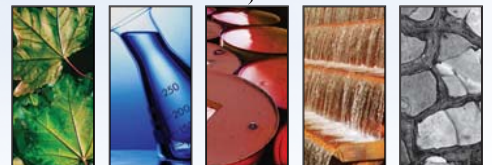


Anaerob deklorering og oprensning af lav-permeable aflejringer

Poul L. Bjerg, Maria H. Hansen, Camilla Christiansen, Charlotte Scheutz, Mette M. Broholm

The diagram illustrates the anaerobic dechlorination of PCE (1,1,1-trichloroethene) to TCE (1,1,2-trichloroethene) and finally to cis-1,1-dichloroethene. The reaction involves the addition of H₂ and the release of HCl. The chemical structures are shown as ball-and-stick models with Carbon (C) in black, Chlorine (Cl) in white, and Hydrogen (H) in red.



Titel: Anaerob deklorering og oprensning af lavpermeable aflejringer

Forfattere: Poul L. Bjerg, Maria H. Hansen, Camilla Christiansen, Charlotte Scheutz og Mette M. Broholm

Udgivelsesår: 2006

Tryk: Vester Kopi, DTU

Font: Verdana

Grafik: Forfatterne og Torben Dolin

Omslag: Julie Camilla Middleton

ISBN nummer: 87-91855-22-5

Publikationen kan downloades på sara.er.dtu.dk

Anaerob deklorering og oprensning af
lavpermeable aflejringer

Poul L. Bjerg, Maria H. Hansen,
Camilla Christiansen, Charlotte Scheutz,
Mette M. Broholm

Forord

Et samarbejdsprojekt

Resultaterne, som er beskrevet i denne publikation, udspringer af et samarbejdsprojekt mellem Københavns Amt og Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet i perioden 2005-2006.

Der er arbejdet med oprensning af klorerede opløsningsmidler i jord og grundvand. Projekterne har været koncentreret omkring anvendelse af reduktiv deklorering som afværge og oprensning af lavpermeable aflejringer, herunder anvendelse af pneumatisk frakturering.

Det overordnede mål har været at udvikle metoder af generel værdi for fremtidige oprensninger. Vi har ønsket at relatere undersøgelserne til konkrete feltlokaliteter i Københavns Amt for at sikre relevans af resultaterne.

Den arbejdsgruppe, som i samarbejde med os har planlagt projektet, har bestået af:

- Henriette Kerrn-Jespersen, Københavns Amt.
- Carsten Bagge Jensen, Københavns Amt.

Vi takker for projektgruppens aktive deltagelse og løbende interesse for de opnåede resultater.

Der har i projektet været et tæt samarbejde med en række rådgivende ingeniørfirmaer. I den forbindelse har Charlotte Riis og Anders G. Christensen fra NIRAS været meget aktive omkring pneumatisk frakturering og forestået en betydelig del af disse aktiviteter.

Alle eksterne samarbejdspartnere takkes for de konstruktive bidrag til projektets forløb.



Vil du vide mere

Detaljerede resultater fra samarbejdsprojektet er publiceret i form af en række rapporter, som er tilgængelige på sara.er.dtu.dk

Der findes en oversigt over alle rapporter bagerst i denne publikation.

Indholdet i denne publikation kan med fordel bruges til at identificere de rapporter, som måtte have interesse for læseren.

Målgruppe og indhold

Målgruppen for publikationen er fremtidige medarbejdere i Regioner og Miljøcentre, som kommer til at arbejde med afværgeteknologier. Vi håber, at også medarbejdere i rådgivende ingeniørfirmaer kan finde inspiration til løsning af opgaver.

Indholdet i denne publikation er struktureret omkring en række hovedtemaer. De enkelte temaer kan læses separat, hvis læseren er interesseret i særlige emner. Der er fokuseret på at give overblik og fremdrage væsentlige konklusioner. Der ligger en række rapporter som grundlag for beskrivelsen af de enkelte temaer. Disse rapporter er anført bagerst i notatet.

Det skal understreges, at de fremsatte synspunkter og konklusioner, er forfatterens ansvar.

God læselyst!

Poul L. Bjerg

Lyngby, december 2006

Deltagere i samarbejdsprojektet fra Institut for Miljø & Ressourcer:

- Charlotte Scheutz (Projektleder, Reduktiv deklorering)
- Mette M. Broholm (Projektleder, Lavpermeable aflejringer)
- Maria Heisterberg Hansen
- Eline Begtrup
- Camilla Christiansen
- Stine Brok Christensen
- Poul L. Bjerg (Projektansvarlig)

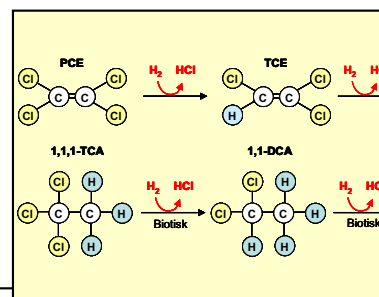
Indhold

- Indledning.....3

Baggrund og præsentation af projektemner

- Afværgeteknologier for klorerede opløsningsmidler.....4

*Klorerede opløsningsmidler og afværgeteknologier
Brug af stimuleret reduktiv deklorering i Danmark*

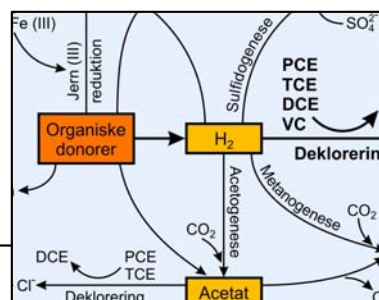


- Nedbrydningsveje for klorerede ethener og 1,1,1-TCA.....6

Biologiske og abiotiske nedbrydningsveje

- Halorespirerende bakterier.....8

Halorespiration af PCE/TCE og 1,1,1-TCA, bioaugmentation, udbredelse af Dehalococcoides i Danmark

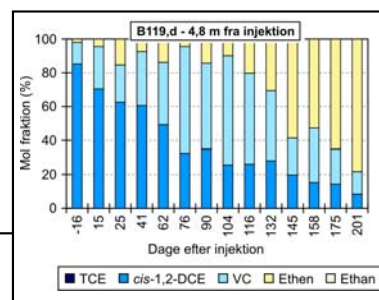


- Stimulering med donor.....10

Årsager til donortilførsel, typer af donor, valg af donor

- Foregår der anaerob deklorering?.....12

Molfractioner og dekloreringsgrad som værktøjer til at vurdere om anaerob deklorering foregår



- Erfaringer med *in situ* stimuleret nedbrydning i permeable akviferer....14

*Stimuleret reduktiv deklorering på Rugårdsvej
Stimuleret nedbrydning af 1,1,1-TCA i udlandet*

- Oprensning af lavpermeable aflejringer som moræneler.....16

Udfordringer ved oprensning af lavpermeable aflejringer og karakterisering af moræneler og sprækker

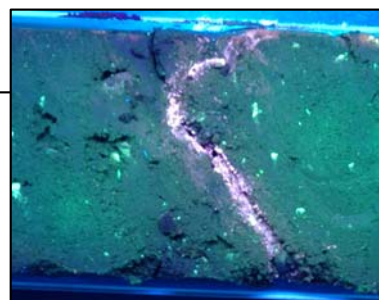


- Pneumatisk frakturering.....18

Pneumatisk frakturering af moræneler på Vadsbyvej

- Anaerob deklorering i lavpermeable aflejringer.....20

*Eksempler på oprensning med anaerob deklorering
Tidshorisonter, frakturering og oprensning*



- Fremtidige udfordringer.....22

- Vil du vide mere.....23

Indledning

Baggrund

Effektive metoder til oprensning af jord og grundvand er en forudsætning for at foretage indgreb overfor jord-og grundvandsforurening.

Der er i løbet af de sidste 10-15 år sket en betydelig udvikling af afværgemetoder, og der kommer løbende nye metoder frem. Mange af de nye metoder er udviklet i Nordamerika, så der er et behov for at afprøve og dokumentere deres potentiale under danske forhold.

Reduktiv deklorering er blevet udviklet som afværgeteknologi for klorerede opløsningsmidler. Metoden er baseret på en mikrobiel nedbrydning af moderstoffer til uskadelige nedbrydningsprodukter. Kendskabet til de konkrete mikroorganismer er forbedret i løbet af de sidste 5 år og for klorerede ethener eksisterer meget procesmæssig viden. For klorerede ethener er der meget mindre forståelse af metoderne og oprensning af klorerede ethener med reduktiv deklorering er kun afprøvet i få tilfælde.

Mange af afværgemetoderne er udviklet med henblik på permeable aflejringer, mens lavpermeable aflejringer som moræneler volder store problemer. Det er svært at få spredt eventuelle hjælpestoffer i lavpermeable aflejringer og få kontakt mellem forurening og hjælpestoffer. Tidshorisonterne er ofte lange og uforudsigelige, da oprensningen er styret af spræktransport og diffusionsprocesser.

Projektets formål

Rammen for denne publikation er reduktiv deklorering og oprensning af lavpermeable aflejringer. Vores mål har været at sammenfatte den viden som er opbygget gennem et konkret samarbejdsprojekt med Københavns Amt. Vi har ønsket at se de opnåede resultater i et større perspektiv, så konklusioner og anbefalinger kan være inspiration for de kommende Regioner og Miljøcentre, som i fremtiden vil være ansvarlige for området.

Projektemner

Reduktiv deklorering. Projektets formål er at forbedre det procesmæssige grundlag for reduktiv deklorering. Forekomsten af relevante mikroorganismer er undersøgt på en række lokaliteter i Københavns Amt. Data er sammenstillet med bl.a. redoxforhold. Potentialet for at anvende reduktiv deklorering på forureninger med klorerede ethener er vurderet i et litteraturstudium og undersøgelser på konkrete lokaliteter.

Pneumatisk frakturering af lavpermeable aflejringer. Projektets formål er at belyse potentialet af pneumatisk frakturering som en metode til at forbedre oprensning af lavpermeable aflejringer. En væsentlig del af projektet ser på generel karakterisering af sprækker og metoder til at dokumentere stofspredning efter pneumatisk frakturering. Der er gennemført en feltafprøvning af pneumatisk frakturering på to lokaliteter i Københavns Amt. Resultaterne er sammenkædet med generel viden om forureninger i moræneler.

Et pilotprojekt i en lavpermeabel aflejring. Projektet tager udgangspunkt i en forurenede lokalitet, hvor der via pneumatisk frakturering er tilført en donor til en gytjeformation forurenede med klorerede ethener. Spredning og reduktiv deklorering er fulgt over en periode på ca. 1 år. Der er bl.a. fokus på oprensning af matrix for at vurdere fx tidshorisonter.

Indhold og afgrænsning

Indholdet af samarbejdsprojektet er fokuseret omkring forurening og oprensning af klorerede opløsningsmidler. Der er arbejdet med en række problemstillinger, som beskrevet ovenover.

Aktiviteterne omkring afværgeteknologier har været fokuseret omkring anvendelsen af anaerob deklorering.

Vi har ikke konkret arbejdet med risikovurdering i forhold til grundvand eller indeklima.

Der er i et søsterprojekt arbejdet med risikovurdering af punktkilder til forurening med klorerede opløsningsmidler.

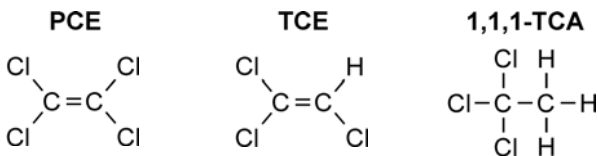
- Der er arbejdet med anvendelse af anaerob reduktiv deklorering og oprensning af lavpermeable aflejringer, herunder pneumatisk frakturering
- Alle aktiviteter er knyttet til forurenede lokaliteter i Københavns Amt
- Målet har været at etablere resultater af generel værdi og forbedre metoder til afværge af forurenede jord og grundvand

Afværgeteknologier for

Klorerede opløsningsmidler

Klorerede ethener (fx PCE og TCE) og 1,1,1-triklorethan (1,1,1-TCA) er afledt af henholdsvis ethen ($H_2C=CH_2$) og ethan (H_3C-CH_3) ved substitution af hydrogen med klor.

Klorerede opløsningsmidler anvendes til affedtning af metalemner og rensning af tøj. Desuden har 1,1,1-TCA været benyttet i bekæmpelsesmidler på marker, i træimprægningsmidler samt i isoleringsskum i fjernvarmerør.



Spredning

Generelt er de klorerede ethener og ethaner karakteriseret ved at være flygtige (høj Henrys konstant) og have en relativ høj opløselighed i vand.

Stofferne har med undtagelse af nedbrydningsprodukterne vinylklorid og klorethan alle en densitet, der er højere end vands, og betegnes som DNAPLs (Dense Non-Aqueous Phase Liquids). Det betyder, at hvis stofferne forekommer i fri fase i jord eller grundvand, vil de synke nedad igennem grundvandsspejlet og ned i grundvandszonen til de når et impermeabelt lag.

De klorerede ethener og ethaner har desuden relativt lave K_{ow} -værdier, hvilket betyder, at stofferne kun i mindre grad tilbageholdes ved sorption til jorden. I grundvandsmagasiner med lavt organisk indhold vil stofferne på grund af deres høje opløselighed og mobilitet spredes med grundvandet, hvorved der kan dannes en forureningsfane. På grund af stoffernes høje flygtighed vil stofferne let afdampe og derved spredes i den umættede zone.

Nedbrydning

Klorerede ethener er generelt unedbrydelige under aerobe forhold. Under anaerobe forhold kan de mikrobielt omdannes til forskellige nedbrydningsprodukter bl.a vinylklorid. Nedbrydningen af klorerede ethaner er mere kompliceret, og her spiller abiotiske processer også en rolle.

Afværgeteknologier

Klorerede opløsningsmidler er vanskelige at rense op, da stoffernes egenskaber ofte giver anledning til spredning i både poreluft, porevand og grundvand. Spredning i form af fri fase til dybereliggende lag eller primære grundvandsmagasiner kan også være vanskelig at kortlægge.

Afværgeteknologier omfatter metoder, der overfører de klorerede opløsningsmidler til luftfasen eller vandfasen, som så pumpes op og behandles ved jordoverfladen. Faseoverførslen kan stimuleres ved opvarmning og en række termiske teknikker, fx dampoprensning har vist sig velegnet.

Andre metoder udnytter, at klorerede opløsningsmidler kan omsættes ved reaktion med stærke oxidationsmidler. Fordelen ved disse metoder er, at der sker en reel massefjernelse, men det kræver håndtering af stærke kemikalier til jord og grundvand. Reaktion med nul-valent jern er også en meget effektiv proces til fuldstændig nedbrydning af klorerede opløsningsmidler. Metoden har primært været anvendt i reaktive vægge, som i praksis har givet anledning til problemer på grund af hydrauliske forhold og grundvandskemi.

Reduktiv deklorering, hvor opløsningsmidlernes nedbrydelighed under anaerobe forhold udnyttes, har været brugt hyppigt i fx Holland og USA. Fordelen ved metoden er at den baserer sig på en mikrobiologisk proces, som sker naturligt. Det har omvendt sat spørgsmålstejn ved varigheden af en oprrensning og stillet krav om en god procesmæssig forståelse. Der skal også her tilsættes stoffer til undergrunden for at stimulere den reductive deklorering, men mængderne er meget mindre end ved fx kemisk oxidation.



Figuren viser injektion af kaliumpermanganat i storskala borer. Tak til Tom Heron, Niras for lån af foto.

klorerede opløsningsmidler

Reduktiv deklorering i Danmark

Mange afværgeteknologier har været afprøvet i Danmark og erfaringerne er samlet op bl.a. i rapporter fra Miljøstyrelsen og Amternes Videnscenter for Jordforurening. Erfaringerne med reduktiv deklorering er dog begrænsede, og de fleste afværgeforanstaltninger er kun afprøvet i pilotskala eller er ikke afsluttede endnu.



Figuren viser injektion af farvestoffer på en forurenet lokalitet ved Glostrup for at dokumentere dannelsen af sprækker ved pneumatisk frakturering.

Eksempler på oprensingsprojekter i Danmark, hvor der er anvendt reduktiv deklorering som afværgeteknologi. Bioclear er en hollandsk rådgiver. SIREM er et canadisk firma som har udviklet en speciel bakteriekultur (KB-1), der anvendes til bioaugmentation

Lokalitet	Geologi i indsatsområde	Sammensætning af forurening	Donor	Injektionsmetode	Bioaugmentation
Rugårdsvej 234, Odense	Sand	cis-DCE, VC	Natrium-laktat	Aktiv tilførsel (Recirkulation)	+ KB-1™
Rugårdsvej 234, Odense	Moræneler	cis-DCE, VC, Ethen	Newman Zone	Injektion, hydraulisk frakturering	+ KB-1™
Gl. Kongevej København	Kalkmagasin	VC	Mælkesyre + Natrium-acetat	Aktiv tilførsel (Bioreaktor)	+ <i>Dehalococcoides</i> fra Bioclear
Vesterbrogade København	Moræneler	TCE, cis-DCE, VC	Melasse (Restprodukt fra Økologisk rørsukker)	Direct Push	+ <i>Dehalococcoides</i> fra Bioclear
Gl. Kongevej København	Moræneler	TCE	Melasse (Restprodukt fra Økologisk rørsukker)	Direct Push	+ <i>Dehalococcoides</i> fra Bioclear
Sortebrovej Tommerup	Ler	TCE, cis-DCE	EOS (sojabønneolie)	Injektion, hydraulisk frakturering	+ KB-1™
Glostrup	Gytje	cis-DCE, VC	Melasse	Pneumatisk frakturering	+
Svendborg	Sand	TCE	Natrium-laktat	Periodevis injektion ved gravitation	+ KB-1™

Kombination af afværgeteknologier

Der er en stigende erkendelse af, at anvendelse af en enkelt afværgeteknologi ikke altid kan løse et grundvandsproblem. Flere forskellige teknologier kan med fordel anvendes efter hinanden eller parallelt. Det kan fx være aggressive, energikrævende afværgeteknologier som elektrisk opvarmning, der bliver efterfulgt af reduktiv deklorering. Der bliver også arbejdet med at kombinere kemisk oxidation med biologiske teknikker. I begge tilfælde er det afgørende at den første teknologi baner vejen for den anden teknologi.

I moræneler har anvendelse af fraktureringsmetoder været afprøvet i sammenhæng med andre teknologier som air-sparging og reduktiv deklorering. Formålet med fraktureringen er at øge den hydrauliske ledningsevne, eller forbedre kontakten mellem forurening og eventuelle hjælpestoffer. Samtidig vil dannelse af kunstige sprækker mindske diffusionsafstanden, så der sker en mere effektiv transport af forurening fra matrixen til sprækken. En transport som ofte er begrænsende for varigheden af oprensningen.

Nedbrydningsveje for klorerede

Mikrobiel nedbrydning

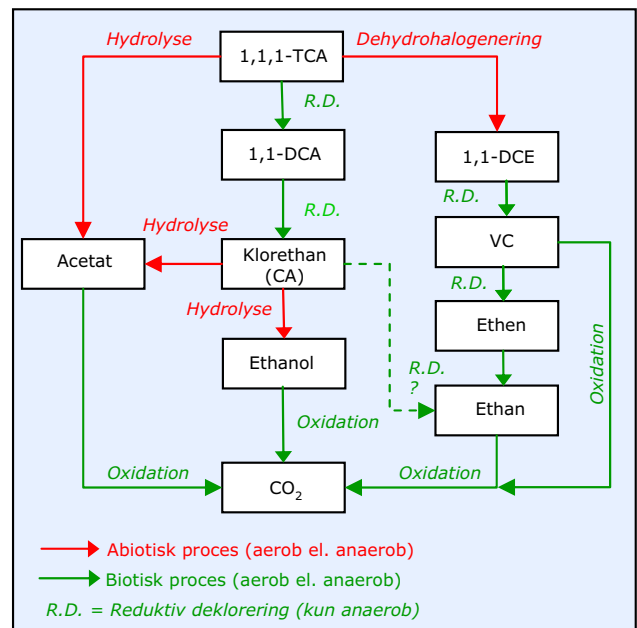
De fleste klorerede stoffer kan nedbrydes mikrobielt under både aerobe og anaerobe forhold. De mulige nedbrydningsveje for klorerede stoffer er:

- Anaerob reaktiv deklorering
- Direkte oxidation
- Cometabolisk nedbrydning

Anaerob reaktiv deklorering. Ved anaerob reaktiv deklorering fraspaltes et kloratom og erstattes med hydrogen. Ved en fuldstændig nedbrydning gentages denne proces sekventielt, indtil alle kloratomer er fraspaltet og et ikke-kloreret stof er dannet. Processen foregår kun under anaerobe forhold. Den anaerobe reaktive deklorering kan udføres af halorespirerende bakterier, som udnytter klorerede stoffer som elektronacceptorer og brint som elektrondonor.

Direkte oxidation. Ved nedbrydning via direkte oxidation optræder det klorerede stof som elektrondonor, mens oxiderede forbindelser som ilt, nitrat, sulfat og jern(III) optræder som elektronacceptorer. Direkte oxidation kan foregå under både aerobe og anaerobe forhold.

Cometabolisme foregår ved, at det klorerede stof nedbrydes sideløbende med et primærsubstrat som fx toluen eller phenol. Bakterierne får udelukkende energi og kulstof fra nedbrydningen af primærsubstratet. Co-metabolisk oxidation kan foregå under både aerobe og anaerobe forhold.



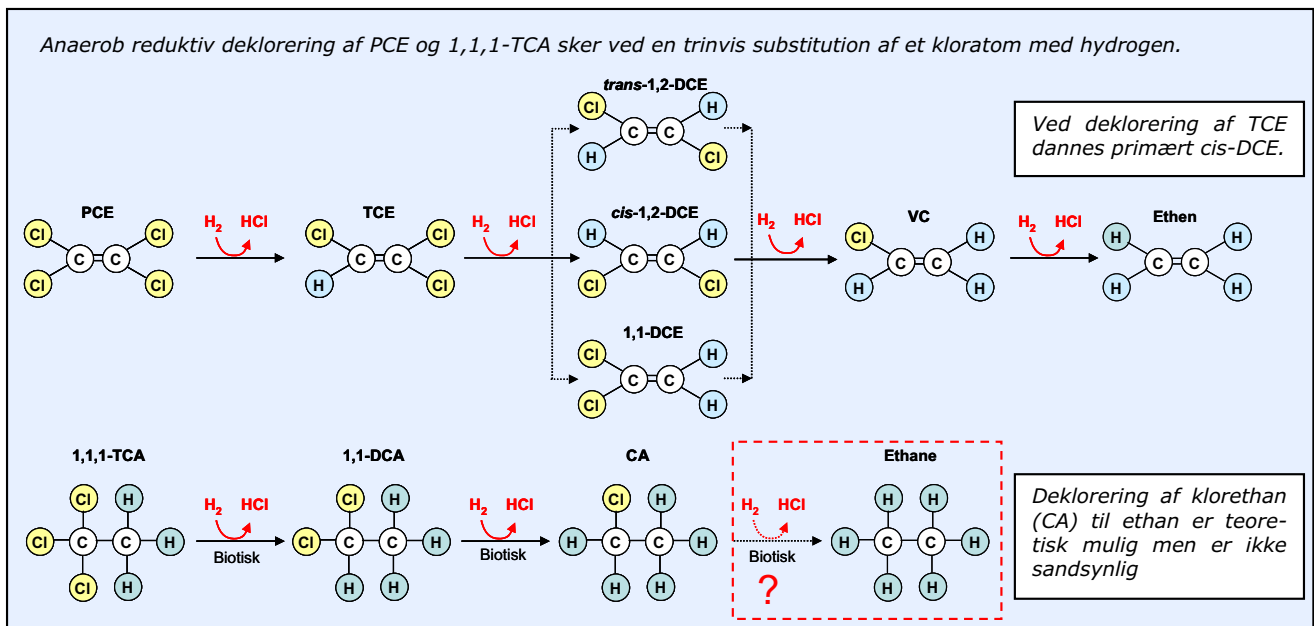
Abiotisk nedbrydning

Ved abiotisk nedbrydning er mikroorganismer eller enzymer ikke involveret. Generelt er abiotisk nedbrydning af klorerede stoffer af mindre betydning pga. en relativt langsommere nedbrydning ifht. mikrobiologiske processer.

Abiotisk nedbrydning i form af hydrolyse eller dehalogenering af 1,1,1-TCA har dog en vis betydning og kan foregå under både aerobe og anaerobe forhold. Ved abiotisk nedbrydning af 1,1,1-TCA kan både 1,1-DCE og acetat dannes. Dannelsen af 1,1-DCE er observeret på både danske og udenlandske lokaliteter forurenede med 1,1,1-TCA. Hydrolyse er desuden den mest sandsynlige nedbrydningsvej for klorethan (CA).

Kemisk forbindelse	Forkortelse	Mikrobiologisk nedbrydning				
		Aerob		Anaerob		
		Direkte aerob oxidation	Aerob cometabolisme	Reduktiv deklorering v. halorespiration	Direkte anaerob oxidation	Anaerob cometabolisme
Perklorethen	PCE			x		x
Trikllorethen	TCE		x	x		x
cis-1,2-Diklorethen	cis-DCE	x	x	x	x	
1,1-Diklorethen	1,1-DCE		x	x		
Trans-1,2-Diklorethen	trans-DCE	?	x	x	?	
Vinylklorid	VC	x	x	x	x	
Trikllorethan	1,1,1-TCA		x	x		x
1,1-diklorethan	1,1-DCA	x	x	x		?
Klorethan	CA	x	x	?	?	

ethener og 1,1,1-TCA



Redoxforhold

Reduktiv deklorering foregår kun under anaerobe forhold. Da forurening med klorerede stoffer ikke i sig selv fører til anaerobe forhold er forudsætningerne for nedbrydning via reduktiv deklorering ikke altid til stede på forurenede lokaliteter. Når naturlig reduktiv deklorering alligevel observeres på nogle lokaliteter, skyldes det naturligt forekommende anaerobe forhold eller tilstedeværelsen af andre forureningskomponenter som fx olie-stoffer, der har drevet redoxforholdene mod mere reducerede forhold.

I aerobe akviferer, der er forurenede med klorerede stoffer, er direkte aerob oxidation en mulig nedbrydningsvej for de lavere klorerede stoffer som *cis*-DCE, VC og 1,1-DCA. PCE, TCE og 1,1,1-TCA kan ikke undergå denne type nedbrydning. Derimod er aerob cometabolisme en mulig nedbrydningsvej for de fleste klorerede stoffer. Forudsætningen er dog tilstedeværelse af andre forureningsstoffer, der kan fungere som primærsubstrat. Da disse skal forekomme i koncentrationer, der er relativt høje ifht. koncentrationen af klorerede stoffer vil tilstedeværelsen af primærsubstrater ofte have skabt anaerobe forhold. Aerob cometabolisme regnes derfor ikke som betydende i forurenede akviferer.

Deklorering af PCE/TCE

Fuldstændig anaerob deklorering af PCE til ethen sker via TCE, DCE og VC (se figur). Ved anaerob deklorering af TCE til DCE dannes primært *cis*-DCE (99%). 1,1-DCE og *trans*-DCE findes ofte i ubetydelige koncentrationer.

På lokaliteter forurenede med klorerede ethener kan ses en ophobning af *cis*-DCE eller vinylklorid, hvilket kan skyldes, at der blandt de halo-respirerende bakterier ikke er *Dehalococcoides* til stede, som kan udføre de sidste trin i den fuldstændige dekloreringsproces.

Deklorering af 1,1,1-TCA

Ved reduktiv deklorering af 1,1,1-TCA, dannes 1,1-DCA, som kan dekloreres videre til klorethan (CA). Deklorering af CA til ethan er en teoretisk biologisk nedbrydningsvej, mens abiotisk hydrolyse af klorethan til acetat eller ethanol er mere sandsynlig. Nedbrydningen af CA er dog yderst vigtig, da CA er kræftfremkaldende.

På anaerobe lokaliteter forurenede med 1,1,1-TCA ses ofte, at en naturlig deklorering til 1,1-DCA er foregået. 1,1-DCA kan derfor findes i højere koncentrationer end 1,1,1-TCA.

- Ved fuldstændig reduktiv deklorering af PCE/TCE dannes ethen
- Ved abiotisk nedbrydning af 1,1,1-TCA dannes 1,1-DCE
- Ved reduktiv deklorering risikeres ophobning af mellemprodukter som *cis*-DCE, VC og CA

Halorespirerende bakterier

Halorespirerende bakterier

Halorespirerende bakterier er den overordnede betegnelse for bakterier, der kan deklorere klorerede stoffer ved en anaerob respirationsproces. Ved processen udnyttes det klorerede stof som elektronacceptor, mens eksempelvis brint (H_2) bruges som elektrondonor.

Halorespirerende bakterier tilhører flere forskellige fylogenetiske grupper, hvoraf flere er relateret til sulfatreducerende bakterier. De fleste af de halorespirerende bakterier kan udnytte brint som donor i dekloreringsprocessen og acetat som kulstofkilde til mikrobiel vækst.

Flere halorespirerende bakterier kan desuden respirere på andre stoffer som eksempelvis nitrat eller sulfat og deres overlevelse er derfor ikke afhængig af tilstedeværelsen af klorerede stoffer. Undtagelsen er dog *Dehalococcoides ethenogens* og *Dehalobacter restrictus*, som kun kan bruge klorerede forbindelser som elektronacceptorer.

Halorespiration af 1,1,1-TCA

Det er først for nylig vist, at 1,1,1-TCA ved en halorespiratorisk proces kan dekloreres til klorethan (CA) via 1,1-DCA. Processen udføres af bakterien TCA1, som er nært beslægtet med *Dehalobacter restrictus*. TCA1 anvender brint som elektrondonor og 1,1,1-TCA som elektronacceptor. I forsøg med TCA1-kulturen synes CA at være slutproduktet for reduktiv deklorering af 1,1,1-TCA. Bakterier af typen *Dehalococcoides ethenogens* kan formentlig ikke deklorere 1,1,1-TCA eller 1,1-DCA. Reduktiv deklorering af 1,1,1-TCA er dog set i blandede bakteriekulturer indeholdende *Dehalococcoides*.

Analyse af halorespirerende bakterier

Når det skal afgøres, om der er halorespirerende bakterier til stede i en prøve, anvendes molekylære DNA-baserede metoder. Typisk udføres analyserne af de virksomheder, som udbyder kommercielle halorespirerende bakterier. Et bestemt gen (16r DNA) bruges til at identificere den specifikke bakterietype eller -art. Herved kan det bestemmes, hvor mange *Dehalococcoides*, der findes i prøven samt hvor stor en andel, de udgør af den totale biomasse.

Nyeste analyseteknikker gør det muligt at analysere om de tilstedeværende *Dehalococcoides* besidder det specifikke gen (Vcr), som gør bakterierne i stand til at deklorere VC til ethen. Denne analysetype udbydes af Sirem. I takt med den rivende udvikling på området udvikles til stadighed nye metoder og flere vil sandsynligvis komme til i den nærmere fremtid.

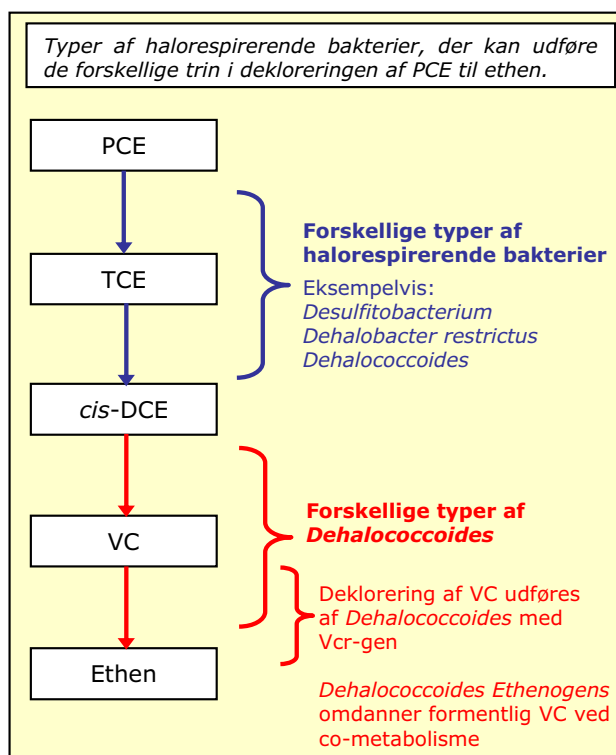
Halorespiration af PCE og TCE

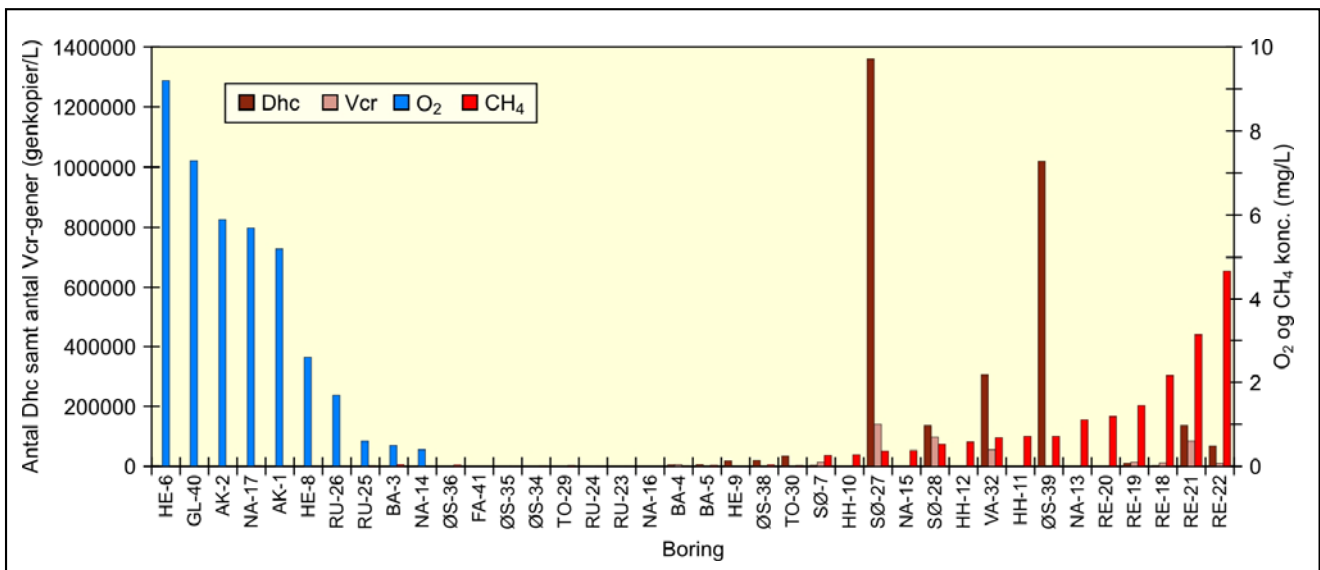
Mange forskellige halorespirerende bakterier kan udføre dekloreringsprocessen fra PCE eller TCE til cis-DCE. Ikke alle er i stand til at deklorere cis-DCE til VC og videre til ethen.

Dehalococcoides er den type af halorespirerende bakterier, som kan deklorere cis-DCE til VC og ethen og dermed udføre en fuldstændig deklorering til uskadelige stoffer. Tilstedeværelsen af *Dehalococcoides* er derfor nødvendig, når stimuleret reduktiv deklorering skal anvendes som afværgeteknologi.

Omdannelse af VC til ethen. Flere forskellige typer af *Dehalococcoides* kan omdanne VC til ethen. Omdannelsen sker enten ved reduktiv deklorering eller ved en anaerob cometabolisk proces. *Dehalococcoides ethenogens* strain 195, som er den eneste *Dehalococcoides*, der findes som renkultur, omdanner formentlig VC ved en anaerob cometabolisk proces.

Når omdannelsen af VC til ethen sker ved reduktiv deklorering indeholder bakterierne genet vinylkloridreduktase (Vcr). Hermed besidder de enzymet vinylklorid dehalogenase, som er ansvarlig for dekloreringen af VC til ethen. Det er muligt at analysere for Vcr-genet, og det kan hermed afgøres, om der på en given lokalitet findes de bakterietyper, som kan udføre omdannelsen af VC til ethen ved deklorering.





Udbredelsen af *Dehalococcoides* i Danmark

Udbredelsen af *Dehalococcoides* på danske lokaliteter forurenede med klorerede ethener er undersøgt. I alt indgik 11 lokaliteter i undersøgelsen, og disse blev udvalgt således, at der indgik lokaliteter med både aerobe og anaerobe forhold. Desuden indgik lokaliteter, hvor der var observeret deklorering til VC og/eller ethen, samt lokaliteter, hvor der ikke var observeret deklorering i væsentligt omfang.

Undersøgelsen viser, at der på flere danske lokaliteter forurenede med klorerede ethener findes *Dehalococcoides*. De tilstedeværende *Dehalococcoides* besidder ikke alle generne til at udtrykke vinylkloridreduktase (Vcr) og dermed evnen til at deklorere VC til ethen. Antallet af *Dehalococcoides* er desuden lavt (<10⁴ celler/L) og udgør kun en lille andel af de tilstedeværende bakterier (<0,1%).

De udførte undersøgelser tyder på, at tilstedeværelsen af *Dehalococcoides* er betinget af, at der på lokaliteten er jernreducerende, sulfatreducerende eller methanogene forhold.

Bioaugmentering

Ved brug af bioaugmentering tilføres en bakteriekultur til den forurenede grundvandsakvifer. Bioaugmentation kan bruges, hvis en specifik bakterietype som fx *Dehalococcoides* ikke naturligt findes i akviferen. Tilførslen kan desuden optimere dekloreringsprocessen ved at sikre, at et højere indhold af de specifikke bakterier er til stede i akviferen.

Flere forskellige bakteriekulturer udbydes kommersielt til bioaugmentation. Ofte findes *Dehalococcoides* i en blandingskultur med sulfatreducerende og fermenterende bakterier. Eksempler er KB-1™, som forhandles af Sirem eller den deklorerende bakteriekultur, som udbydes af Bioclear.

Både KB-1™ og Bioclears bakteriekulturer er anvendt overfor PCE/TCE forurenede lokaliteter i Danmark. Dog er der i alt kun anvendt bioaugmentation på nogle få danske lokaliteter.

Bioaugmentation på 1,1,1-TCA forurenede lokaliteter er et meget nyt område og er først nu ved at blive afprøvet under amerikanske forhold. Eksempler på kommercielle bakteriekulturer, der er under udvikling ifht. 1,1,1-TCA er ACT-III™ og BCI-a, som udbydes af hhv. Sirem og Bioremediation Consulting Inc.

- Kun haloinspirerende bakterier af typen *Dehalococcoides* kan deklorere *cis*-DCE til ethen via VC
- På danske lokaliteter forurenede med PCE/TCE findes *Dehalococcoides* under anaerobe forhold
- Udbredelsen af *Dehalococcoides* i danske akviferer er betinget af redoxforholdene

Stimulering med donorer

Hvorfor tilføres donorer?

Stimulering af den reductive deklorering ved tilførsel af donorer er i mange tilfælde nødvendig for at skabe gunstige forhold for den anaerobe dekloreringsproces. Disse er:

- Anaerobe forhold
- Tilførsel af donorer til direkte brug i dekloreringsprocessen
- Tilførsel af kulstof til opretholdelse af mikrobiel aktivitet

Desuden kan næringssalte, gær ekstrakt og vitamin B12 tilføres for at optimere den mikrobielle aktivitet.

Anaerobe forhold er en forudsætning for, at dekloreringsprocessen kan forløbe. Anaerobe forhold dannes ved, at den tilførte kulstofkilde oxideres ved reduktion af uorganiske elektronacceptorer som ilt, nitrat, sulfat og jern(III).

Fermentering af donorer fører til dannelsen af mindre komplekse kulstofkilder, som typisk er organiske fede syrer som acetat og propionat. Dette sker under samtidig dannelse af brint (H_2), som bruges af halorespirerende bakterier i den anaerobe dekloreringsproces.

Kulstofkilde tilføres for at opretholde mikrobiel aktivitet og vækst.



Injektion af donorer og den kommercielle bakteriekultur KB-1™ til lavpermeabel aflejring på Rugårdsvej i Odense.

KB-1™ indeholder bl.a. *Dehalococcoides*. Injektionen foregår under anaerobe forhold, da KB-1™ kulturen ikke kan overleve under aerobe forhold.

Donortyper

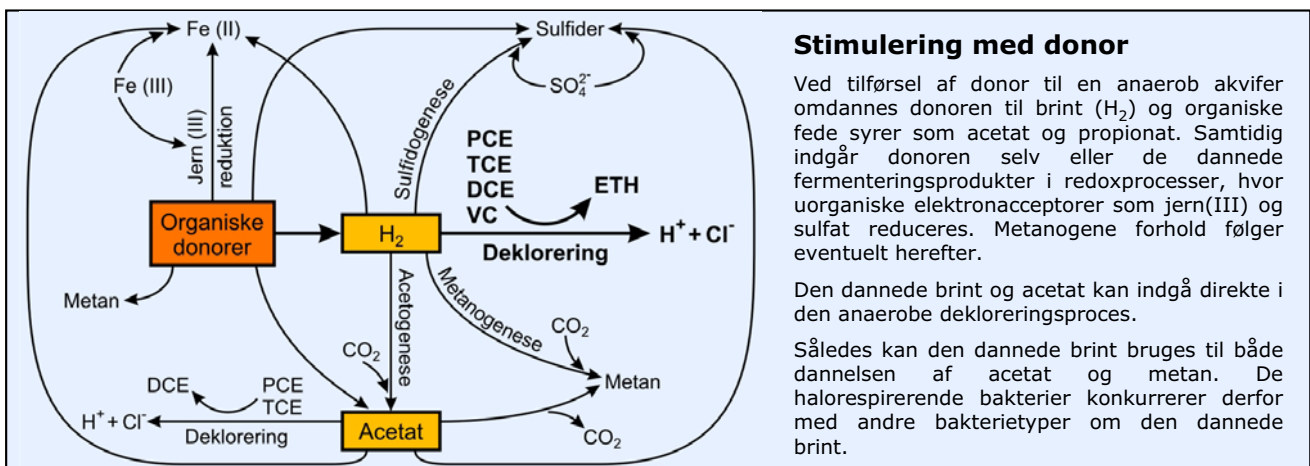
Donorer kan opdeles efter, hvor hurtigt de omdannes ved fermentering.

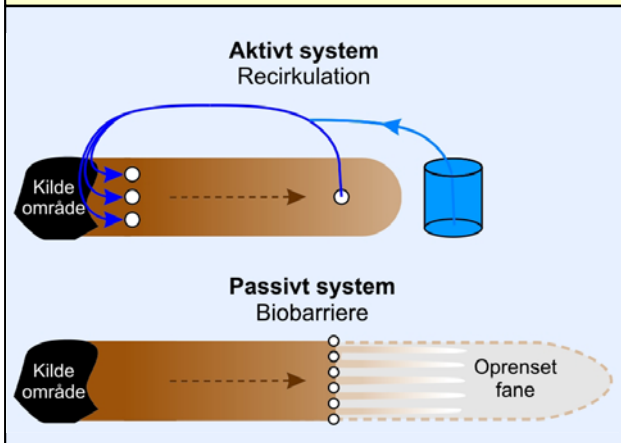
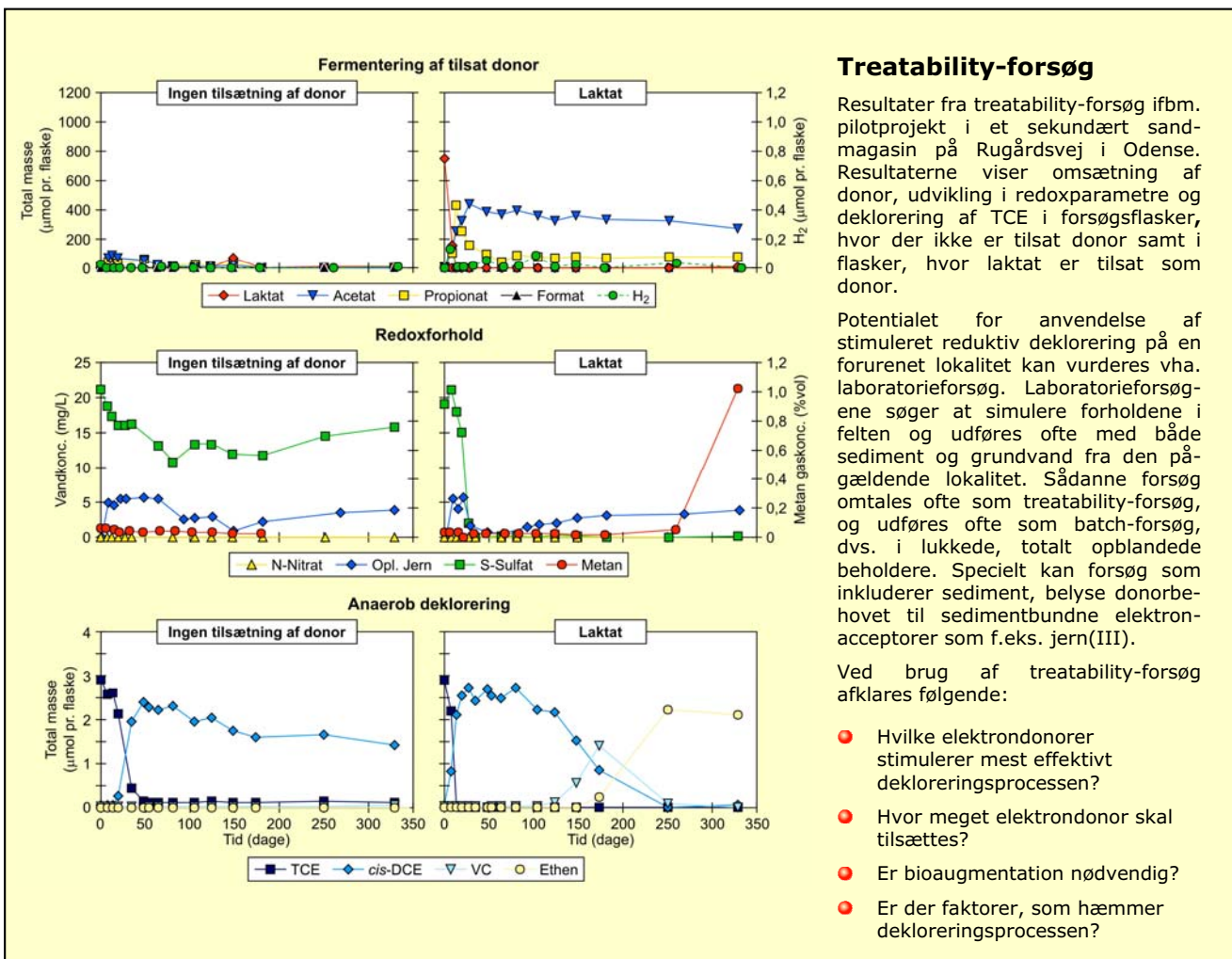
Hurtigt omsættelige donorer er karakteriseret ved, at de nemt fermenteres til mindre komplekse forbindelser og brint (H_2). Denne type donorer er derfor anvendelige i permeable aflejringer, hvor en hurtig kontakt mellem donorer og klorerede stoffer kan forventes. Det vil typisk være i sand-, grus- og kalkmagasiner, hvor en kontinuerlig tilførsel af donorer sker via et aktivt anlæg. Eksempler på hurtigt omsættelige donorer er:

- Natrium-laktat eller mælkesyre
- Ethanol
- Methanol
- Propionat

Langsomt omsættelige donorer er karakteriseret ved, at de langsomt fermenteres til mindre komplekse forbindelser og brint (H_2). Denne type donorer er derfor velegnet i passive systemer, hvor donoren tilføres behandlingsområdet ved en enkelt eller ved gentagne situationer. Eksempler på langsomt omsættelige donorer er listet nedenfor:

- HRC™ (Hydrogen Releasing Compound, poly-laktat)
- EOS™ (emulgeret soyabønneolie)
- Newman Zone™ (emulgeret soyabønneolie)
- Chitorem™ (rejeskaller)
- Valle (restprodukt fra osteproduktion)
- Melasse (restprodukt fra kartoffelstivelse/sukkerproduktion)





Skitser af aktive og passive in situ systemer til donortilførsel

Valg af donor

Valget af donor afhænger af geologien i indsatsområdet samt det påtænkte injektionssystem. Valg af kommercielt fremstillede donorer vil ofte gøre udgiften til donor højere end ved valg af restprodukter som fx melasse. Ved brug af restprodukter er det dog vigtigt at være opmærksom på indholdet af sprøjtemidler. I Danmark findes et eksempel på, at melasse fra konventionel sukkerproduktion blev fravalgt pga. et højt indhold af svampemiddel. I stedet blev melasse fra økologisk sukkerproduktion anvendt som donor.

- Tilførsel af donor skaber anaerobe forhold, tilfører brint til dekloreringsprocessen og sikrer opretholdelsen af mikrobiel aktivitet
- Donortype vælges ud fra geologi i indsatsområdet samt påtænkt injektionssystem
- Treatability-forsøg anvendes til at undersøge den udvalgte donors evne til at stimulere nedbrydningen samt nødvendigheden af at bioaugmentere.

Foregår der anaerob dekloreringsgrad?

Baggrund

For at anaerob dekloreringsgrad kan foregå skal de rette bakterier være til stede, og der skal være anaerobe forhold. De anaerobe forhold kan enten forekomme naturligt eller være en følge af nedbrydning af andre forureningskomponenter som fx oliestoffer.

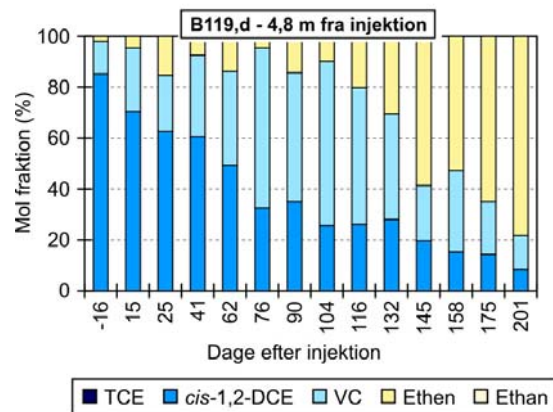
Tolkning af resultater

Normalt angives koncentrationen af klorerede stoffer i $\mu\text{g/L}$, da det skal vurderes, om det målte indhold overholder gældende grænseværdier. Ved nedbrydning via anaerob dekloreringsgrad sker omdannelsen fra uønskede til uskadelige stoffer ikke i et enkelt men i flere nedbrydningstrin. Det er særlig vigtigt at vurdere, om alle disse trin foregår. For at vurdere dette, er brug af molfraktioner og dekloreringsgrad en god ide. Koncentrationen af de klorerede stoffer skal derfor omregnes til molkoncentrationer.

Molfraktioner. Beregning af molfraktioner gør det muligt at se, hvor stor en andel de enkelte klorerede stoffer udgør af den samlede sum af klorerede stoffer inkl. ethen og ethan.

Over tid viser molfraktioner, om der sker en trinvis omdannelse af de højere klorerede stoffer til lavere klorerede stoffer. Fra molfraktioner kan det også vurderes, om der eksempelvis dannes lige så meget VC, som der forsvinder af DCE. På den måde kan der i mindre komplekse systemer opstilles massebalancer.

For at beregne molfraktionen, skal koncentrationen af samtlige nedbrydningsprodukter kendes. Det er derfor en forudsætning, at disse indgår i monitoringsprogrammet. Molfraktioner kan afbildes ved brug af fx stablede søjlediagrammer i Excel.



Molfraktion af TCE og nedbrydningsprodukter over tid i en monitoringsboring nedstrøms injektion af donor. Over tiden deklorerer cis-DCE til VC, som deklorerer videre til ethen. Samlet er forurenings sammensætningen ændret fra at være domineret af cis-DCE til at være domineret af ethen. Data stammer fra et pilotprojekt i et sandmagasin på Rugårdsvej i Odense.

Dekloreringsgraden (DKG) er en samleparameter, der fortæller om udviklingen i den reductive dekloreringsproces uden at oplyse om **koncentrationerne** af de klorerede stoffer. En stigende dekloreringsgrad udtrykker, at de højere klorerede stoffer reduceres til lavere klorerede stoffer.

Flere forskellige klorerede stoffer kan forekomme samtidigt, da dekloreringsprocessen ikke fører til en fuldstændig omdannelse af fx cis-DCE til VC før processen fortsætter til ethen. DKG vil dog stadig udtrykke, hvor langt den fuldkomne dekloreringsproces er nået i forhold til den ønskede DKG på 100 %.

Dekloreringsgraden skal beregnes ud fra molkoncentrationen af både det spildte moderstof og dannede nedbrydningsprodukter. Det er derfor en forudsætning, at samtlige nedbrydningsprodukter indgår i monitoringsprogrammet.

Molkoncentration og molfraktion

$$\text{Molkonc. } (\mu\text{mol/L}) = \frac{\text{Konc. } (\mu\text{g/L})}{\text{Molvægt } (\mu\text{g}/\mu\text{mol})}$$

Molkoncentrationer af alle stoffer fra moderstof til ethen og ethan skal kendes for at bestemme molfraktionen af et enkelt stof.

Beregning af molfraktion af cis-DCE ved TCE som moderstof:

$$\text{Molfraktion } (\%) = \frac{\text{cis-DCE}}{\sum \text{TCE} + \text{DCE} + \text{VC} + \text{Ethen} + \text{Ethan}} \cdot 100\%$$

Dekloreringsgrad

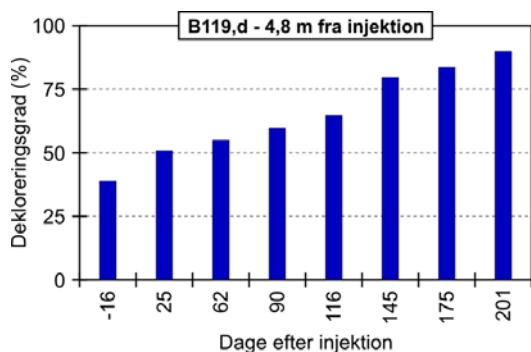
Molkoncentrationer af alle stoffer fra moderstof til ethen og ethan skal bruges for at bestemme dekloreringsgraden (DKG).

Beregning af DKG ved TCE som moderstof:

$$\text{DKG } (\%) = \frac{\text{DCE} + 2 \cdot \text{VC} + 3 \cdot \text{Ethen} + 3 \cdot \text{Ethan}}{3 \cdot (\text{TCE} + \text{DCE} + \text{VC} + \text{Ethen} + \text{Ethan})} \cdot 100\%$$

Hvis TCE er det spildte moderstof, og der udelukkende forekommer TCE, er DKG 0%. Hvis al TCE omdannes fuldstændigt til DCE er DKG 33%. Hvis al DCE omdannes fuldstændigt til VC er DKG 66%, og hvis al VC omdannes fuldstændigt til ethen/ethan, er DKG 100%.

Stof	PCE	TCE	cis-DCE	trans-DCE	1,1-DCE	VC	1,1,1-TCA	1,1-DCA	CA	Ethen	Ethan
1 µmol/L svarer til	165,8 µg/L	131,3 µg/L	96,9 µg/L	96,9 µg/L	96,9 µg/L	62,5 µg/L	133,4 µg/L	99,0 µg/L	64,5 µg/L	28,1 µg/L	30,1 µg/L
1 µg/L svarer til	0,0060 mol/L	0,0076 mol/L	0,0103 mol/L	0,0103 mol/L	0,0103 mol/L	0,016 mol/L	0,0075 mol/L	0,0101 mol/L	0,0155 mol/L	0,036 mol/L	0,033 mol/L



Stigende dekloreringsgrad (DKG) over tid i en monitoringsboring nedstrøms injektion af donor. Data fra pilotprojekt på Rugårdsvej i Odense.

Nødvendige analyseparametre

For at lave en kvalificeret vurdering af den anaerobe dekloreringsproces, er det en forudsætning, at indholdet af samtlige nedbrydningsprodukter er kendt. Ofte monitoreres udelukkende for de stoffer, der oprindeligt er spildt samt eventuelt et par nedbrydningsprodukter heraf. Dog ved vi, at naturlig anaerob deklorerer ofte foregår inden stimulering med donor. Derfor bør de oprindeligt spildte stoffer samt nedbrydningsprodukter vejes lige højt i udvælgelsen af analyseparametre.

Desuden er analyse af redoxparametre vigtig, idet anaerobe forhold er en afgørende forudsætning for, at reduktiv deklorerer kan foregå.

Forurening med PCE/TCE. Ved forurening med PCE eller TCE ses ofte en naturlig nedbrydning via anaerob deklorerer. Nedbrydningsprodukterne *cis*-DCE, VC samt ethen og ethan er derfor vigtige at inkludere i analysepakken. Særligt kan *cis*-DCE findes i langt højere koncentrationer end de oprindeligt spildte stoffer.

Forurening med 1,1,1-TCA. Ved 1,1,1-TCA forurening ses ofte en naturlig nedbrydning til 1,1-DCA, som derfor er yderst vigtig at analysere for. Klorethan (CA) er desuden et potentielt nedbrydningsprodukt af 1,1-DCA, og CA observeres ofte på lokaliteter forurenet med 1,1,1-TCA. Disse analyser indgår ikke i analyselaboratoriets standard-analyse i øjeblikket. De bør fremover være en del af analysepakken ved forurening med klorerede ethaner. Abiotisk nedbrydning af 1,1,1-TCA har desuden en vis betydning. Herved dannes 1,1-DCE, som kan undergå anaerob deklorerer til VC. Derfor bør også 1,1-DCE, VC, ethen og ethan inkluderes i monitoringsprogrammet.

Analyseparametre ved PCE/TCE

forurening:

- PCE
- TCE
- *cis*-DCE, *trans*-DCE, 1,1-DCE
- VC
- Ethen og Ethan

Analyseparametre ved 1,1,1-TCA

forurening:

- 1,1,1-TCA
- 1,1-DCA
- Klorethan (CA)
- 1,1-DCE
- VC
- Ethen og Ethan

- Molfraktion og dekloreringsgrad bruges til at vurdere om anaerob deklorerer foregår
- Nedbrydningsprodukter skal indgå i analyseprogrammet
- Klorethan og 1,1-DCA skal indgå i analysepakken ved forurening med klorerede ethaner.

Erfaringer med *in situ* stimuleret

Pilotprojekt på Rugårdsvej

På Rugårdsvej i Odense blev et pilotforsøg med stimuleret reduktiv deklorering udført under Miljøstyrelsens Teknologiprogram. Formålet var at belyse anvendeligheden af stimuleret *in situ* reduktiv deklorering som afværgeteknologi ifht. danske lokaliteter, der er forurenet med klorerede opløsningsmidler.

Aktivt anlæg. Pilotforsøget er etableret i et sekundært sandmagasin, som er overlejret af moræneler. Moræneleren er stærkt forurenet med klorerede opløsningsmidler. Det behandlede område er ca. 40 m langt og 20 m bredt. Både donor og den deklorerende bakteriekultur KB-1™ er tilført for at stimulere nedbrydningen. Laktat er tilført som donor i anlæg med 3 injektionsboringer og 1 pumpeboring.

Efter 250 dage er anlægget overgået til passiv drift, hvor den langsomt omsættelige donor Newman Zone™ tilføres enkelte gange i 6 injektionsboringer, der ligger spredt i området

Oprensning. Før opstart af pilotforsøget var forureningen i sandmagasinet domineret af *cis*-DCE og VC i koncentrationer op til hhv. 12 og 2 mg/L. Efter 200 dages drift blev indholdet af *cis*-DCE og VC væsentligt reduceret.

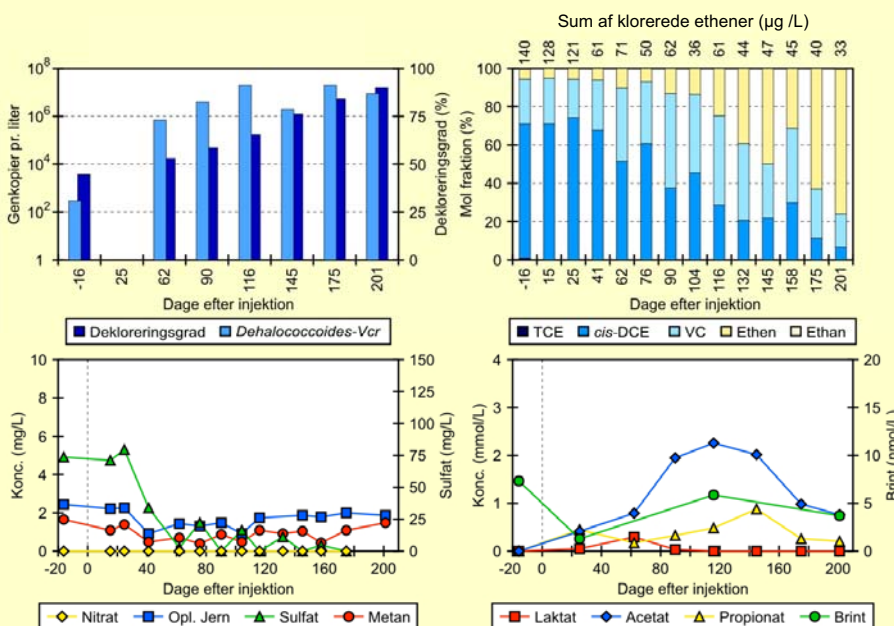
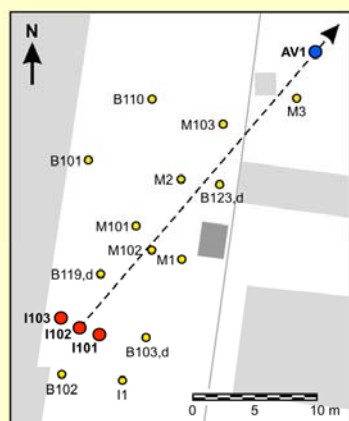
Ved den afsluttende monitoring udgjorde ethen op til 90% af den samlede sum af klorerede ethener. Dog findes stadig høje *cis*-DCE koncentrationer i kildeområdet, da det løbende tilføres fra den overliggende moræneler.

Samlet viser pilotforsøget på Rugårdsvej, at stimuleret reduktiv deklorering har et stort potentiale til oprensning af klorerede ethener. I de centralt placerede borer var dekloreringsgraden (DKG) mellem 30 og 50% før forsøget, mens den efter forsøget var mellem 55 og 97%. Det er vurderet, at en nær komplet omdannelse til ethen (DKG på 100%) ville have forløbet, hvis ikke *cis*-DCE blev tilført fra moræneleren.

Resultater fra pilotprojektet på Rugårdsvej

Et omfattende monitoringsprogram dokumenterer den stimulerede nedbrydning på Rugårdsvej. Nedenfor vises den tidlige udvikling i forskellige parametre fra en monitoringsboring (M2), der er placeret 15 meter fra injektionsboringerne. Generelt kan det fra hele forsøgets resultater konkluderes:

- Den tilførte donor (laktat) er ved fermentering omdannet til brint, acetat og propionat. Oxidationen af donor og fermenteringsprodukter har skabt reducerede forhold (sulfatreducerende forhold).
- Nedbrydningen af de klorerede ethener er foregået, så forureningssammensætningen er ændret fra at være domineret af *cis*-DCE til at være domineret af VC og ethen.
- Naturligt forekommende *Dehalococcoides* er stimuleret ved donortilførsel alene. Samlet har stimulering med donor og tilførsel af KB-1™ ført til, at *Dehalococcoides* med Vcr-genet er steget fra ca. 10^4 celler pr. liter og op til 10^8 celler pr. liter.



nedbrydning i permeable akviferer

Drift. Ved en kontinuerlig tilførsel af laktat har tilklogninger af både injektionsboringer og pumpeboringer skabt problemer. Tilklogning skyldes udfældninger af jernsulfider samt biomassevækst. Mekanisk rensning af boringer har derfor været nødvendig.



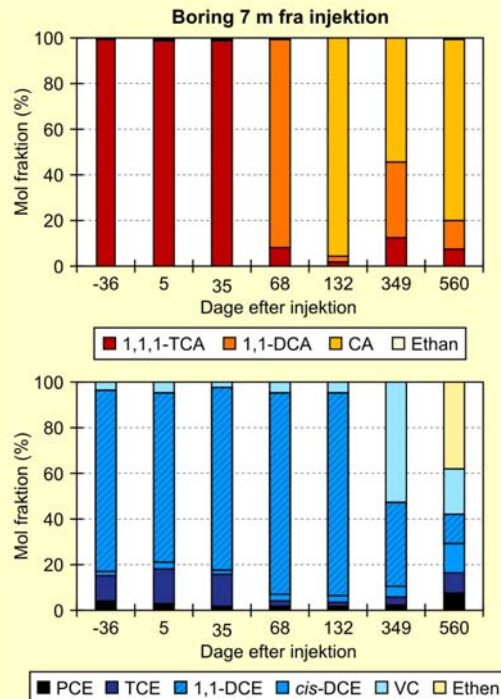
Erfaringer med stimuleret nedbrydning af 1,1,1-TCA

Der er ingen danske erfaringer med stimuleret reduktiv deklorering som afværge-teknik overfor 1,1,1-TCA. Dette hænger sammen med at stimuleret nedbrydning overfor denne type forurening er relativt ny, samt at der først for nylig er kommet fokus på danske lokaliteter, der er forurenet med 1,1,1-TCA.

Metoden er dog afprøvet som pilotforsøg på flere lokaliteter i USA. I de indtil nu afrapporterede forsøg er kun biostimulering (tilsætning af donor) afprøvet, mens der for nylig er iværksat nogle få forsøg med tilførsel af en kommerciel bakteriekultur.

Fælles for *in situ* forsøg med stimuleret nedbrydning af 1,1,1-TCA er, at den reductive deklorering af 1,1,1-TCA til klorethan (CA) via 1,1-DCA har været mulig at stimulere ved donortilførsel alene. Ofte ses en ophobning af klorethan, og det er uvist om en videre deklorering af klorethan til ethan vil foregå. Abiotisk nedbrydning af klorethan er derimod mere sandsynlig, men det er kun set i laboratorieforsøg. Det anbefales derfor, at nedbrydeligheden af klorethan undersøges nærmere inden anvendelse af stimuleret reduktiv deklorering som afværgeteknik overfor 1,1,1-TCA.

Stimuleret nedbrydning af 1,1,1-TCA og PCE i USA



I et pilotforsøg i USA er EOS™ injiceret som donor i en biobarriere på tværs af en forureningsfane med PCE og 1,1,1-TCA. Inden injektionen (dag -36 i figur) var forureningen domineret af 1,1,1-TCA, 1,1-DCE, PCE og dels TCE. Der var ikke foregået nogen væsentlig naturlig biologisk deklorering af de spildte stoffer (1,1,1-TCA og PCE). Derimod vidner et meget højt indhold af 1,1-DCE om, at abiotisk nedbrydning af 1,1,1-TCA til 1,1-DCE er foregået.

Af figuren fremgår den tidlige udvikling i molfraktion for de klorerede ethener og ethaner i en boring ca. 7 meter nedstrøms biobarrieren. Forsøget viser, at tilførslen af donor har stimuleret dekloreringen af 1,1,1-TCA, hvorved 1,1-DCA er dannet og denne er blevet videre dekloreret til klorethan (CA). Samtidig er dekloreringen af de klorerede ethener blevet stimuleret og af de afsluttende analyser ses, at en fuldstændig omdannelse til ethen foregår. Nedbrydningen af klorerede ethener ses at foregå langsommere end nedbrydningen af de klorerede ethaner. Dette kunne hænge sammen med, at 1,1-DCE generelt deklorerer langsommere end *cis*-DCE, der normalt dannes ved deklorering af TCE.

Pilotforsøget viser, at det er muligt samtidig at stimulere dekloreringen af 1,1,1-TCA og PCE ved tilførsel af donor. Dog ophobes klorethan, og der ses ikke tegn på videre nedbrydning.

- God hydraulisk ledningsevne er en forudsætning for at kunne drive et aktivt afværgeanlæg med stimuleret reduktiv deklorering
- Stimuleret reduktiv deklorering har et stort potentiale for oprensning af klorerede ethener i permeable aflejringer
- Potentialet for stimuleret reduktiv deklorering overfor forurening med 1,1,1-TCA bør undersøges yderligere, især ifht. nedbrydeligheden af klorethan (CA)

Oprensning af lavpermeable

Baggrund

Mange forureninger, som truer grundvandet, er beliggende i opsprækkede morænelers-aflejringer. Moræneler forekommer hyppigt som dæklag især i det østlige Danmark.

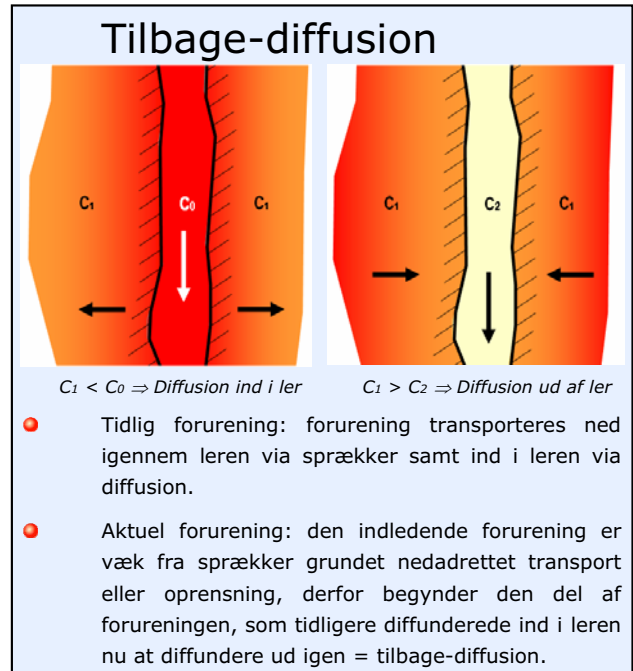
Tidligere mente man, at moræneler var tæt og ville beskytte de underliggende grundvandsmagasiner mod forurening.

Sprækkerne i moræneler er dog skyld i både hurtig og direkte forureningstransport til underliggende grundvand. Samtidig kan forureningen diffundere ind i moræneleren over tid. Det kan give anledning til langsigtet forurening på grund af *tilbage-diffusion*.

Sprækker og forurening

Forurening vil i høj grad transporteres ud i en opsprækket lavpermeabel aflejringer via sprækkerne og derfra diffundere ind i den omkringliggende lavpermeable matrix. Dvs. forurening påbegyndt for 30-40 år siden vil befinde sig et godt stykke ind i lermatrixen i områder af aflejringer, der har været tilgængelige via de naturlige sprækker. Får man spredt oprensningstilstande ud i alle de naturlige sprækker (som også er blevet anvendt til forureningstransporten) vil man således på lang sigt få oprenset mediet effektivt.

Oprensningen kan meget vel kræve lige så lang tid, som forureningen allerede har haft til at fordele sig i aflejringer. Tidshorisonten skulle kunne nedbringes væsentligt ved at skabe flere sprækker ved frakturering, da fordelingen af oprensningstilstande forbedres og diffusions-afstanden formindskes.



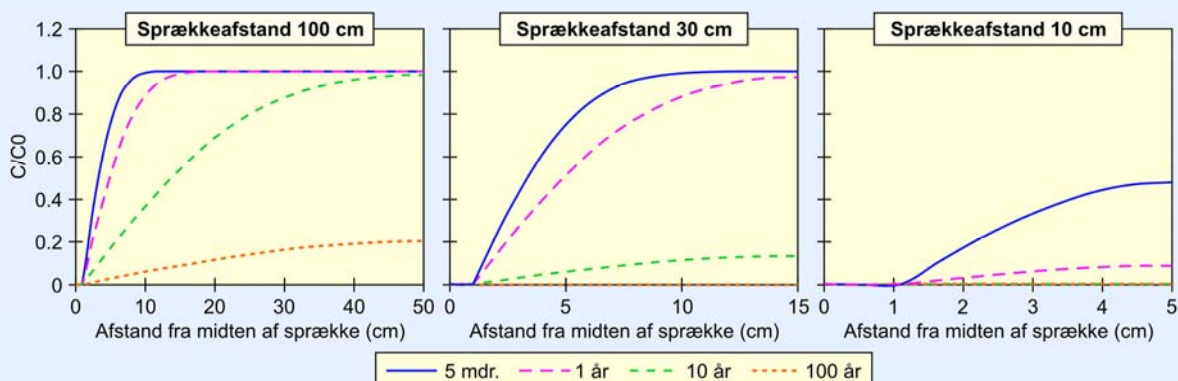
Koncept

Vi arbejder med frakturering koblet til *in situ* oprensningsteknologier, som fjerner masse, så der etableres en koncentrationsgradient mellem aflejringerne højerpermeable sprækker og lavpermeable matrix. Således kan en kontinuerlig diffusion af forurening ud af matrix til sprækkerne forventes. Nogle af de mulige oprensningsteknologier er reduktiv deklorering, kemisk oxidation og kemisk reduktion (nul-valent jern). Erfaringer med kemisk oxidation og anaerob deklorering viser, at fx kalium permanganat) og laktat kan diffundere ind i matrix fra sprækker. Dermed kan forurening og oprensningstilstande bringes til at reagere i en større zone end sprækkerne.

Diffusions-/oprensningstider ved forskellige sprækkeafstande

Nedenstående figur viser hvordan DCE-koncentrationer vil fordele sig i en lavpermeabel lermatrix. Matrixen har forskellige tykkelser, og i den nærmeste sprække er der kontinuerlig nedbrydning af den tilstrømmende forurening. Der opretholdes en konstant koncentrationsgradient mellem sprække og matrix, og kontinuerlig diffusion ud af matrix kan således forventes.

Som det ses vil der ved en sprækkeafstand på <10 cm forventes effektiv oprensning indenfor 1 år, <30 cm medfører oprensning indenfor 10 år, mens sprækkeafstande på 100 cm vil påkræve over 100 års oprensningsaktivitet.



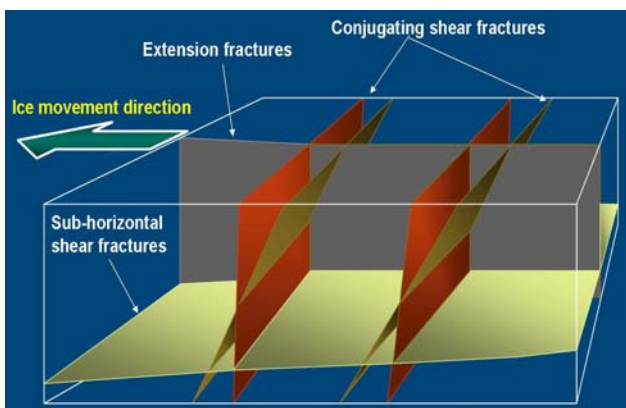
aflejninger som moræneler

Moræneler

Moræneaflejninger blev i de forgangne istider enten afsat af en fremrykkende gletscher eller en stagneret og afsmeltende gletscher. Aflejningerne kaldes henholdsvis bundmoræner (eng. basal till) og ablations-/flydemoræner (eng. flow/melt-out till).

Bundmoræner har som regel flere veludviklede og ofte gennemsættende sæt systematiske sprækker dannet som følge af belastningen fra den overliggende gletscher, som også var ansvarlig for selve aflejringens afsætning.

Ablationsmoræner er afsat foran en gletscher. De har derfor ikke været udsat for samme belastningsforhold som en bundmoræne og har derfor heller ikke i samme grad systematiske sprækker.



Typiske istektoniske sprækkesystemer i bundmoræner: 1) horisontale shear sprækker; 2) vertikale shear sprækker (vinkelret på den afsættende gletschers bevægelsesretning); og 3) vertikale ekstensions-sprækker (parallelle med bevægelsesretningen). Tak til Knud Erik Klint, GEUS for lån af figuren.

Redoxgrænse

De øverste 3-5 m af moræneleren er ofte aerobe (rødgul), mens moræneleren derunder er anaerob (gråblå). Overgangen mellem de to zoner betegnes redoxgrænsen. De fleste betydende sprækker findes over redoxgrænsen, som er relativt let at erkende i fx opboret materiale ved forureningsundersøgelser.

Typer af sprækker

Usystematiske sprækker (bund- og ablationsmoræner)

- Rod- og ormegange
- Kontraktionsprækker (dannet ved udtørings- og fryse-tø-processer)

Systematiske sprækker (primært bundmoræner)

- Subglacial-tektoniske shear sprækker
- Subglacial-tektoniske ekstensionsprækker

Alle sprækker forekommer både horisontalt og vertikalt undtagen de subglacial-tektoniske ekstensionsprækker, der kun er vertikale.

Sprækkekarakteristika

Rod- og ormegange samt kontraktionsprækker dannet ved fryse-tø-processer forefindes fra jordoverfladen til ca. 1 hhv. 2 m u.t. med en indbyrdes afstand på gennemsnitligt 1 cm.

Horisontale subglacialtekttoniske shear sprækker vil som regel gennemsætte en bundmoræneaflejring og have en indbyrdes afstand på 10-50 cm.

Vertikale subglacial-tektoniske shear og ekstensionsprækker vil over redoxgrænsen typisk have en indbyrdes afstand på 10-15 cm. Under redoxgrænsen vil frekvensen kun være i omegnen af 1 pr. m, og hvor dybt de stikker afhænger af den enkelte bundmorænes tykkelse og dræningsforhold. Er morænen <10 m tyk og/eller veldrænet kan de vertikale istektoniske sprækker godt gennemsætte aflejringen. Er morænen derimod >10 m tyk og/eller underlejret af endnu en lav-permeabel aflejring vil de vertikale sprækker højst sandsynligt ophøre omkring 5-6 m u.t.

Overordnet set varierer sprækkernes tykkelser fra mindre end 1 mm til flere cm og ca. 10% vil være hydraulisk aktive naturligt.

- Opsprækket moræneler er hyppigt forekommende i det østlige Danmark
- Fordelingen af sprækkerne og afstanden mellem dem er ofte styrende for en oprensning med *in situ* metoder
- Der findes en række forskellige typer af sprækker, hvoraf størstedelen er til stede i de øverste 3-5 m (dvs. over redoxgrænsen).

Pneumatisk frakturering

Baggrund

En række oprensingsmetoder er blevet anvendt med succes i forurenede sandlag, mens der endnu ikke er fundet en metode til hurtig og effektiv oprensning af forurenede lerlag.

Frakturering er en teknologi, der kan anvendes til yderligere at opsprække lavpermeable formationer og forkorte forureningsstoffernes vej til nærmeste sprække, hvor de kan blive omsat. Teknologien skulle således kunne medvirke til hurtigere og mere fuldstændige oprensninger af lavpermeable lokaliteter.

Pneumatisk frakturering

Pneumatisk frakturering har i over 10 år i USA været anvendt kommercielt i forbindelse med oprensninger af lavpermeable aflejringer. Teknologien har dog aldrig været afprøvet i Danmark og dens effekt er ikke veldokumenteret. Projektets formål har dermed været at afprøve pneumatisk frakturering og forskellige metoder til dokumentation af frakturerings-effekt.

Pneumatisk frakturering er afprøvet på en morænelerslokalitet på Vadsbyvej ved Hedehusene og en gytjelokalitet i Glostrup. Fraktureringerne blev udført af det amerikanske firma ARS Technologies, Inc., da ingen danske entreprenører på nuværende tidspunkt er i besiddelse af udstyr og know-how til at udføre pneumatisk frakturering.

Princip og procedure

Ved pneumatisk frakturering skaber man ideelt set nogle netværk af meget smalle (0,5-1 mm) sprækker i en lavpermeabel aflejring vha. en eller flere borer i aflejringen. Fraktureringsgassen består som regel af luft eller nitrogen, afhængigt af aflejringens redoxforhold. Gassen injiceres via en dyse, som sidder mellem et sæt pakkere, der nedsænkes i boringen og oppustes i det ønskede dybdeinterval for fraktureringen.

Sprækkerne vil langsomt lukkes igen af jordtrykket, og de har dermed en levetid på under et år. De er ikke velegnede til flere injektionsrunder i forbindelse med en *in situ* oprensning, men burde til gengæld i høj grad reducere diffusionsvejene for forurening ud af lermatricen.

Vadsbyvej - frakturering

Vadsbyvej beliggende tæt ved Hedehusene i Københavns Amt har været forsøgslokalitet for den første afprøvning af pneumatisk frakturering i Danmark.

Lokalitetens geologi består overordnet set af 14-16 m moræneler, underlejret af først 2-3 m sand og dernæst et kalkmagasin.

Lokaliteten er forurenet med bl.a. TCE og 1,1,1-TCA, men alle undersøgelser er foretaget uden for det forurenede område.



Udgravning

Der blev foretaget en udgravning på Vadsbyvej for at karakterisere moræneleren. Karakteriseringen blev udført i samarbejde Knud Erik Klint (seniorforsker ved GEUS), som har udviklet fremgangsmåden.

Udgravningen blev udført efter fraktureringen i udkanten af forsøgsområdet, så effekten af fraktureringen også kunne vurderes.

Moræneformationen er en bundmoræne med flere veludviklede sprækkesystemer. Horizontale istektoniske sprækker forventes at gennemsætte lerformationen med en indbyrdes afstand på ca. 20 cm. Vertikale sprækker forventes at ophøre omkring 6 m u.t. og fra redoxgrænsen (i ca. 3,5 m u.t.) og nedefter har de en frekvens på ca. 1 pr. m.



Pneumatisk frakturering i Vadsby, Hedehusene.

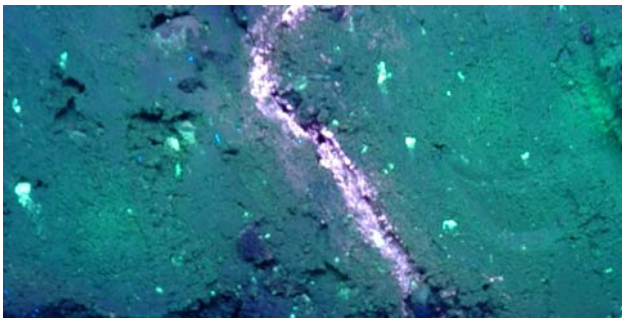
af moræneler på Vadsbyvej

Dokumentation af sprækker

Fraktureringens effekt blev dokumenteret via en række indirekte og direkte metoder.

De indirekte metoder bestod i fluorescens detektion på udvalgte punkter inden for fraktureringsfeltet vha. en *Fuel Fluorescence Detection* probe, og vandprøvetagning fra monitoringsboringer og sugeceller. Formålet med de indirekte metoder var at påvise tilstedeværelse af sporstof og dermed indikere inducerede sprækker.

De direkte dokumentationsmetoder bestod i at udføre snegle- og kerneboringer fra 2-10 m u.t. forskellige steder i fraktureringsfeltet, samt at udgrave et hjørne af fraktureringsfeltet til ca. 5 m u.t. Formålet med de direkte metoder var at synliggøre inducerede (sporstoffyldte) sprækker direkte.

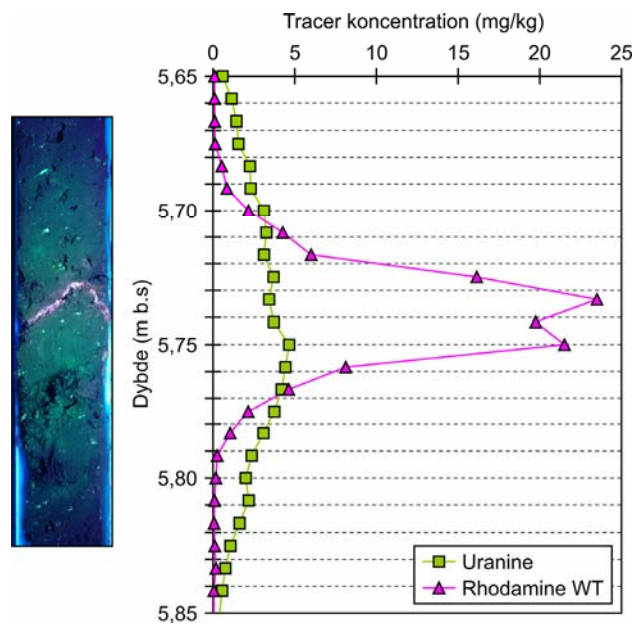


Sprække induceret i moræneler via pneumatisk frakturering på Vadsbyvej.

Felterfaringer

- Inducerede sprækker kan 'kortslyttes' af tidligere udførte boringer i fraktureringsfeltet, hvis ikke disse er blevet udfyldt med cement. Bentonit er ikke tilstrækkeligt.
- Selve fraktureringen i hvert enkelt interval er en kortvarig proces, men flytning og positionering af udstyr er meget tidskrævende.
- Sporstofferne *rhodamine WT* og *uranine* er effektive til dokumentation af sprækker og vha. deres sorption og diffusion kan man forestille sig, hvordan forskellige oprensningsmidler vil opføre sig i moræneleren i forbindelse med eventuelle *in situ* oprensningstiltag.

- Pneumatiske sprækker synes at udbrede sig i overensstemmelse med naturlige geologiske svaghedszoner fx naturlige sprækker.
- Rhodamine WT og uranine er effektive sporstoffer.
- Pneumatisk frakturering har potentiale til at bane vejen for oprensninger i lavpermeable aflejringer.



Sprækkeobservationer i en kerne under UV-lys og prøvetagningsresultater. Det ses at uranine-sporstoffet er diffunderet ind i lermatricen, som et mobilt oprensningsmiddel også ville kunne forventes at gøre det (fx oxidanten $KMnO_4$), mens rhodamine WT er sorberet mere stærkt til den inducerede sprækkeoverflade, som fx nulvalent jern sandsynligvis ville være.

Massebalance på Vadsbyvej

Der opstillet en massebalance for fordelingen af sporstof på Vadsbyvej. Hovedresultaterne er opsummeret her:

- Sporstof-koncentrationsprofiler for 0-10 m u.t. er udarbejdet for afstandsintervallerne 0-0,5; 0,5-1; 1-2; 2-3 og 3-4 m fra fraktureringsboringen, baseret på prøvetagningsresultater fra snegle- og kerneboringer.
- Sporstoffmassen er primært udbredt 0,5-1 m fra fraktureringsboringen i dybden 2-4 m u.t. Denne dybde stemmer overens med placeringen af redoxzonen på lokaliteten, hvor den naturlige sprække-tæthed er høj.
- Observationer af gas- og sporstofopskydning under fraktureringen tyder dog på, at nogle sprækker har udbredt sig helt ud i 10 m's afstand fra fraktureringsboringen.
- Fraktureringens overordnede influensradius for effektiv fordeling af tracer sættes dermed konservativt til 2 m omkring fraktureringsboringen.

Anaerob deklorering i

Glostrup

Lokaliteten på Industrivej i Glostrup er et tidligere regnvandsbassin, som er forurenet med TCE og andre industrikemikalier tilledt fra en naboindustri. Lokalitetens geologi består af moseaflejringer i form af tørv og gytje underlejret af et lag af silt og sand (skålform), der underlejres af moræneler 2-6 m u.t. Kalken som udgør det primære magasin træffes ca. 12 m u.t.

Forureningen træffes overvejende i gytje- og siltaflejringerne over moræneleren. Der er truffet TCE som NAPL ophobet på morænelers-overfladen.

Anaerob deklorering

Anaerob deklorering, som forekom naturligt, er stimuleret i et testfelt ved injektion af substrat efter opsprækning af silt- og gytjelag ved pneumatisk frakturering.

Udbredelsen af substrat, udviklingen i redoxforholdene og nedbrydningen af TCE og dets nedbrydningsprodukter DCE og VC er monitoreret på vand- og kerneprøver.

Substratpåvirkning er observeret i flere nye og eksisterende borer. I løbet af det første år er der i flere filtre set reduktion af nitrat og sulfat.

Samtidig er der set en stigning i dekloreringsgrad og dannelse af ethen, hvilket dokumenterer stimuleret nedbrydning af TCE til ethen. I enkelte dybdeniveauer observeres tillige forøget dekloreringsgrad i gytjematrix.

Anaerob deklorering i lavpermeabel aflejring

- I lavpermeable aflejringer er diffusionsprocesser styrende for oprensningen af matrix. Afstanden mellem sprækker eller sandindslag med tilsat substrat er derfor af afgørende betydning for tidshorizonten for oprensning af matrix.
- Udviklingen af en reaktionszone i lermatrix i kontakt med de substratfyldte sprækker eller sandindslag øger potentialet for oprensning af matrix.
- Forudsætningen for udvikling af en reaktionszone er at de specifikke bakterier kan komme ind i matrix.
- Hastigheden, hvormed en reaktionszone kan udvikles i matrix, er afhængig af behovet for reduktion af opløste (nitrat og sulfat) og faste (jern) redoxfølsomme parametre for at opnå reduktiv deklorering af de klorerede stoffer.

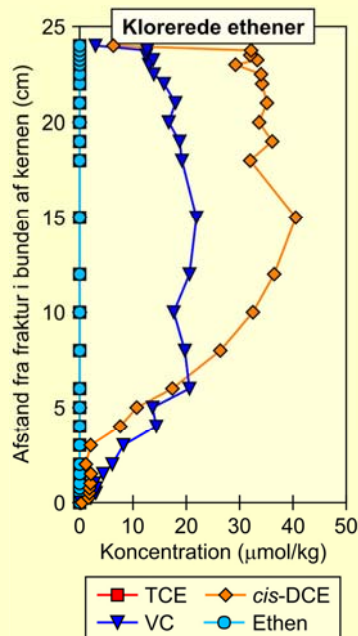
Hydraulisk frakturering

Hydraulisk frakturering er kun blevet afprøvet få gange i Danmark, bl.a. på Rugårdsvej på Fyn, hvor fraktureringen blev koblet til anaerob deklorering af klorerede ethener udbredt i en lerformation. Borefirmaet *Brøker* er på nuværende tidspunkt den eneste danske entreprenør i besiddelse af udstyr til at udføre hydraulisk frakturering.

Princip og procedure

Ved hydraulisk frakturering skaber man ideelt set tykke (1-2 cm), skålformede sprækker i en lavpermeabel aflejring vha. en eller flere borer i aflejringen. Frakturerings-væsken, som pumpes ned efter en startkile er blevet skåret i den ønskede dybde, er typisk en oplanding af en nedbrydelig gel (guar gum) og sand. Dermed bliver de inducerede sprækker sandfyldte, medvirkende til en lang "levetid", som muliggør flere injektionsrunder af oprensningsmiddel i forbindelse med en *in situ* oprensning.

Pilotprojekt i moræneler på Rugårdsvej, Odense



Anaerob deklorering af DCE og VC i moræneler er stimuleret ved injektion af substrat og specifikke nedbrydere i en sprække etableret ved hydraulisk frakturering. Nedbrydning af DCE og VC i en reaktionszone i leren i kontakt med frakturen med substrat er dokumenteret ved detaljerede profiler fra morænelerskerner.

Udviklingen af en reaktionszone øger potentialet for anvendelse af stimuleret reduktiv deklorering i lavpermeable aflejringer betydeligt.

lavpermeable aflejringer

Frakturering og oprensning

Erfaringerne fra forsøgene med pneumatisk fakturering på Vadsbyvej og i Glostrup har dannet grundlag for at vurdere effekten af pneumatisk frakturering som et redskab i oprensningen af lavpermeable aflejringer.

I moræneler er der lettest at sprede hjælpestoffer såsom elektrondonor omkring redoxgrænsen, hvor også den største forureningsmængde typisk findes. Det skyldes at der her er en stor tæthed af naturlige sprækker. Ved pneumatisk frakturering udnyttes det naturlige sprækkenetværk til fordeling af fx tracer eller donor, primært ved transport i hydraulisk aktive sprækker. Der kan også ske en åbning af hydraulisk inaktive sprækker samt dannelse af nye, vertikale sprækker i leret.

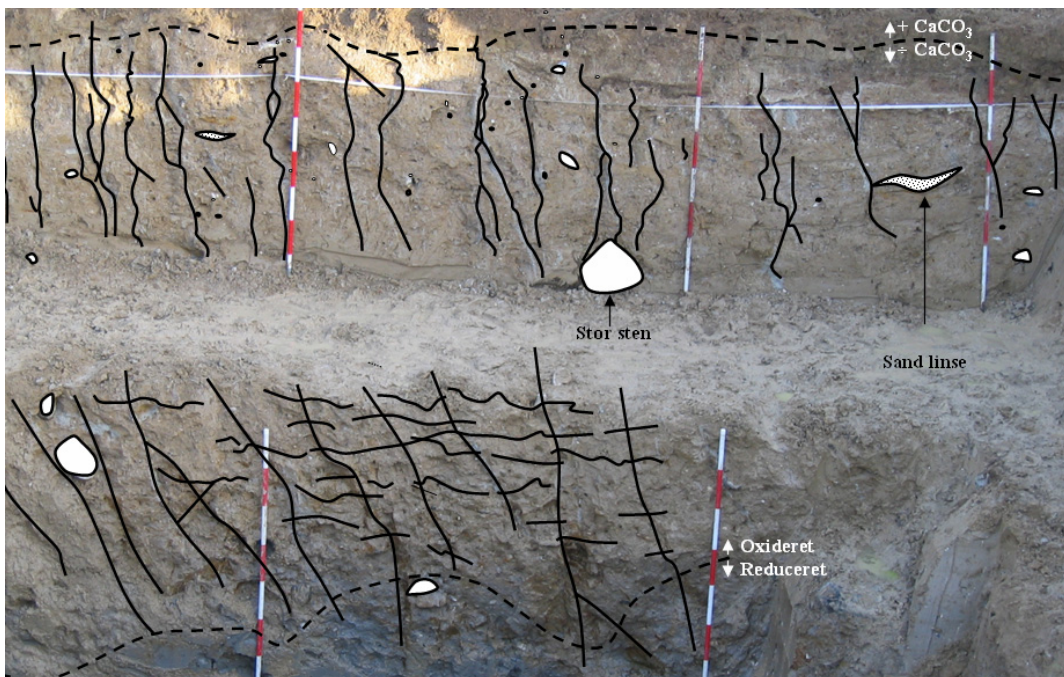
Det vurderes, at der kan foretages en række designmæssige justeringer af den pneumatiske fraktureringsmetode, der kan øge antallet af dannede sprækker og forbedre spredningen under redoxgrænsen betydeligt.

Tidshorisonter for oprensning

Ved pneumatisk frakturering vurderes det, at der i selve redoxzonen i moræneler kan dannes sprækker, som kan give en betydelig massefjernelse inden for en rimelig tidshorizont. Under redoxzonen er afstanden mellem de dannede sprækker noget større, hvorfor metoden her i højere grad vil være anvendelig til reduktion af forureningsmasse eller reduktion af flux fra det forurenede område

Det vurderes på baggrund af felterfaringerne, at pneumatisk frakturering har et potentiale til at forbedre fordelingen af stof i en morænelersformation med henblik på oprensning ved *in situ* massefjernelse ved fx anaerob deklorering.

Omfanget af oprensningen er stærkt afhængig af de biologiske og geokemiske processer i overgangen mellem sprække og matrix. Hvis det er muligt at stimulere anaerob deklorering i selve matrix er det en klar fordel. Der er behov for at inddrage modelsimuleringer med en realistisk procesbeskrivelse for at vurdere tidshorisonter generelt.



Figuren viser et udsnit af den blotlagte morænevæg på Vadsbyvej. Der er en række systematiske sprækker i den øvre del af profilet.

Under redoxgrænsen er der kun et meget begrænset antal naturlige sprækker.

En vurdering af forureningens fordeling på en række lokaliteter har vist, at en betydelig del af forureningen er beliggende umiddelbart omkring redoxgrænsen.

Det gør sig også gældende for den forurenede del af Vadsbyvej lokaliteten

- Anaerob deklorering kan stimuleres i lavpermeable aflejringer ved tilsætning af donor, men effektiv spredning af elektrondonor er vanskelig
- Frakturering kan være et egnet værktøj til at forbedre spredning af elektrondonor og mindske diffusionsafstande ved anaerob deklorering
- Procesforståelse og interaktion mellem sprækker og matrix er afgørende for vurdering af tidshorisonter ved oprensning

Fremtidige udfordringer

Klorerede ethener

Der er opbygget en betydelig viden om de bakterier, der ansvarlige for den anaerobe dekloreringsproces for klorerede ethener. En forbedret viden om sammenhæng mellem forekomst af bakterier, redoxforhold og reduktiv deklorering ville hjælpe ved vurdering af potentialet for reduktiv deklorering. Yderligere viden om de forskellige bakteriers evne til at foretage de forskellige trin i den reductive deklorering ville også være interessant. Anvendelse af stabile isotoper kan være en hjælp ved evaluering af reduktiv deklorering. I sammenhæng med molekylærbiologiske metoder vil der kunne etableres en troværdig risikovurdering af nedbrydningsforhold/rater og et godt dimensioneringsgrundlag ved planlægning af afværge med reduktiv deklorering.

Klorerede ethaner

Klorerede ethaner som 1,1,1-TCA forekommer ofte sammen med klorerede ethener på en række forurenede lokaliteter. Forståelsen af nedbrydningsveje og skæbnen af klorethan kræver yderligere undersøgelser. Der er behov for, at der systematisk analyseres for nedbrydningsprodukter. Det vurderes, at den mikrobielle nedbrydning er den væsentligste fjernelsesmekanisme, men abiotisk nedbrydning kan også spille en rolle. Det vil kræve mere viden om de styrende parametre og dominerende nedbrydningsveje at klarlægge dette.

Reduktiv deklorering som afværge

Reduktiv deklorering har et potentiale som afværgeteknologi for klorerede ethener. Der er behov for at følge en oprensning nøje for at få mere viden om de tidsmæssige perspektiver. Ved anvendelse af passive systemer har levetiden af elektrondonor stor betydning. For klorerede ethaner eksisterer kun få udenlandske og ingen danske erfaringer med reduktiv deklorering. Det foreslås efter udførsel af treatabilityforsøg i laboratoriet at afprøve reduktiv deklorering for klorerede ethaner ved et pilotprojekt.

Injektionsmetoder i lavpermeable aflejringer

I lavpermeable aflejringer er der forsøgt med forskellige metoder til injektion af elektrondonor. Der er ingen generelle erfaringer og ofte er den konkrete injektionsmetode bedømt på et begrænset datasæt med hensyn til fx dokumentation af spredning. Det ville være relevant at arbejde systematisk med forskellige former for direkte injektion i moræneler. Undersøgelsen skulle være relateret til karakterisering af sprækker og andre relevante karakteristika for moræneler.

Frakturering og afværge

Frakturering har været forsøgt i Danmark for at forbedre effektiviteten af reduktiv deklorering. Både pneumatisk og hydraulisk frakturering vurderes at have et potentiale for at øge den hydrauliske ledningsevne, forbedre kontakt mellem forurening og hjælpestoffer og mindske diffusionsafstanden fra matrix til sprække. Der er behov for flere konkrete felterfaringer, hvor der samtidig etableres en procesmæssig forståelse, så de potentielle fordele kan høstes. Det er væsentligt, at danske boreentreprenører opnår konkrete erfaringer.

Miljøøkonomi, kriterier og tidshorisonter

Miljøøkonomiske metoder har været anvendt i miljøforvaltningen i Københavns Amt i form af livscyklusanalyser og cost effectiveness analyser. Det medvirker til at sikre en helhedsorienteret tankegang. Samtidig sætter det fokus på tidsperspektivet ved valg af en afværgeløsning, da både anlægs- og driftsomkostninger indgår i beregningerne. Afledte effekter og gener kan også tages med i overvejelserne. Anvendelsen af disse metoder er stadig i sin vorden, og der er behov for metodemæssig udvikling. Ved valg af afværgeteknologier skal der mere fokus på tidshorisonter og definition af oprensningskriterier. Også usikkerheder ved afværgeteknologiernes formåen er et kritisk element.

Vil du vide mere

I denne rapport er de væsentligste resultater og konklusioner fra samarbejdsprojektet præsenteret. I tillæg til dette findes en række rapporter, som kan downloades på internetsiden: sara.er.dtu.dk

I rapporterne er alle de anvendte metoder beskrevet og de opnåede resultater og konklusioner er præsenteret i en mere detaljeret form.

Rapporter udarbejdet i projektet:

- Riis,C., Christensen,A.G., Bjerg,P.L., Christensen,S.B., Broholm,M.M. & Scheutz,C. (2006): Pneumatisk frakturering. Dokumentation af pilotforsøg. Vadsbyvej 16A, Hedehusene. Københavns Amt. Niras, Allerød.
- Riis,C., Broholm,M.M.; Christiansen, C. & Bjerg,P.L. (2006): Pneumatisk frakturering. Supplerende undersøgelser. Vadsbyvej 16A, Hedehusene. Københavns Amt. Niras, Allerød.
- Riis,C., Christensen,A.G., Scheutz,C., Christensen,S.B., Broholm,M.M. & Bjerg,P.L. (2006): Pneumatisk frakturering. Dokumentation af pilotforsøg. Industrivej 3, Glostrup. Københavns Amt. Niras, Allerød.
- Riis,C., Christensen,A.G., Scheutz,C., Broholm,M.M., Hansen, H.M., & Bjerg,P.L., 2006. Pneumatisk frakturering og anaerob deklorering. Dokumentation af pilotforsøg, Industrivej 3 Glostrup. Københavns Amt. Niras, Allerød.
- Scheutz, C.; Begtrup, E. og Bjerg, P.L., 2006. Udbredelsen af *Dehalococcoider* i danske grundvandsakviferer. Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet og Københavns Amt.
- Scheutz, C.; Hansen, M.H., og Bjerg, P.L., 2006. Naturlig og stimuleret nedbrydning af 1,1,1-TCA. Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet og Københavns Amt.

Hvis man er interesseret i yderligere viden om de berørte emner kan man søge viden i en række publikationer, som er samlet nedenfor:

Reduktiv deklorering af klorerede ethener

Friis,A.K. 2006. The potential for reductive dechlorination after thermal treatment of TCE-contaminated aquifers. Ph.D. afhandling.

Jørgensen,T.H., Scheutz,C., Durant,N.D., Cox,E., Bordum,N.E., Rasmussen,P. & Bjerg,P.L. (2005): Stimuleret in situ reduktiv deklorering. Videnopsamling og screening af lokaliteter. Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt, 983. pp. 1-153.

Jørgensen,T.H., Scheutz,C., Durant,N.D., Cox,E., Bordum,N.E., Rasmussen,P. & Bjerg,P.L. (2005): Stimuleret in situ reduktiv deklorering. Videnopsamling og screening af lokaliteter - Appendiksrapport. Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt, 984. pp. 1-136.

Jørgensen, T.H., Nissen, L., Nielsen, L., Petersen, P.A. Hansen, H.M., Scheutz, C. , Jakobsen, R., Bjerg, P.L., Larsen, T.H., Durant, N.D., Cox, E., Rasmussen, P. 2006. Pilotprojekt med stimuleret in situ reduktiv deklorering. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt XX.

Jørgensen, T.H., Nissen, L., Nielsen, L., Scheutz, C. , M.M. Broholm; Hansen, M.H.; Jakobsen, R., Begtrup, E.; Bjerg, P.L., Durant, N.D., Cox, E., Rasmussen, P. 2006. Pilotprojekt i lerformation med stimuleret in situ reduktiv deklorering. Fyns Amt.

Oprensning af lavpermeable aflejringer

Broholm,M.M., Hønning,J. & Bjerg,P.L. (2006): Kemisk oxidation med permanganat. Omsætningshastigheder og spredning i moræneler. Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt, 1066.

Eksamensprojekter relateret til projektet med Københavns Amt:

"Redoxprocessers betydning for in situ oprensning af klorerede opløsningsmidler i grundvand" af Maria Heisterberg Hansen.

"Environmental fracturing in clay till deposits" af Camilla Christiansen og Judith S. A. Wood.

De nævnte eksamensprojekter er tilgængelige på biblioteket på Institut for Miljø & Ressourcer. E-mail: library@er.dtu.dk

Institut for Miljø & Ressourcer

Danmarks Tekniske Universitet

Bygningstorvet, Bygning 115

2800 Kgs. Lyngby

reception@er.dtu.dk

4525 1600

www.er.dtu.dk

