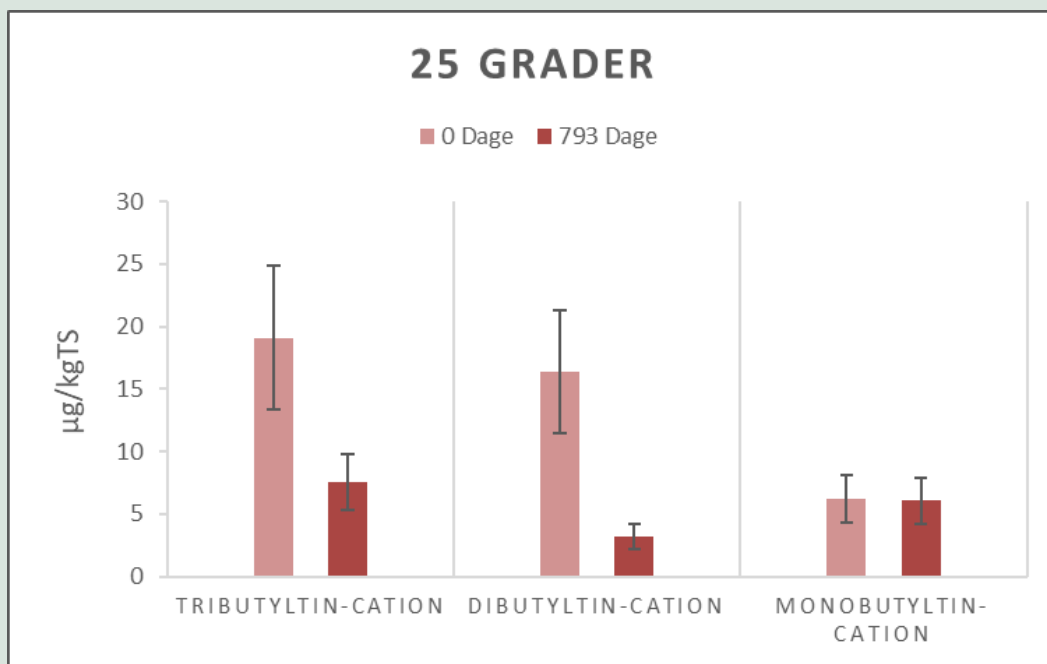
FIGUR 21. Forsøgsopstilling for bioelektrodeforsøgene til undersøgelse af TBT nedbrydning i havnesediment. A) er en skitse af designet, mens B) viser forsøgene som opsat i laboratoriet.

Resultaterne for laboratorieforsøgene til undersøgelse af nedbrydning af TBT i sediment ved hjælp af bioelektroder er vist i FIGUR 22-FIGUR 25.

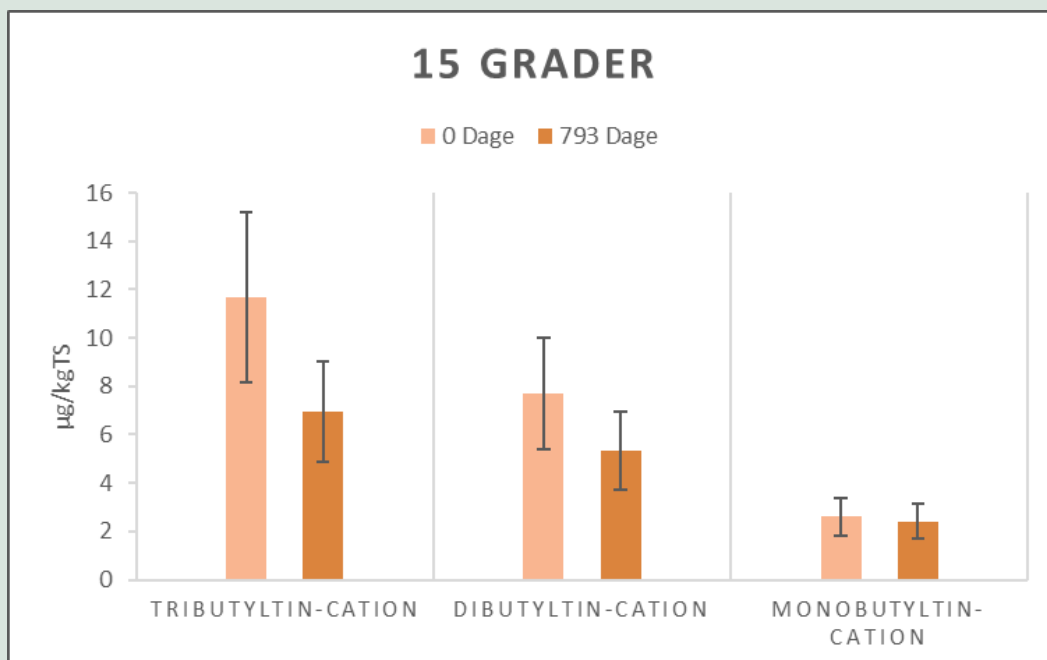
Der blev observeret et fald i TBT og DBT i forsøgene med bioelektroder ved både 25 og 15 °C. For forsøget ved 15 °C ligger faldet indenfor analyseusikkerheden på 30 %, mens faldet ved 25 °C ligger over analyseusikkerheden.

Ved bioelektroderne ved 4 °C blev der derimod observeret en stigning i TBT og DBT. Denne stigning antages ikke at være sand på trods af, at den for DBT ligger over analyseusikkerheden, da stigningen kan skyldes afvigelser i metode, prøvetagning og analyseusikkerheder.

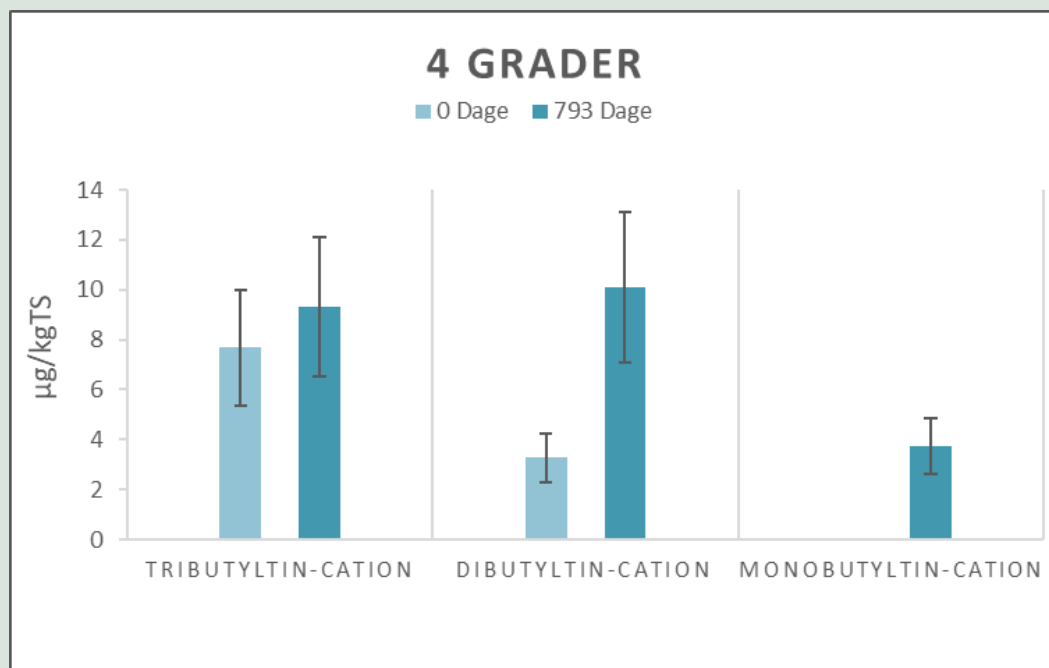
I kontrollen uden bioelektrode er der ingen ændring i niveauerne af TBT i løbet af de 793 dage, mens der ses en nedbrydning i DBT. Dette tyder på, at i hvert fald DBT nedbrydes naturligt i havnesedimentet, selv ved 4 °C, hvor den generelle mikrobiologiske aktivitet er lav.



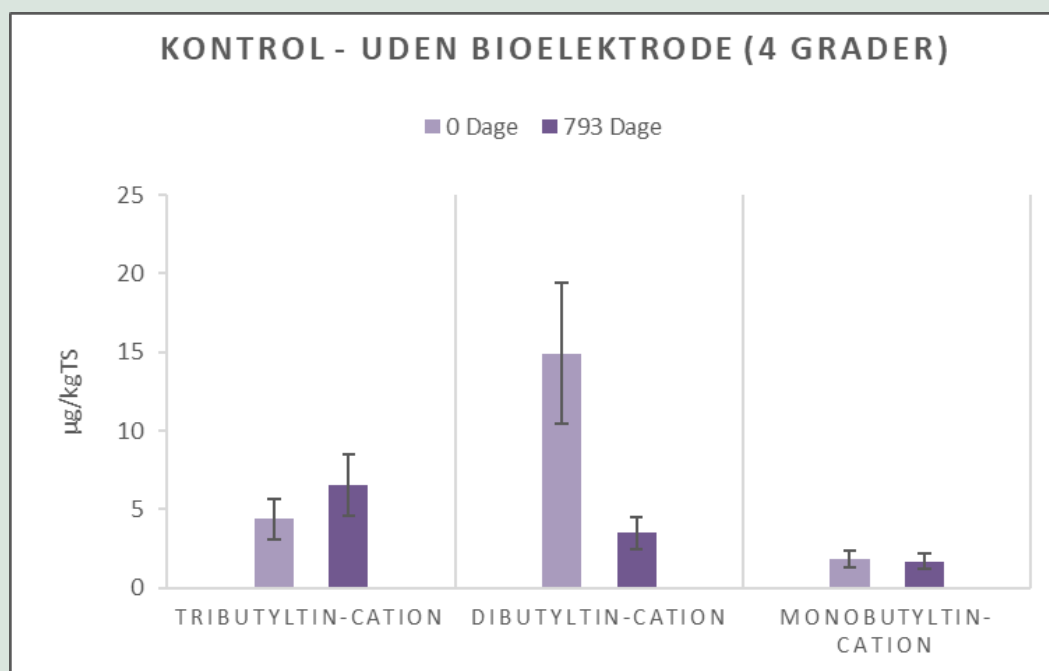
FIGUR 22. Undersøgelse af TBT-nedbrydningen ved en temperatur på 25 °C ved hjælp af bioelektroder nedgravet i forurenede havnesediment. Indholdet af tributyltin-cation, dibutyltin-cation, og monobutyltin-cation blev målt ved forsøgets start (0 dage) og ved forsøgets afslutning (793 dage). Viste data er et gennemsnit af duplikater. Fejllinjer indikerer metodeusikkerheder på 30 %.



FIGUR 23. Undersøgelse af TBT nedbrydningen ved en temperatur på 15 °C ved hjælp af bioelektroder nedgravet i forurenede havnesediment. Indholdet af tributyltin-cation, dibutyltin-cation, og monobutyltin-cation blev målt ved forsøgets start (0 dage) og ved forsøgets afslutning (793 dage). Fejllinjer indikerer metodeusikkerheder på 30 %.



FIGUR 24. Undersøgelse af TBT nedbrydningen ved en temperatur på 4 °C ved hjælp af bioelektroder nedgravet i forurenat havnesediment. Indholdet af tributyltin-cation, dibutyltin-cation, og monobutyltin-cation blev målt ved forsøgets start (0 dage) og ved forsøgets afslutning (793 dage). Fejllinjer indikerer metodeusikkerheder på 30%.



FIGUR 25. Undersøgelse af TBT nedbrydningen ved en temperatur på 4 °C uden bioelektroder nedgravet (Kontrol) i forurenat sediment fra Esbjerg havn. Indholdet af tributyltin-cation, dibutyltin-cation, og monobutyltin-cation blev målt ved forsøgets start (0 dage) og ved forsøgets afslutning (793 dage). Fejllinjer indikerer metodeusikkerheder på 30%.

Ud fra undersøgelserne tyder det på, at TBT i nogen grad kan nedbrydes ved hjælp af bioelektroder, hvis temperaturen i miljøet ligger over 15 °C, og at nedbrydningen øges med temperaturen.

Flere forhold i undersøgelserne gør dog, at der ikke kan drages definitive konklusioner. Dette skyldes blandt andet, at der for flere af forsøgene er få eller ingen replikater og store metodeusikkerheder. Derudover manglede der kontrolforsøg med bioelektroder nedgravet i sediment uden kobling mellem vand- og sediment-elektrode.

Hvis bioelektrodernes evne til nedbrydning af TBT skal klarlægges, kræves der yderligere og mere detaljerede undersøgelser. De indledende undersøgelser indikerer dog, at metoden kan have potentiale, og giver samtidig brugbar viden til hvordan en fremtidig optimeret forsøgsopstilling kan se ud.

Adskillige brugbare erfaringer fra det udførte forsøg kan bidrage til en eventuelt videre undersøgelse af potentialet for bioelektroder i in-situ nedbrydningen af TBT i forurenede sediment.

Forslag til ændringer er listet nedenfor.

1. På baggrund af store metodeusikkerheder er det nødvendigt at minimere alle variable parametre, som for eksempel ved at øge sedimentets homogenitet.
2. På baggrund af relativt store analyseusikkerheder (30%), er det nødvendigt at have adskillige replikater af de enkelte forsøgsopstillinger. Det nøjagtige antal kan beregnes ved forsøgsopsætning.
3. Niveauerne af TBT i forsøgene bør øges, enten ved at benytte sediment med øget TBT-niveau eller ved at tilsætte yderligere TBT til sedimentet.

I den forbindelse skal det understreges at TBT bundet til sediment over lang tid nedbrydes langsommere end nyt TBT tilsat sediment.

10. Konklusion

Det overordnede mål med denne undersøgelse var at bygge simple og prisvenlige bioelektroder gennem test af forskellige materialer, optimere brugen af elektroderne og undersøge bioelektrodernes effekt ved opskalering. Vi har i dette studie dokumenteret konstruktionen af simple og effektive bioelektroder i kontrollerede laboratorieforsøg og opskaleret til 200 L opstillinger og fuldskala forsøg i en eutrof sø.

Bioelektroderne blev lavet i rustfrit stål, som er let at arbejde med, robust, bredt tilgængeligt og har lave omkostninger. Under forsøget i søen var der minimal vedligeholdelse af bioelektroderne, på trods af at forsøget foregik over to sæsoner. Bioelektroderne har derved vist sig både at være holdbare og effektive i miljøet. Dette blev ligeledes bekræftet i en 5 års holdbarhedstest i laboratoriet.

Laboratoriestudier viste desuden, at stål uden problemer kan benyttes som materiale for bioelektroder, da stålets tilstedeværelse ikke havde nogen umiddelbar effekt på den nødvendige sediment-mikrobiologi eller de målte kemiske parametre. Når der derimod blev anvendt elektroder med nikkel belægning, ændredes den tilstedeværende mikrobiologi, hvilket med al sandsynlighed skyldes nikkels antimikrobielle effekter.

Tilbageholdelse af fosfor i sediment i søer er mulig ved brug af bioelektroder, og laboratorieforsøgene i dette studie viste gode resultater med en binding af >85 % af fosfor fra vandfasen. Binding af fosfor til sediment blev vist både i laboratorieforsøg og feltforsøg ved Søllerød Sø, og da den ønskede effekt er størst for iltfattige sedimenter, vil der forventeligt være det største udbytte ved næringsrige, dybe og lagdelte søer. Resultaterne viser også, at effekten af bioelektroder på den frie fosfor er meget varierende hen over sæsonen. I perioder med god iltning af bunden spiller bioelektroderne en mindre rolle, mens de i perioder med varme og høj organisk belastning viste sig mest effektfulde.

Selvom elektriciteten produceret af 16 m² bioelektroder er lav (10 mW), er effekterne på miljøet væsentlige. Ud over fosfor immobilisering skete der ligeledes en væsentlig reduktion i produktionen af metan, når bioelektroderne var installeret. I nogle forsøg blev der fra sedimentet med installerede elektroder stort set ikke produceret metan, i slående kontrast til sedimentet uden bioelektroder.

Herudover viste bioelektroderne i dette studie også lovende indikationer på nedbrydning af oliestoffer. Resultaterne præsenteret i denne rapport åbner således vejen for nye og lovende metoder til restaurering af søer og bassiner med forurenede sediment som regnvandsbassiner og spulefelter.

Projektet blev designet som et "proof of concept" med testforsøg i en sø. For at opskalere til fuldskala for en hel sø, er det nødvendigt at gennemregne massebalancerne for fosforbinding til sedimenter ved hjælp af bioelektroder - altså at undersøge hvilket elektrodeområde der kræves for at opnå en tilfredsstillende fosforreduktion. Derudover bør fremtidige forsøg nærmere undersøge effekten på metanudledning, yderligere effekter på det mikrobielle samfund, redox-ændringer i søsediment, kvælstof og optimalt design og konstruktion af bioelektroderne.

Det er ligeledes ikke undersøgt, om der er negative afledte effekter for sediments geokemi ved tilstedeværelse af bioelektroder. Hvad betyder det eksempelvis for vandmiljøet, at sedimentet oxideres og den interne pulje af sulfider frigives til vandfasen? Og kunne der være en positiv effekt på udfældning eller binding af tungmetaller? Der kræves også en dybdegående undersøgelse af den længerevarende effekt af bioelektroderne på den interne pH værdi, som må antages at falde over tid.

Alt i alt er der mange vigtige undersøgelser at udføre, inden det er muligt at forstå den præcise effekt af bioelektroderne på sø-skala. Men dette ændrer ikke på det faktum, at bioelektroderne allerede nu virker, selv uden at være optimeret yderligere på.

11. Perspektiver

Bioelektrodeteknologien er af interesse for en lang række interessenter, herunder små private og store offentlige havne, danske kommuner, forsyningsselskaber og danske offentlige institutioner som Naturstyrelsen og Miljøstyrelsen, der er ansvarlige for forvaltningen af de danske vandmiljøer. For alle interessenter er værdien af bioelektrodeteknologien opnåelsen af flere miljømål med en simpel og omkostningseffektiv metode.

Ud over interesser i Danmark, adresserer MUDP projektet mange af FN's udviklingsmål, og projektet rækker dermed udover Danmarks grænser. Grundet den meget simple teknologi, som ligger bag bioelektroderne, er potentialet stort i både industrialiserede lande såvel som udviklingslande.

I dette projekt er bioelektrodernes effekt på fosfor, metan, olie og TBT undersøgt, men intet taler mod at bioelektroderne vil kunne benyttes i forhold til mange andre problemstillinger, som kræver en oxidation af stoffer i sedimentet. Eksempler kunne være: eutrofiering af vandmiljøet omkring marin eller ferskvands-fiskeproduktion; regnvandsbassiner med afvanding fra befæstede arealer, f.eks. veje, eller drænet vand fra landbrugsarealer.

Det bliver derfor spændende at følge udviklingen af bioelektroderne som et virkemiddel til forbedring af miljøet i Danmark og globalt.

12. Referencer

- Atekwana et al. (2004). Evidence for microbial enhanced electrical conductivity in hydrocarbon-contaminated sediments. *Geophysical Research Letters* 31(23).
- Bastviken, D., Cole, J., Pace, M., & Tranvik, L. (2004). Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles* 18.
- Beaulieu et al. (2019). Eutrophication will increase methane emissions from lakes and impoundments during the 21st century. *Nature* 10:1375 <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09100-5>.
- Davidson et al. (2018). Synergy between nutrients and warming enhances methane ebullition from experimental lakes. *Nature*.
- DCE. (2013). Biologiske indikatorer i danske søer og vandløb. <https://www.dmu.dk/Pub/SR59.pdf>.
- DCE. (2020). Vejledning for gennemførelse af sørestaurering. <https://dce2.au.dk/pub/SR382.pdf>.
- DelSontro, T. (2018). A. Greenhouse gas emissions from lakes and impoundments: upscaling in the face of global change.
- DMU. (2007). Sørestaurering i Danmark. https://www2.dmu.dk/pub/fr636_del2.pdf.
- Domínguez-Garay et al. (2018). Bioelectroventing: an electrochemical-assisted bioremediation strategy for cleaning-up atrazine-polluted soils. *Microbial biotechnology*, 11(1), 50-62.
- Ehnhalt, D. (2001). Atmospheric chemistry and greenhouse gases. IPCC Third Assessment Report Climate Change 2001: The Scientific Basis.
- Enning, D. (2012). Marine sulfate-reducing bacteria cause serious corrosion of iron under electroconductive biogenic mineral crust. *Environmental microbiology*, 1772-1787.
- Fenger, J. (1990). Danish budget for greenhouse gases. Nordic Council of Ministers.
- FN. (2015). FN's verdensmål for bæredygtig udvikling. <https://www.verdensmaalene.dk/fakta/verdensmaalene>.
- Friedman et al. (2016). Methane emission in a specific riparian-zone sediment decreased with bioelectrochemical manipulation and corresponded to the microbial community dynamics. *Frontiers in microbiology*, 6, 1523.
- Hansen et al. (2003). Effects of aluminum, iron, oxygen and nitrate additions on phosphorus release from the sediment of a Danish softwater. *Hydrobiologia* 492, 139-149.
- Haxthausen et al. (2021) Novel method to immobilize phosphate in lakes using sediment microbial fuel cells. *Water Research*. Volume 198, 15 June 2021, 117108.

Holmes, D. (2004). Electron Transfer by *Desulfobulbus propionicus* to Fe(III) and Graphite Electrodes. *Applied and Environmental Microbiology*.

Hupfer and Lewandowski. (2008). Oxygen controls the phosphorus release from lake sediments – a long-lasting paradigm in limnology. *Internat. Rev. Hydrobiol.* 93(4–5), 415–432.

ing. (2016). <https://ing.dk/artikel/analyse-fosfor-kan-blive-naeste-kampplads-vandmiljoeet-182485>.

Jeppesen et al. (2005). Lake responses to reduced nutrient loading - analysis of contemporary long-term data from 35 case studies. *Freshwater Biology* 50: 1747-1771.

Kirschke, S. (2013). Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geosci* 6, 813–823.

Kubota et al. (2019). Operation of sediment microbial fuel cells in Tokyo Bay, an extremely eutrophic coastal sea. *Bioresource Technology Reports*, 6, 39-45.

Lam et al. (2011). Microbial Nitrogen Cycling Processes in Oxygen Minimum Zones. *Annual review of marine science* 3:1, 317-345.

Larter, S. (2006). The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II - Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. *AAPG Bulletin*, 921–938.

Liboriussen et al. (2007a). Sørestaurering i Danmark. Del 1: Tværgående analyser. Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Aarhus Universitet. Faglig rapport nr. 636.

Liboriussen et al. (2007b). Sørestaurering i Danmark. Del II: Eksempelsamling.

Logan and Regan. (2006). Microbial challenges and applications. *Environmental Science & Technology* 40(17):5172-5180.

Lokalavisen.dk. (2019). Kommuner stopper iltning af Furesøen efter manglende resultater. <https://www.lokalavisen.dk/nyheder/2019-12-19/-Kommuner-stopper-iltning-af-Fures%C3%B8en-efter-manglende-resultater-6938651.html>.

Marzocchi et al. (2014). Electric coupling between distant nitrate reduction and sulfide oxidation in marine sediment. *The ISME journal*, 8(8), 1682-1690.

Marzocchi et al. (2020). Parallel artificial and biological electric circuits power petroleum decontamination: The case of snorkel and cable bacteria. *Water Research*, Volume 173, 115520, ISSN 0043-1354.

Miljøstyrelsen. (2001). Bortskaffelse af havnesediment. Miljøprojekt nr. 633.

Miljøstyrelsen. (2019). Punktkilder 2018. Miljø- og Fødevareministeriet, Miljøstyrelsen. ISBN: 978-87-7038-132-1.

Miljøstyrelsen. (2020). Basisanalyse for vandområdeplaner 2021-2027. Miljøstyrelsen.

Miljøstyrelsen.dk. (2020). Hvorfor dumper man havneslam i havet? <https://mst.dk/erhverv/klapning/hvorfor-dumper-man-havneslam-i-havet/>.

Miljøstyrelsen.dk. (2020). Næringsstoffer og ilt. <https://mst.dk/natur-vand/overvaagning-af-vand-og-natur/lokalitetsbeskrivelser/bryrup-langsoe/naeringsstoffer-og-ilt/>.

Morris, J. &. (2012). Enhanced biodegradation of hydrocarbon-contaminated sediments using microbial fuel cells. *Journal of hazardous materials*.

Müller et al. (2016). Long-distance electron transfer by cable bacteria in aquifer sediments. *ISME J* 10, 2010-2019.

Nur, R., & Bates, M. H. (1979). The effects of pH on the aluminum, iron and calcium phosphate fractions of lake sediments. *Water Research*, 813-815.

Pfeffer et al. (2012). Filamentous bacteria transport electrons over centimetre distances. *Nature*, 491(7423), 218-221.

Pous et al. (2015). Anaerobic arsenite oxidation with an electrode serving as the sole electron acceptor: A novel approach to the bioremediation of arsenic-polluted groundwater. *Journal of hazardous materials*, 283, 617-622.

Revil et al. (2010). Understanding biogeobatteries: Where geophysics meets microbiology. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 115.

Risgaard-Petersen et al. (2014). Mapping electron sources and sinks in a marine biogeobattery. *J. Geophys. Res. Biogeosci.*, 119, 1475– 1486, doi:10.1002/2014JG002673.

Risgaard-Petersen, N. (2015). Cable Bacteria in Freshwater Sediments. *AEM*.

Sanches, L. F. (2019). Global regulation of methane emission from natural lakes. *Nature scientific reports*.

Saunois et al. (2020). The Global Methane Budget 2000–2017. *Earth System Science Data*.

Solomon, S. (2007). Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*.

Sulu-Gambari et al. (2016). Cable Bacteria Control Iron-Phosphorus Dynamics in Sediments of a Coastal Hypoxic Basin. *Environmental Science & Technology*, 50(3), 1227-1233.

Søndergaard. (2007). Nutrient dynamics in lakes – with emphasis on phosphorus, sediment and lake restorations. Doctor's dissertation (DSc). National Environmental Research Institute, University of Aarhus, Denmark. 276 pp.

Tammeorg et al. (2020). Internal phosphorus loading due to sediment anoxia in shallow areas: implications for lake aeration treatments. *Aquatic Sciences* 82,54,1-10
<https://doi.org/10.1007/s00027-020-00724-0>.

Torres et al. (2010). A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria. *Fems Microbiology Reviews* 34(1):3-17.

Touch, N. (2017). Relaxing the formation 687 of hypoxic bottom water with sediment microbial fuel cells. *Environmental Technology*, 3016–3025.

Viggi, C. C. (2015). The “Oil-Spill Snorkel”: an innovative bioelectrochemical approach to accelerate hydrocarbons biodegradation in marine sediments. *Frontiers in Microbiology*, 881.

Viggi, C. C. (2017). Bridging spatially segregated redox zones with a microbial electrochemical snorkel triggers biogeochemical cycles in oil-contaminated River Tyne (UK) sediments. *Water Research*.

Wang, Z. P. (1993). Soil redox and pH effects on methane production in a flooded rice soil. *Soil Science Society of America Journal* 57.2, 382-385.

Whitson and Walster. (1912). St. Paul, MN: Webb. p. 73. OCLC 1593332. 100. Illustration of Limiting Factors. The accompanying illustration devised by Dr. Dobenecks is intended to illustrate this principle of limiting factors.

Xia, L. (2019). Status of Microbial Remediation technology in Petroleum Contaminated Land.

Yang and Xu. (2019). Bioelectroremediation of sediments. In: Wang AJ., Liang B., Li ZL., Cheng HY. (eds) *Bioelectrochemistry Stimulated Environmental Remediation*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-8542-0_11.

Yang, Q. (2016). Enhanced phosphorus flux from overlying water to sediment in a bioelectrochemical system. *Bioresource Technology*, 182-187.

Bilag 1. Udvikling og beskrivelse af teknologien

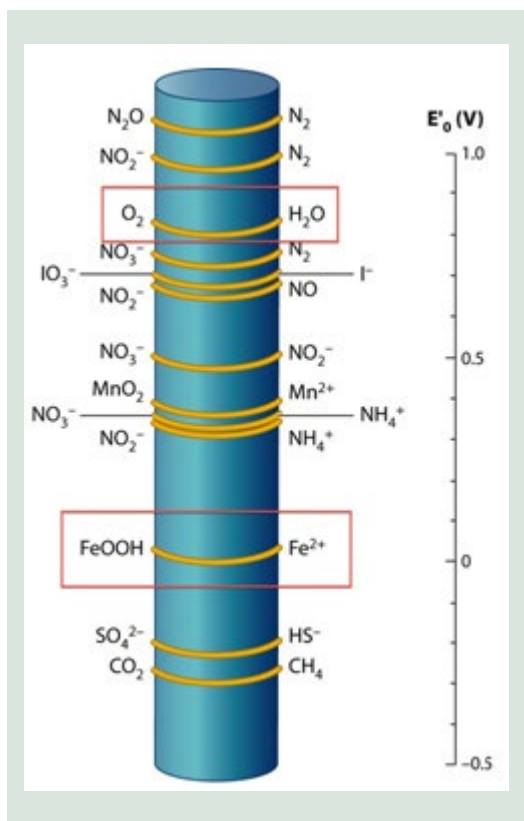
Bilag 1.1 Teknisk baggrund for projektet

For at forstå hvordan bioelektroderne kan udnyttes i dette projekt, gennemgås i dette afsnit den tekniske baggrund for virkningen af bioelektroderne.

Redox potentialer og deres betydning

Redox reaktioner, altså reaktioner, hvor et stof reduceres (red-) og et andet oxideres (-ox), er fundamentet for alt liv på jorden. Kort beskrevet er redox reaktioner overførslen af elektroner fra et stof til et andet, hvor energi frigives i processen, som derefter kan udnyttes af den enkelte organisme. Et eksempel på en redox reaktion er, at et menneske spiser brød, hvorfra elektronerne aflades (brødet oxideres) og overføres til indåndet ilt fra atmosfæren (iltten reduceres). I processen dannes både energi og CO₂. I princippet gælder det samme for alle andre levende organismer, men de involverede stoffer kan være forskellige og mangeartede afhængigt af typen af organismer.

Redox reaktioner findes i et utal af forskellige kombinationer, hvor organismer kan udnytte alt fra lys, andres affaldsprodukter eller sågar samarbejde om processerne. Hvor meget energi, den enkelte redox reaktion giver organismen, afhænger af forskellen i elektrisk potentiale mellem det reducerede og det oxiderede stof (FIGUR 26). En stor forskel i elektrisk potentiale mellem to stoffer giver meget energi, mens en lille forskel giver lidt energi.



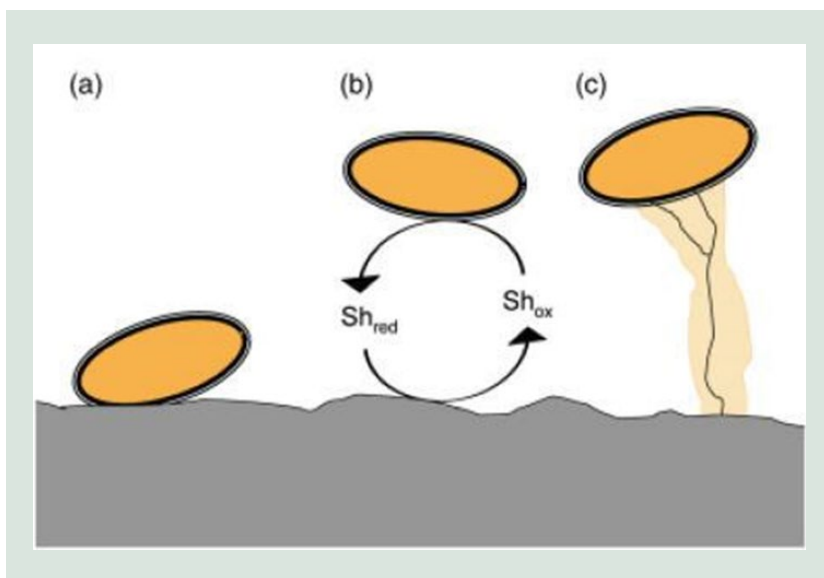
FIGUR 26. Elektron tårn der viser forskellen i elektrisk potentiale mellem to forskellige halve redox reaktioner. Det elektriske potentiale (E°) er angivet i V. Fra (Lam et al., 2011).

Elektriske strømme i jord og sediment

Hovedsageligt foregår oxidationen og reduktionen af de involverede stoffer inde i cellen eller over cellemembranen. Men hos nogle mikroorganismer kan transporten af elektroner fra det ene stof til det andet foregå udenfor cellen – altså ekstracellulært. Ekstracellulær elektron transport kan foregå både mellem organismer eller til og fra stoffer uden for cellen.

Men mikroorganismer danner også selv bioelektroder. En for nyligt opdaget gruppe af mikroorganismer, kaldet kabelbakterier, danner centimeter lange elektrisk ledende tråde af celler, som de bruger til transport af elektroner fra oxidationen af svovlbrinte centimeter nede i sedimentet til reduktionen af ilt eller nitrat ved sediments overflade (Pfeffer et al., 2012; Marzocchi et al., 2014). Nøjagtig samme princip som udnyttes i bioelektroder, men en opfindelse som naturen fandt lang tid før os.

Andre mikroorganismer benytter sig af en strategi, der involverer transport af elektroner gennem direkte kontakt, molekyler der kan bære elektroner, eller danner mikroskopiske ledninger – kaldet nanowires, som tillader dem at danne forbindelse til andre mikroorganismer eller faste stoffer i det omkringliggende miljø (FIGUR 27).



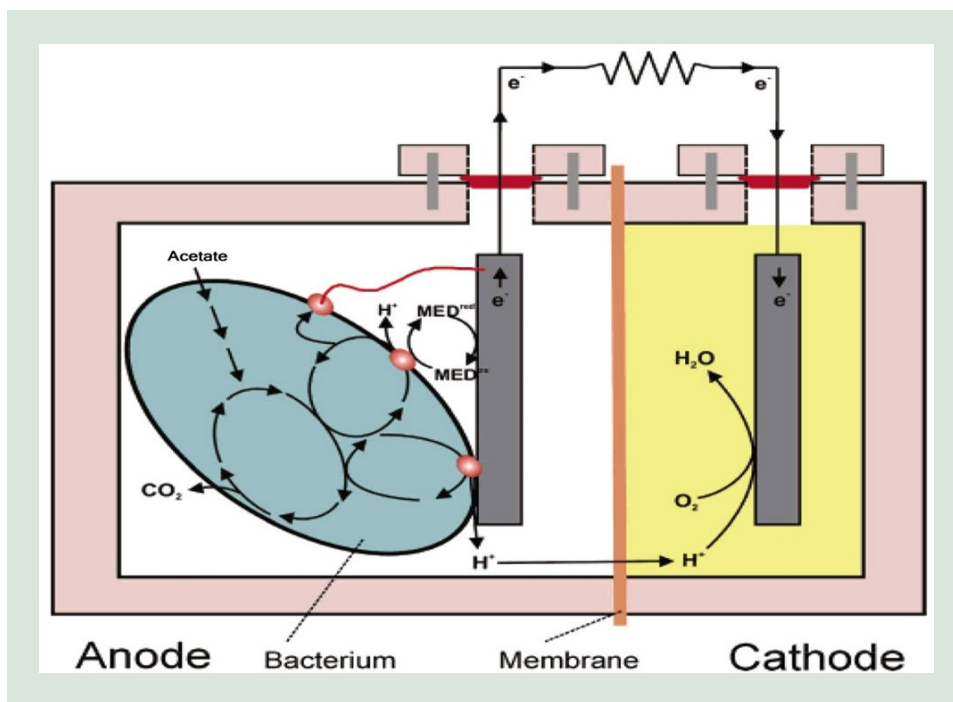
FIGUR 27. Skematisk fremstilling af de tre mekanismer for elektron-transport uden for cellen. a) Direkte kontakt, b) elektron transport via molekyler (Sh; shuttle) og c) mikroskopiske elektriske ledninger (nano-wire) (Torres et al., 2010).

I jorden og sediment produceres elektrisk strøm når elektrisk ledende mineraler i jorden som f.eks. pyrit forbinder oxiderede lag nær overfladen med reducerede lag dybere nede. En sådan mekanisme skaber elektrokemisk celle kaldet et geobatteri. Studier af grundvandsforurening som følge af olieudslip eller udsivning fra lossepladser har vist, at bakteriel aktivitet øger konduktiviteten i jorden omkring disse lokaliteter (Atekwana et al., 2004; Revil et al., 2010). Nye studier viser, at mekanismen bag den mulige indflydelse af mikroorganismerne kan være kabelbakterier (Müller et al., 2016; Marzocchi et al., 2020).

Bioelektroder

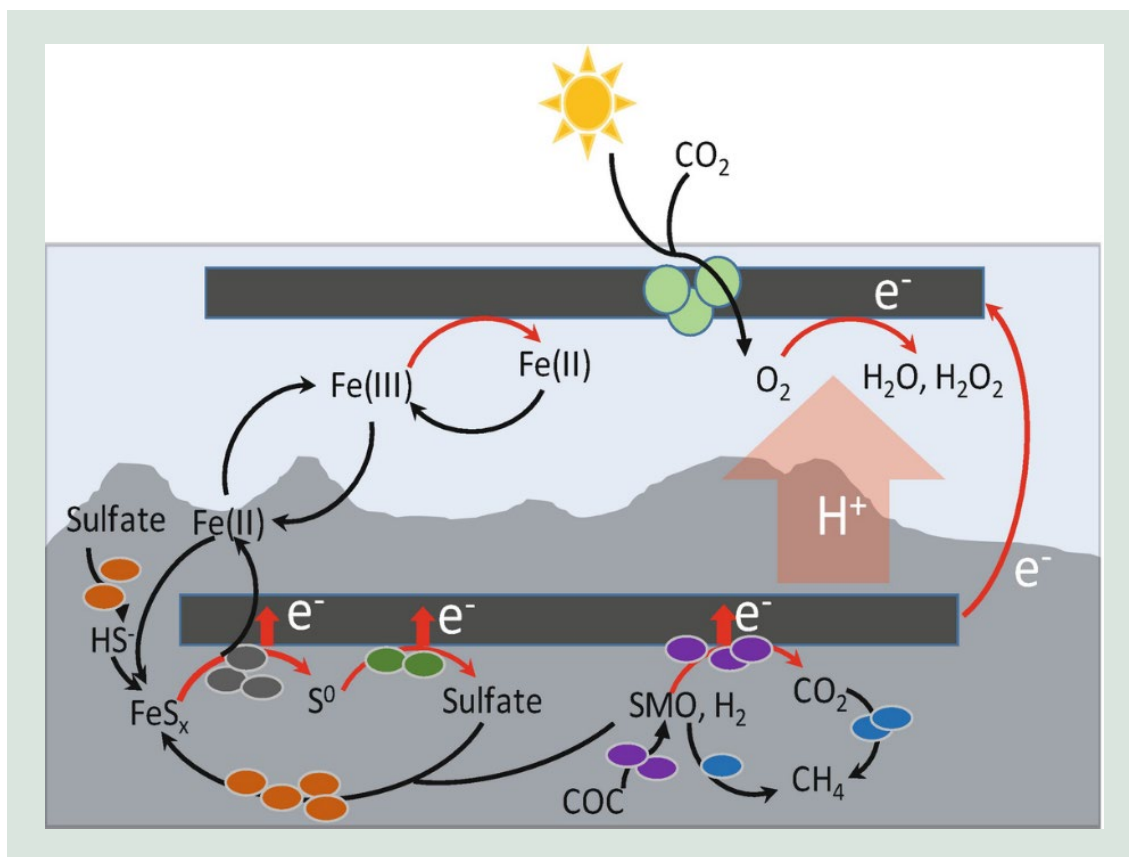
Bioelektroder fungerer som et 'sediment-batteri', hvor en elektrode er begravet i sedimentet, mens den anden elektrode er i et oxideret miljø som eksempelvis den iltede vandfase over sedimentet. En bioelektrode producerer strøm, der ofte er katalyseret af mikrobiologisk aktivitet. Bioelektroder bygger på teorien omkring 'microbial fuel cells'.

En microbial fuel cell (MFC) er en opstilling, der via mikrobiel aktivitet producerer elektricitet (Logan and Regan, 2006). Dette sker ved hjælp af en mikrobiologisk redox reaktion, hvor forbindelsen mellem stofferne ikke er mikrobiologisk dannet, men sker ved hjælp af forbundne elektroder. En typisk MFC er opbygget af et anode- og katodekammer, adskilt af en kationselektiv membran (FIGUR 28). Den kationselektive membran tillader kationer (positivt ladede ioner) at diffundere fra anodekammeret til katodekammeret, men begrænser bevægelsen af andre stoffer mellem de to kamre. De to elektroder (anode og katode) er forbundet via et eksternt kredsløb, hvor elektroner kan løbe fra anoden til katoden. Det er i princippet det samme for en bioelektrode.



FIGUR 28. Generel opbygning af MFC med anode, katode, kation-selektiv membran og eksternt kredsløb (Logan and Regan, 2006).

For bioelektroder gælder det, at den ene elektrode skal være begravet i sedimentet, som ofte er et reduceret miljø – altså med et lavt redox potentiale. Den anden forbundne elektrode holdes i et oxideret miljø (i vandfasen) med tilstedeværelsen af ilt eller nitrat, som derved har et højt redox potentiale. Det giver samlet en spændingsforskel/forskel i elektrisk potential på op til 1,4V (teoretisk værdi), hvilket næsten svarer til spændingen på et AA batteri (1,5V). Altså en strøm der både kan måles og udnyttes. Den reelle opnåelige spænding ligger omkring 1,2V. Mikroorganismer hjælper processen på vej ved at katalysere oxidationen af stoffer nede i sedimentet. Elektronerne transporteres mellem elektroderne og mikroorganismene ved hjælp af direkte kontakt, hjælpemolekyler eller mikrobielle elektriske ledninger, som beskrevet ovenfor. Ved oxidation af stoffer i sedimentet produceres og frigives syre i sedimentet (protoner), som netto fører til en sænkning af pH værdien. En sænkning af pH værdien kan medføre at stoffer som jensulfider eller kalk opløses og bevæger sig mod overfladen. Omvendt vil forbruget af ilt omkring elektroden i vandfasen resultere i en lokal stigning af pH, som dog hurtigt opblandes og derfor er uden betydning.



FIGUR 29. Skematisk tegning af hvordan en bioelektrode kunne virke (fra (Yang and Xu, 2019)).

Den strøm, som løber mellem oxidationsprocessen i sedimentet og reduktionen i vandfasen, kan udnyttes. Men størrelsen/det elektriske potentiale afhænger af flere faktorer som eksempelvis temperatur, stoffernes koncentration, og reaktionernes standard potentiale (FIGUR 26). I en bioelektrode sker en transport af elektriske ladninger fra en lokalitet til en anden og derved opbygningen af et elektrisk potentiale vil der naturligt ligeliges ske en migration af positive ioner med den elektriske strøm og negative ioner mod strømmen.

Bilag 1.2 Test af materialer til elektroder

Elektroder, der blev testet i laboratorieskala, var:

- Elektroder i rustfrit stål, uden indhold.
- Elektroder i rustfrit stål, injiceret med grafitopslæmning. Dette blev gjort for at øge det effektive overfladeareal af anoden samt rækkevidden for en standard elektrode af stål. Grafitopslæmningen bestod af 25 g pulveriseret grafit opløst i 50 ml søvand, og blev injiceret i sedimentet i anodekammeret.
- Elektroder med en belægning af nikkel-doteret kulstof (Ni-C). Forventningen med dette var, at biofilm af mikroorganismer lettere ville sætte sig på kulstoffet, og at nikkels katalytiske egenskaber (Choi 2019, Gupta 2017) ville få reaktionen til at foregå hurtigere. Ni-C-elektroder blev lagt elektrolytisk i en kulstof- og nikkelopløsning, hvor nikkelpartikler blev indlejret i en kulstofmatrix.
- Kronoamperometrisk operation blev udført under anvendelse af en potentiostat (Pot16, ACM instruments, UK). Der blev anbragt stålanoder ved +200 mV vs. en Ag / AgCl-elektrode (4 M KCl gel, Equilibrium, France; potentiale mod standard hydrogen elektrode SHE is +399 mV) (poised).
- Kontrol med frakoblede stålelektroder (DCtrl) for at bestemme virkningerne forbundet med tilstedeværelsen af stål.
- En anden type kontrol (Ctrl) blev konstrueret ved at udelade elektroder.

Der blev lavet duplikater af alle reaktorerne, på nær DCtrl. Ydeevnen af bioelektroderne blev bestemt ved måling af arbejdspotential (WP, i mV) og åben kredsløbs potential (OCP, i mV). Strømmen af elektroner (enhed $A \cdot s$, Ampere sekunder eller Coulomb, C) blev beregnet ud fra arbejdspotential og den eksterne modstand, og blev efterfølgende anvendt til støkiometriske beregninger af substratoxidation (1 mol e^- svarer til $96\,485,33 A \cdot s$). Den eksterne modstand (mellem anode og katode) var 1000Ω indtil dag 24 og 200Ω efterfølgende, bortset fra Ni-C-elektroden, hvor modstanden blev ændret efter 140 dage.

I laboratorieforsøgene blev arbejdspotential målt hver time ved hjælp af en datalogger (CR1000, Campbell Scientific). OCP blev kun bestemt ved kontrolreaktorerne med frakoblede elektroder (DCtrl) for at undgå forstyrrelse af det mikrobielle samfund.

Laboratorieforsøg

Formålet med laboratorieforsøgene var at afprøve metoden, og der blev opsat 9 forskellige inkubationer på 1 L hver. Formålet med disse inkubationer var at teste metan udvikling, fosfor dynamik, oxidation af sedimentet og elektricitet.

TABEL 12.2. Afprøvning af metoden under laboratorieforsøg vha. 9 forskellige inkubationer.

Formål	
1	Kammer, 1L, test af elektrode materiale holdbarhed.
2	Kammer, 1L, til test af elektrode materiale ydeevne,
3	Kammer, 1L til olie tests,
4	Kammer til redox afstand
5	Kammer 1L til fosfor binding/metan
6	Kammer, 1 L, Metan & fosfor
7	Kammer, 1 L, pH's effekt
8	Kammer, 1 L, temperatur effekt
9	Kammer, 1 L, fosfor kinetik

Bioelektroderne blev konstrueret i laboratorie skala af to 650 ml kamre adskilt af en CMI-7000S kationbyttermembran (Membranes International Inc., USA) med en blænde-diameter på 70 mm. Mikrokosmosdesignet er vist i FIGUR 7. Reaktordæggene blev fremstillet af gennemsigtige akrylplader og rør, O-ringe var lavet af nitrilgummi, propper af naturgummi, pakninger af blød PCV, skiver af messing og stænger og vingemøtrikker af AISI304 rustfrit stål. Indgangene til hvert kammer blev lukket med gummipropper og forseglet generøst med vaseline for at forhindre iltindtrængning. Vaseline blev også påført på anodekammerets ydre ved forbindelsesled. Elektroder blev anbragt 15 mm fra membranen.

Mikrokosmos forsøgene blev lavet med sediment og vand opsamlet i en prøve fra Søllerød Sø. Prøverne blev sigtet for at fjerne snarvs større end 10×10 mm, og sediment (anodekammer, 60%) og vand (anodekammer 40% og katodekammer 100%) blev tilsat uden yderligere forbehandling. Reaktorerne blev betjent ved stuetemperatur (fra 19 til $26^\circ C$) og i mørke for at undgå potentiel fotosyntese og ilt dannelse.

Under laboratorieeksperimenterne blev vandprøver opsamlet fra anodekammeret ved at indsætte en sprøjtenål gennem gummipropperne. På grund af den lave mængde vand og ønsket om at begrænse mulige forstyrrelser, blev der kun udført 3 prøvetagningsrunder. Vandprøver blev primært brugt til analyse af N & P, og enkelte gange til ICP for at kende metaller mm.

Bilag 1.3 Baggrund om Søllerød Sø

Søllerød sø er en postglacial sø i Rudersdal kommune i Nordsjælland ($55^\circ 48' 56''$, $12^\circ 29' 33,5''$ Ø). Dens overfladeareal er 13 ha med en maksimal dybde på 9,8 m og en

gennemsnitlig dybde på 5,6 m (Jensen og Møller 2015). En lagdeling (springlag) etableres regelmæssigt i ca. 3 m dybde fra maj til september. Søen modtager vand fra fire udledningsrør med regnvand, og gennem en bæk (6,6 l/s) der afvander et moseområde. Den gennemsnitlige hydrauliske opholdstid er 5 til 6 år (Jensen et al. 2009).

Indtil 1924 er ubehandlet spildevand blevet udledt til søen, og rensed spildevand er blevet udledt indtil 1975. For at forbedre forholdene i søen, tilsatte man i 1960'erne kobbersulfat for at begrænse lugt, og fra 1976 til 2009 blev der med mellemrum rensed bundvand fra søen, ved at pumpe vandet til den lokale kloak (Grontmij, 2012).

Mellem 1922 og 1975 var de gennemsnitlige koncentrationer af total fosfor om sommeren i det øverste vandlag (epilimnionen) over 2500 µg/L. I slutningen af 1970'erne faldt det samlede fosfor indhold stejlt til værdier nær 100 µg/L i overfladeprøver, men op til 600 µg/L af alt fosfor blev fundet i bundvandet - det meste i form af opløst fosfat - og er sidenhen faldet meget langsomt (Jensen og Møller 2015). I 2018 var den maksimale koncentration af fosfat i bundvandet på 8 m dybde 962 µg/L (Nicolaisen 2018).

Det øverste sedimentlag er sort mudret gyttja med en tykkelse på ca. 50 cm. Det underliggende lag er mere massivt silt med gasindrængning, og er ca. 100 cm tykt. Den samlede volumen af menneskeligt påvirket sediment er estimeret til 103.025 m³ (Hvidt 2016). I juli 2017 varierede de målte koncentrationer af total fosfor i sediment fra 1600 til 3200 mg/kg tørvægt. Sedimentlagre af fosfor anslås til 9.700 kg i de øverste 40 cm, hvoraf 50-80% er bundet til jern og resten hovedsageligt bundet i organisk materiale (Jensen et al. 2009), mens eksternt fosfor-input kun er 61,5 kg/år (Miljøministeriet 2012).

Installation af bioelektroder

Anoder blev lavet af tre lag stål, mens katoder kun blev lavet af ét lag. Anoderammer blev fyldt med luft fra start, og når de var på plads ved søen, blev de fyldt med vand og nedsunket til bunden efter fjernelse af gummiproppe. Rammerne ville derefter lægge sig et par centimeter nede i sedimentet, således at anode-stål lagene blev placeret lige ved overfladen af sedimentet, men uden at synke ned. Katoder blev konstrueret med flydende indre kamre for at opnå 5 kg negativ opdrift. Anoder og katoder blev bundet i hjørnerne i den ønskede anode-katodeafstand, og bøjler blev forbundet til de fire hjørner ved hjælp af reb.

Bilag 1.4 Analyser

For at undersøge effekten af bioelektroderne på både fosfor, metan og miljøfarlige stoffer, blev der undersøgt for forskellige kemiske og mikrobiologiske parametre.

Under eksperimenterne i søen blev vandprøver opsamlet fra toppen, midten og bunden af vandsøjlen over anoden og i nærheden af et kontrolsted ved hjælp af Teflon-rør og en peristaltisk pumpe fra en båd. Vandprøver blev udtaget midt i elektrodefeltet og direkte over anoden for at undgå blanding med det omgivende vand, og der blev straks målt opløst ilt, pH, elektrisk ledningsevne og temperatur med håndholdte elektroder (Wissenschaftlich -Technische Werkstätten Weilheim WTW). Yderligere vandprøver blev ført gennem 0,2 µm nylonfiltre og opbevaret ved -20 °C indtil analyse. Uorganisk kvælstof og fosfor (NH₃-N, NO₂-N, NO_x-N og PO₄-P) blev analyseret med anvendelse af en kontinuerlig (segmenteret) flowanalysator fra SKALAR San ++. Elementanalyserne blev udført under anvendelse af induktivt koblet plasma med et optisk emissionsspektrometer (ICP-OES, Perkin Elmer Avio 200) eller til et massepektrometer (ICP-MS, Agilent 7700-serien) udstyret med Syngistic™ til ICP Software v. 2.0 fra Perkin Elmer. Sedimentprøver blev centrifugeret i hætteglas med 15 ml ved 8800 x g i 10 minutter, frysetørret og nedbrudt i mikrobølgeovn (USEPA 3051A-metode) med 9 ml HNO₃ (65%), 3 ml HCl (30%) og 1 ml H₂O₂ (30%). Porevandsprøver blev taget fra supernatanten af det centrifugerede sediment.

Forskellen i medianværdierne for målte PO₄-P-koncentrationer over elektroden i forhold til dem på kontrolstedet blev testet ved Mann-Whitney U-test (med signifikansniveau 5%) i SPSS 22.0-softwaren. Andre forskelle i gennemsnit blev testet ved hjælp af den tosidede t-test i MS Excel 2010.

Bilag 1.5 Forsøg med olienedbrydning

Medier, kulstofkilder, podestoffer og tilsætningsstoffer

Vækstmedier for reaktorerne var baseret på et modificeret PBS-medium indeholdende: 50 g L⁻¹ NaCl, 2,27 g L⁻¹ NaH₂PO₄·2H₂O, 4,58 g L⁻¹ HNa₂PO₄, 0,31 g L⁻¹ NH₄Cl, 0,13 g L⁻¹ KCl, 12,5 ml L⁻¹ af sporelement og 2,5 ml L⁻¹ af vitaminopløsningen, som beskrevet af Balch et al. (1979). En kulstofkilde blev udeladt fra mediestammeløsningerne og erstattet med de ønskede kilder: acetat dodecansyre (eller råolie (råolieblanding leveret af DHRTC)). Medier blev spredt med N₂-gas, indtil 0 mg L⁻¹ opløst ilt (DO) blev opnået, pH blev justeret til 7,4 ved anvendelse af 1 M NaOH. Oliemedieopløsninger blev fremstillet enten ved direkte injektion af råolie i en forseglet reaktor eller emulgering ved anvendelse af Triton X-100 som overfladeaktivt middel. Medier indeholdende enten acetat eller dodecansyre blev fremstillet af natriumacetat og dodecansyre i 1 l mediestamme til slutkoncentrationer på henholdsvis 200 mg L⁻¹ og 50 mg L⁻¹.

Reaktorerne blev podet med 1 ml sediment fra enten forurenede ferskvandssediment fra Søllerød Sø (SS) eller forurenede havnesediment fra Esbjerg Havn (EH). SS er en olie- og næringsstofforurenede ferskvandssø i Nordsjælland, Danmark. EH er en industriel havn i det vestlige Jylland, Danmark. Sediment blev opbevaret ved 4 °C i forseglede beholdere inden brug. Sand blev testet som et substrat ved at fylde anodekamre med sand / grus (kornstørrelse 2,00-3,55 mm, 88% SiO₂ leveret af Dansand, Danmark). Sandet blev skyllet med N₂-gas og fyldt med flydende medier.

Målinger

Reaktorer blev betjent med katodekammerportene åbne for atmosfæren. Opløste ilt-niveauer (DO) blev rutinemæssigt overvåget, og katodekammeret blev gennemskyldt med fugtet atmosfærisk luft efter behov. Reaktorer blev beskyttet mod lys under eksperimentet. Temperaturen blev overvåget, men ikke kontrolleret og varierede mellem 19 °C og 25 °C. PH blev bufferet mellem pH 7,0 og 8,0.

Bilag 2. Supplerende resultater

Bilag 2.1 Design af bioelektroderne

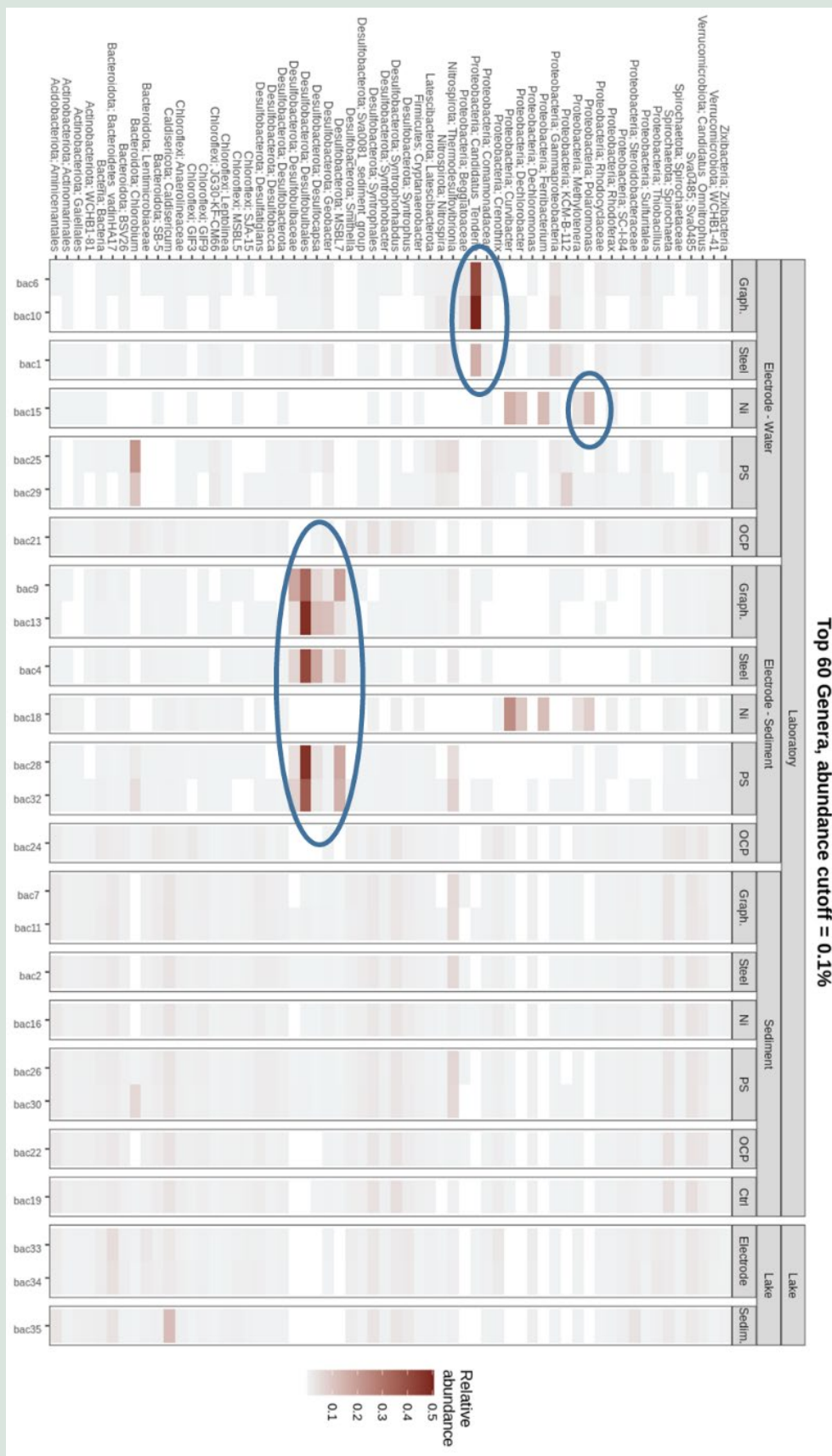
Eksperimenter blev udført over en 4 årig periode i laboratorier, udendørs damme (mesocosmos) og i sø med forskellige elektrodematerialer og konfigurationer. I en eutrofieret ferskvandssø blev rustfrit stål-net brugt til konstruktion af 4 m x 4 m katoder og anoder med 3 lag på 4 m x 4 m, svarende til geometriske overfladearealer på henholdsvis 9 m² og 27 m² for katode og anode. Elektroder var i drift i søen i 2 år. Pilotskala SMFC'er genererede det højeste arbejdspotentialer, når iltopløsningen var høj ved katoden og lav ved anoden, hvor anode DO-koncentrationen var mest følsom. Maksimal effekt på 0,0104 mW blev opnået i pilotforsøget ved 18,4 °C og 5,9 mg L⁻¹ opløst ilt ved katoden på dag 427. Effektdensitet steg med stigende anode geometrisk overfladeareal til et maksimum på 27,4 mW m⁻² ved 0,015 m² målt i 200 L udendørs mesocosmos. At øge forholdet mellem katode og anode viste sig at øge pilot-SMFC-potentialet, testet mellem 0,01 og 0,69. Lodret bevægelse af katoden reducerede arbejdspotentialer med kun 1-3% for hver 1 m stigning i afstanden. Horisontal bevægelse viste lignende resultater med <1% fald for hver 1 m stigning i anode-katodeafstand. Den højere nedsættelse ved lodret bevægelse kunne ikke påvises at være forårsaget af faldende iltkoncentration ved katoden, og årsagen forbliver ukendt, mens vandret bevægelse forventes at påvirke ydeevnen ved at øge elektrolytmodstanden.

Bilag 2.2 Laboratorieforsøgene

Yderligere kommentarer til Laboratorie forsøg

Grafer for behandlingerne for TFe og TP er ikke vist her, men resultaterne viste, at der ikke kunne observeres nogen signifikant forskel i sedimentprøverne. Det gennemsnitlige sedimentindhold af total jern var 9.058 mg/kg tørstof (TS) (standardafvigelse (s) 1495 mg/kg TS, n = 24), af aluminium var 4.888 mg/kg TS (s 992 mg / kg TS, n = 24), mens det af fosfor var 966 mg / kg TS (s 270,2 mg / kg TS, n = 24). Analysen af tungmetaller viste moderat forurening med kobber (gennemsnit 470 mg / kg TS, s 68,9 mg / kg, n = 24) og bly (gennemsnit 85,4 mg / kg TS, s 16,1 mg / kg TS, n = 24). Korrelationen mellem TP i vandsøjlen og sediment (grafer ikke vist) var signifikant (r = 0,50, n = 24, signifikant ved P = 0,05), men den forklarede værdi var lav (R² = 0,26), mens forholdet mellem fosfor i sediment og i porevand var ikke signifikant (R² = 0,13, n = 16).

Koncentrationen af nikkel i alle sedimentprøver var lav, 13,4 mg/kg TS i gennemsnit (s 2,8 mg/kg, n = 21), med den stærke undtagelse af sedimentet behandlet med Ni-C-elektroden. Her var gennemsnittet 4767 mg nikkel/kg TS (s 1108 mg/kg TS, n = 3). Derudover blev meget høje koncentrationer af opløst nikkel i porevand (17,5 mg/L) og vandsøjle (40 mg/L) målt (alle andre vandprøver: 1 til 7 µg/L) i Ni-C prøverne, og også kobolt var forhøjet (17 µg/L i porevand og 43 µg/L i overliggende vand, alle andre prøver <1 µg/L). Koncentrationen af Krom i faste prøver var i gennemsnit 19,8 mg / kg TS (s 3,0 mg/kg TS, n = 18) og let forhøjet i prøver med poised elektroder (gennemsnit 22,5 mg/kg TS, n = 6, signifikant forskellig i en tosidet t-test, P = 0,03). Der blev dog ikke observeret nogen forskel for vandprøverne (gennemsnit af prøver fra poised reaktorer: 2,8 µg/L versus 3,1 µg/L, gennemsnit fra alle andre reaktorer).



FIGUR 30. Heatmap over de relative mikrobiologiske abundanser.

Implementering af bioelektrode-teknologi til forbedring af vandmiljøet

Nationalt og globalt er vandmiljøet under pres fra menneskelige aktiviteter. Konsekvenserne heraf er tab af biodiversitet, forurening og udledning af klimagasser. Der er derfor behov for både at reducere den menneskelige påvirkning af vandmiljøet og udvikle metoder til afhjælpning af de påvirkninger, som allerede har fundet sted.

Mange søer, og andre vandområder, har problemer med kunstigt høje fosforniveauer, hvilket kan resultere i algeopblomstringer, iltsvind og metanfrigivelse fra søbunden. Men selv hvis udledningen af fosfor reduceres betydeligt, vil den eksisterende pulje af fosfor fortsat kunne forårsage problemer for vandmiljøet. Menneskelige aktiviteter resulterer også ofte i udledning af miljøfarlige stoffer med konsekvenser for både dyreliv og menneskers sundhed.

Formålet med dette projekt var at udvikle, afprøve og optimere bioelektroder som potentiel teknologi til at binde fosfor i sedimentet, hindre metanfrigivelse og nedbryde miljøfarlige stoffer.

Resultaterne viste, at fosfat i vandfasen reduceres med >50 % med bioelektroder, sandsynligvis gennem binding som jernfosfat. Dette beviser, at bioelektroderne ved deres tilstedeværelse erstatter iltens funktion under dårlige iltforhold.

Undersøgelserne viste også, at metanfrigivelsen fra næringsrigt sediment hindres næsten fuldstændigt med bioelektroder. Målinger tyder desuden på, at redoxpotentialet i sedimentet blev hævet til et niveau hvor metanproduktion typisk hæmmes. Forsøg med nedbrydning af råolie viste, at bioelektroderne var yderst effektive til at nedbryde råolie, specielt ved tilsætning af grafitpartikler.

Dette studie har fokuseret på den tekniske udvikling af bioelektroderne og 'proof-of-concept' tests, men der er mange anvendelsesmuligheder i akvatiske miljøer, hvor iltfrie betingelser giver udfordringer. Eksempelvis i forbindelse med fiskeproduktion, regnvandsbassiner eller dræning af vand fra landbrugsarealer.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk