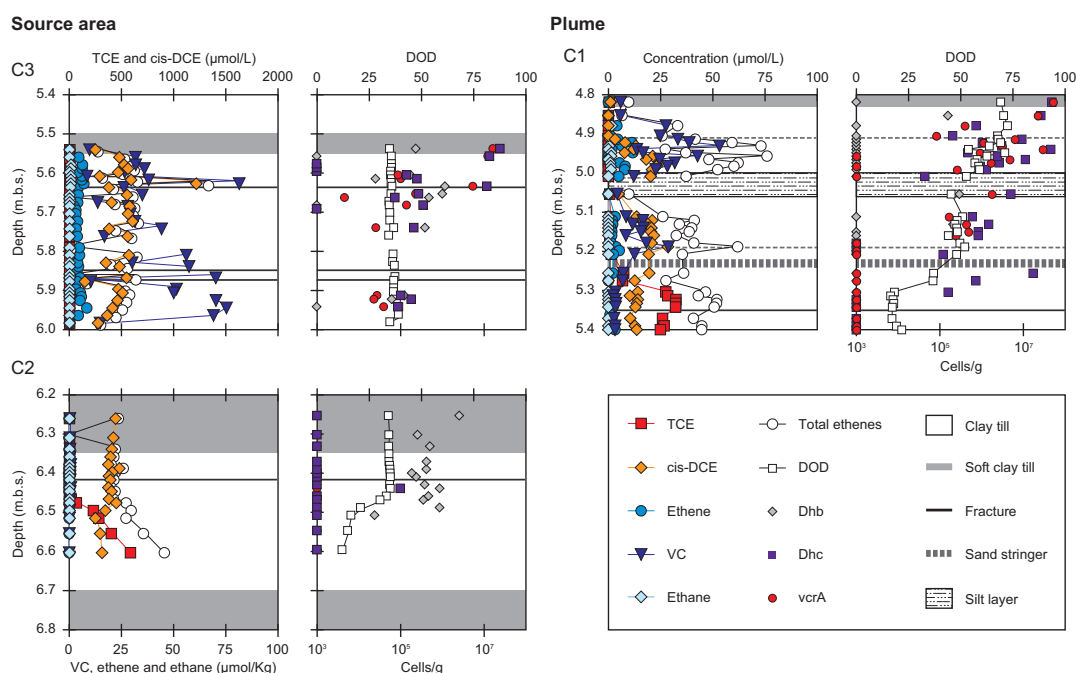


Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i moræneler matrix

Gl. Kongevej 39, Vesterbro



Ida Damgaard, Gry Sander Janniche, Julie Chambon
og Mette M. Broholm
DTU Miljø 2012

Forord

Chlorerede opløsningsmidler udgør et udbredt forureningsproblem i moræneler aflejringer. Stimuleret reduktiv dechlorering (SRD) har været anvendt med succes til oprensning af forurening med chlorerede opløsningsmidler i permeable aflejringer som sandmagasiner. Metoden er under afprøvning på enkelte morænelers lokaliteter. På disse udgør kontakt mellem donor, bakterier og forurening en udfordring i matrix p.gr. af diffusionsbegrænsning. En af disse lokaliteter er Gl. Kongevej 39 på Vesterbro i København.

Formålet med undersøgelserne rapporteret i dette notat er primært at vurdere oprensningseffektiviteten for SRD i moræneler matrix, og om muligt, at få et indtryk af udbredelse af donor i moræneleren ved direkte injektion med GeoProbe, samt at vurdere påvirkninger af det primære magasin ved afværge.

Notatet er udført som en del af et samarbejdsprojekt mellem DTU Miljø på Danmarks Tekniske Universitet, Orbicon og Region Hovedstaden. Projektet er gennemført som 3 M.Sc.-projekter udført af studerende ved DTU Miljø under vejledning af Ph.D.-studerende og notatet er efterfølgende udarbejdet af forfatterne ved DTU Miljø. En sammenfattende rapport for hele projektet på lokaliteten er udarbejdet af Orbicon for Region Hovedstaden.

Projektgruppen har bestået af:

Mette M. Broholm, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet

Ida Damgaard, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet

Julie Chambon, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet

Gry Sander Janniche, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet

Poul L. Bjerg, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet

Henriette Kerrn-Jespersen, Region Hovedstaden

Aikaterini Tsitonaki, Orbicon

MSc-studerende Dorte Moon Pade, Marco Dal Toso og Michele Garbuggio har forestået prøvetagning og analyse samt indledende vurdering af resultaterne i deres afgangsprojekter ved DTU Miljø. Isotopanalyser er udført af Daniel Hunkeler, University of Neuchatel. Analyser for specifikke bakterier er udført af Carsten Suhr Jacobsen, GEUS. Teknikere ved DTU Miljø har bistået ved analysearbejde og grafisk arbejde. Orbicon har været ansvarlig for koordinering, gennemførelse og rapportering af feltaktiviteter udført af underleverandører, samt udarbejdelse af den sammenfattende rapport.

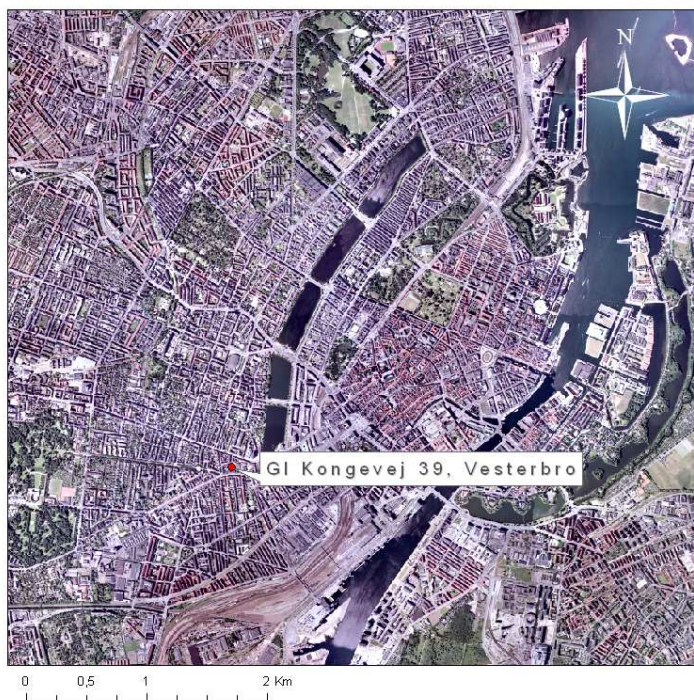
INDHOLDSFORTEGNELSE

1. INDLEDNING	3
1.1 <i>Formål med undersøgelserne</i>	5
2. FELT- OG LABORATORIEARBEJDE	6
2.1 <i>Baggrund for placering af MIP og kerneboringer</i>	6
2.2 <i>Kerneboring</i>	8
2.3 <i>Prøvetagning fra intakte kerner</i>	8
3. DATABASEHANDLING.....	10
3.1 <i>Chlorede opløsningsmidler</i>	10
3.2 <i>Isotoper</i>	10
4. RESULTATER	12
4.1 <i>Grundvand</i>	12
4.1.1 Chlorede opløsningsmidler	12
4.1.2 Isotoper	15
4.1.3 Mikrobiologi	15
4.2 <i>Intakte kerneprøver</i>	17
4.2.1 Geologi	17
4.2.2 Sammenligning af data	18
4.2.3 Kildeområde	25
4.2.4 Fane i sekundære magasin	32
4.2.5 Chlorede ethaner	34
4.2.6 Stabile isotoper	36
4.2.7 Mikrobiologi	38
4.2.8 Masseberegning	39
4.2.9 Modellering af SRD på Gl. Kongevej	41
5. SAMMENFATNING	43
6. REFERENCER.....	45
BILAGSLISTE.....	47

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

1. Indledning

På Gl. Kongevej 39 i København (Figur 1) er der konstateret kraftig forurening med chlorerede opløsningsmidler primært bestående af trichlorethen (TCE). Forureningen er placeret i oplandet til Frederiksberg Vandforsyning, og truer dermed drikkevandskvaliteten.



Figur 1: Lokaliteten Gl. Kongevej 39, København.

Forureningskilden findes under en p-plads tilhørende Føtex (Figur 2). Der findes en forureningsfane i både det sekundære og primære grundvandsmagasin, hvor vandet strømmer i syd-sydvestlig retning. Den overordnede geologi udgøres af et fyldlag på 2-4 meter, som overlejrer et op til 7 meter tykt morænelerslag med indlejrede sandlinser. Tykkelsen af morænelerslaget varierer fra 7 meter i kildeområdet til 0 meter i den vestligste del af fanen. Herunder træffes kalken, som udgør det primære grundvandsmagasin. Den overordnede geologi fremgår af figur 2, hvor også målte koncentrationer af chlorerede ethener fra 2009 er medtaget.

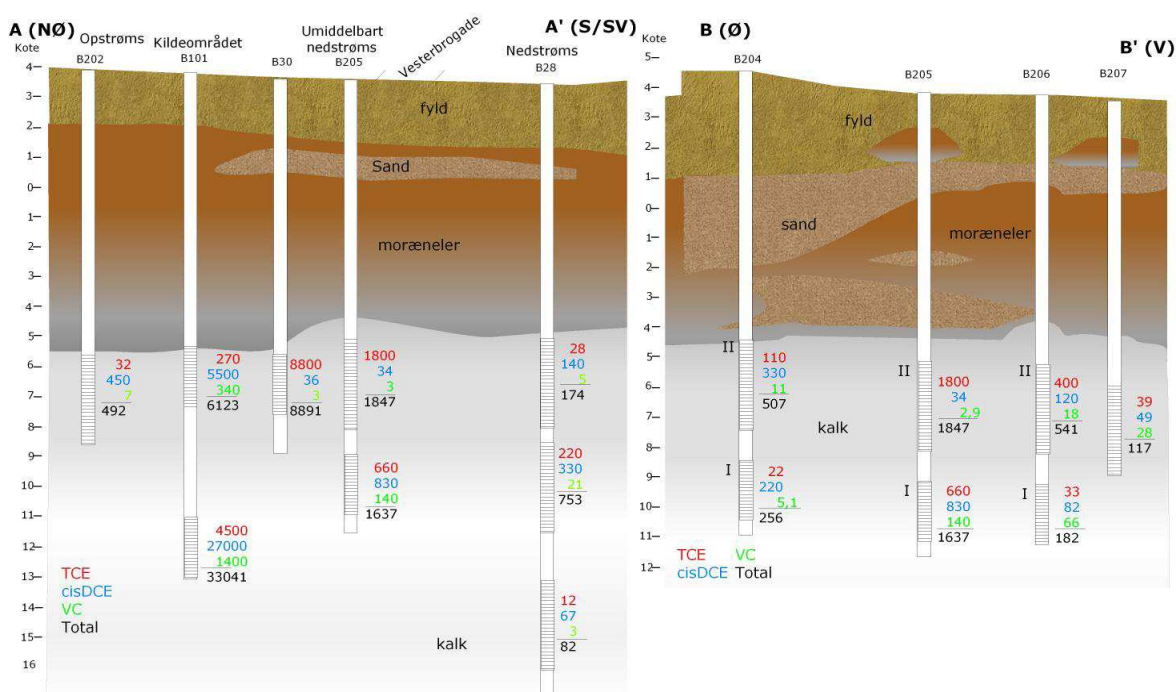
I 2006 gennemførte Orbicon A/S på vegne af Miljøkontrollen in-situ oprensning ved stimuleret reduktiv dechlorering (SRD) ved tilsætning af elektron donor (melasse) og dechlorerende kultur. De gennemførte afværgeforanstaltninger er rapporteret i /1/.

Fra 2007-2010 er udviklingen i vandkoncentrationer i forhold til SRD monitoreret for at vurdere virkningsgraden af den gennemførte afværgeforanstaltning. Resultaterne er afrapporteret i /2/

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatrixen på Gl. Kongevej 39

og /3/. Resultaterne for grundvandet indikerer, at der er sket en betydelig nedbrydning af de chlorerede opløsningsmidler i behandlingsområdet (kilden og den behandlede del af fanen).

Erfaringer fra SRD på andre morænelerslokaliteter (Sortebrovej og Rugårdsvej) viser, at effekten af oprensningen vurderet på basis af grundvandsanalyser ikke nødvendigvis afspejler effekten af oprensningen i lermatrixen, idet grundvandet fortrinsvis repræsenterer sandlinser/-slirer og sprækker. Derfor blev der i 2010 udtaget jord-/intakte kerneprøver fra behandlingsområdet for at vurdere om effekten af behandlingen i lermatrix var i overensstemmelse med resultater fra monitoringsprogrammet på vandprøver /2/. Denne aktivitet foregik som et samarbejdsprojekt mellem DTU og Orbicon for Region Hovedstaden.



Figur 2: Tværsnit med koncentrationer af chlorerede ethener i nordøst/sydvest retning (målforhold 1:1500 horisontal, 1:100 vertikal) og vest/øst retning (målforhold 1:1200 horisontal, 1:100 vertikal) /7/. Koncentrationer fra 2009. Beliggenhed af borerne kan ses i figur 7. For placering af tværsnit ses /7/.

Dette notat sammenfatter DTUs bidrag, som hovedsagelig blev udført i forbindelse med tre MSc-projekter: /4/, /5/ og /6/. De overordnede emneområder for MSc-projekterne er:

- Effekt af SRD i moræneler matrix (felt- og laboratorieundersøgelser)
- Effekt af SRD i moræneler for påvirkningen af det primære magasin (felt- og laboratorieundersøgelser)

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

1.1 Formål med undersøgelserne

Formålet er primært at vurdere oprensningseffektiviteten for SRD i moræneler matrix, og om muligt, at få et indtryk af udbredelse af donor i moræneleren ved direkte injektion med GeoProbe, samt at vurdere påvirkninger af det primære magasin ved afværgen.

Effekten af SRD i lermatricen for chlorerede ethener og ethaner, samt udbredelse af fermenteringsprodukter fra donor og specifikke nedbrydere er belyst ved detaljeret delprøvetagning af kerneprøver. Ved sammenligning af data fra kernerne med data fra grundvandsmonitoreringen er udviklingen i lermatrix og dermed massefjernelsen i behandlingsområdet vurderet.

Påvirkningen af det primære magasin ved afværgen i moræneleren er undersøgt ved synkronpejlerunde og analyse af grundvandsprøver fra det primære magasin.

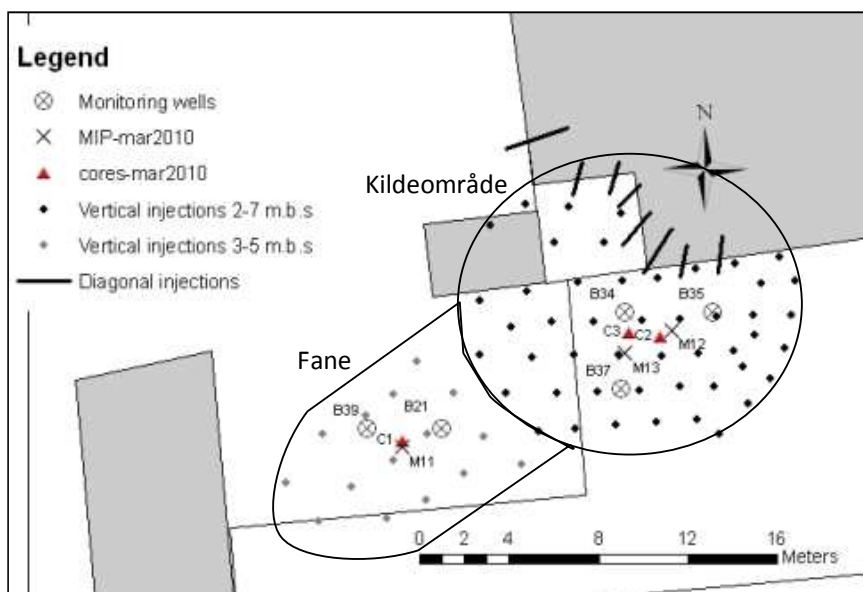
2. Felt- og laboratoriearbejde

2.1 Baggrund for placering af MIP og kerneboringer

MIP (membrane interphase probe) sonderinger blev benyttet til at understøtte placering af boringer samt udvælge kernestykker med nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler. MIP sonderingerne blev lavet kombineret med felt GC målinger hvorved det var muligt at opnå kendskab til fordelingen mellem moder- (PCE og TCE) og nedbrydningsstoffer (ved analyse med felt GC opnåes der kendskab til en relativ koncentration stofferne imellem, ikke en specifik koncentration eftersom området hvor proben opvarmer ikke kendes). Kerneboringerne blev udvalgt ud fra MIP (Bilag A, B og C) og felt GC målinger (Figur 4), samt følgende kriterier:

- o Tæt på monitoringsboring (tilgængelige vanddata)
- o Tæt på injektionsboringer for at muliggøre evaluering af injektionsmetode for donor
- o Udtages i samme dybder, som der blev injiceret i (dvs. 3-5 m.b.s i fanen og 2-7 m.b.s i kilden)
- o Mindst én kerne udtaget under injektionsdybden for donoren

Øvrige overvejelser ang. placering af boringer er beskrevet i /4/, /5/ og /6/.



Figur 3: Placering af monitoringsboringer (Monitoring wells), MIP sonderinger (MIP-mar2010), kerneboringer (cores-mar2010), og injektionspunkter i kildeområde (Vertical injections 2-7 m.b.s., og Diagonal injections) og i fane (Vertical injections 3-5 m.b.s.).

Der blev udført tre MIP sonderinger (M11, M12 og M13) (placering ses i figur 3), hvorved den vertikale fordeling og sammensætning af chlorerede stoffer blev undersøgt. Af Tabel 1 fremgår samtlige parametre, der blev målt i forbindelse med MIP sonderingerne samt de benyttede detektorer. Yderligere beskrivelser er givet i /4/ og /5/.

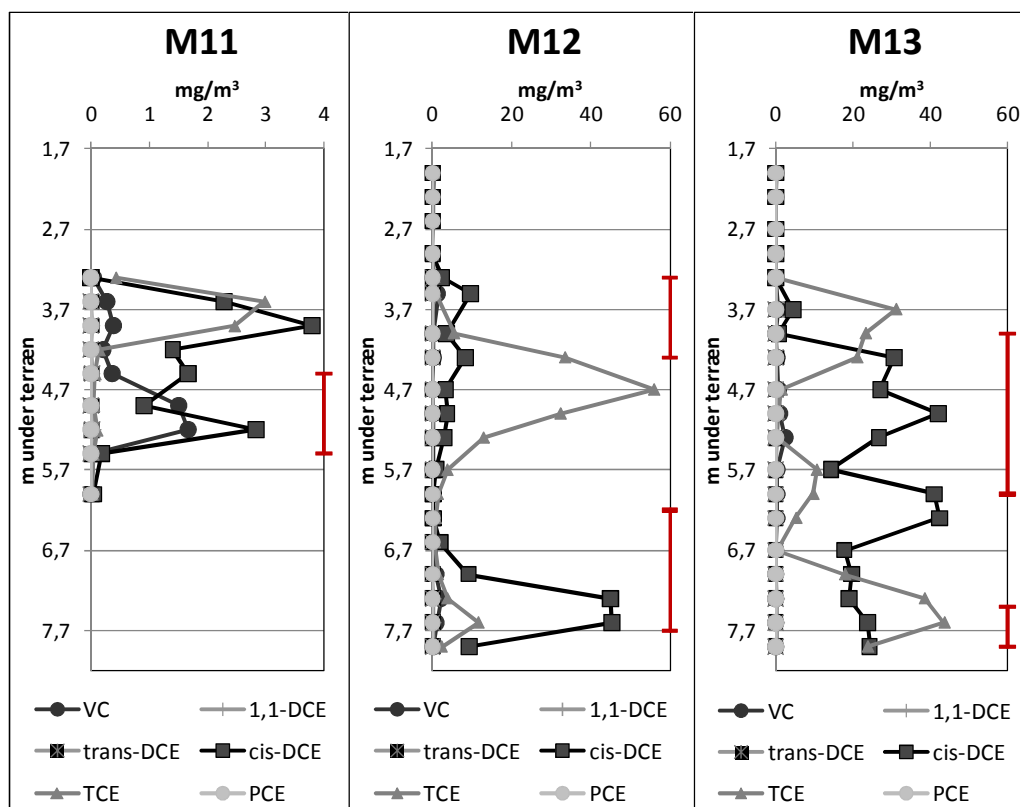
Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

Tabel 1: Detektorer brugt og parametre målt i forbindelse med MIP sonderingerne.

Detektor	Parameter
Temperatur	Temperatur
Ledningsevne	Ledningsevne
FID (flammeionisationsdetektor)	Organiske stoffer
ECD (elektron capture detector)	Halogenerede (bl.a. chlorerede) stoffer
GC (gaschromatograf)	PCE, TCE, cis-DCE, trans-DCE, 1,1-DCE, VC

I MIP sonderingen M11, placeret i fanen, var FID- og ECD-udslagene lavest (Bilag A, B og C) ligesom koncentrationerne af de chlorerede ethener (Figur 5). VC koncentrationen var forhøjet i dybde-intervallet 4,50-5,50 m, hvilket indikerer, at der her er sket nedbrydning af TCE. Derfor blev der udtaget kerner i denne dybde.

På baggrund af M12, placeret i kildeområdet, blev to kerneudtagningsdybder identificeret; én over (3,3-4,3 m u.t.) og én under (6,2-7,7 m u.t.) den maksimalt målte TCE koncentration (Figur 4). Her var TCE koncentrationen lav og cis-DCE koncentrationen høj. Ud fra samme ræsonnement blev kerneudtagningsdybden i M13, ligeledes placeret i kildeområdet, bestemt til 4,0-6,0 m u.t. (Figur 5). Derudover blev dybden 7,4-7,9 m u.t. udpeget som kontrol-kerne, udtaget under injektionsdybden, hvor TCE koncentrationen var højest.



Figur 4: Koncentrationer af chlorerede ethener målt med GC-ECD i MIP sonderingerne, M11 i behandlet fane og M12 og M13 i behandlet kildeområde. Røde streger indikerer kernetagningsdybder. Bemærk forskellige x-akser.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatrixen på Gl. Kongevej 39**2.2 Kerneboring**

Der blev i marts 2010 udført 3 kerneboringer med henblik på at undersøge, om der er sket nedbrydning og etableret reaktionszoner i lermatrix. Boringerne blev udført som alm. tørrotationsboringer med udtagning af kerneprøver i A-rør i de udvalgte dybder. Boringerne er udført inden for ca. 0,5 m afstand til MIP sonderingerne. Boringerne er afsluttet med "kaffeprop" og betonkegle. Boringsjournal blev udført af Orbicon under boringsarbejdet. Der blev i alt udtaget 12 kerner (Tabel 2) samt jordprøver til PID målinger for hver ½ boremeter. For øvrige detaljer ang. feltarbejdet henvises til /4/, /5/ og /6/.

Tabel 2: Boringernes placering og antal kerner udtaget samt dybden.

Boring	Placering	Antal kerner	Kerne dybder (m)	Nærmeste MIP sondering
C1	Fane	2	4,50-5,00	M11
			5,00-5,50	
C2	Kilde	5	3,30-3,80	M12
			3,80-4,25	
			6,20-6,70	
			6,70-7,20	
			7,20-7,70	
C3	Kilde	5	4,00-4,50	M13
			4,50-5,00	
			5,00-5,35	
			5,50-6,00	
			7,40-7,90	

2.3 Prøvetagning fra intakte kerner

Delprøver blev udtaget fra intakte lerkerner (Figur 5). Fra kerner uden sandslirer eller sprækker blev der udtaget prøver til chlorerede ethener og methan med 5 cm's mellemrum over hele kernens længde. Udvalgte kerner med indlejrede sandslirer blev delprøvetaget til et detaljeret profil (Figur 5). Delprøver blev analyseret for koncentration af anioner, fede syrer, chlorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter, methan, ethen og ethan i DTU Miljølaboratorium. Delprøver til isotopfraktionering blev udtaget og sendt til Neuchatel University. Delprøver til bestemmelse af specifikke nedbrydere *Dehalococcoides (Dhc)* og *Dhc* med gen for vinylchlorid reductase (*vcrA* og *bvcA*) blev udtaget på DTU og sendt til GEUS til Real-time polymerase chain reaction (RT-PCR) analyse.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39



Figur 5: Prøveudtagning i laboratoriet. Skitseeksempel på kerne med sandslire og herudfra bestemte prøvetagningssteder er illustreret nederst .

Metode for prøveudtagning er beskrevet i /4/, /5/ og /6/. Parametrene som blev målt på lerprøverne fremgår af Tabel 3 med angivelse af, hvilken analysemetode der blev benyttet.

Tabel 3: Parametre målt på lerprøver og benyttede analysemetoder

Parameter	Stoffer	Analysemetode
Chlorerede stoffer	<i>Chlorerede ethener:</i>	
	PCE, TCE, 1,1-DCE, 1,2cis-DCE, 1,2trans-DCE og VC	GC/MS
	<i>Chlorerede ethaner:</i>	
	1,1,1-TCA, 1,1-DCA og CA	GC/MS
Redox parametre	Nitrat, sulfat og chlorid	IC
	Methan, ethen og ethan	GC/FID
Fede syrer	Laktat, acetat, propionat og format	HPLC
Isotop fraktionering	^{12}C og ^{13}C	GC/MS*
Bakterier	<i>Dhc</i> sp. og generne <i>vcrA</i> og <i>bvcA</i>	RT-PCR

GC/MS: gas kromatograf med masse spectrometer, GC/MS*: Gas kromatograf med Thermo Finnigan DeltaPlus XP isotope ratio MS, IC: ion kromatograf, GC/FID: gas kromatograf med flamme ionisation detektor, HPLC: high pressure liquid chromatograf, RT-PCR: real time PCR.

3. Databehandling

3.1 Chlorede opløsningsmidler

Data for chlorerede ethener, ethen og ethan er omregnet til molære koncentrationer og mol-andel og dechloreringsgrad (DOD) er beregnet (se nedenstående boks).

Formler til beregning af molfraktion og DOD

Molkoncentrationer af alle stoffer fra moderstof til ethen og ethan skal kendes.

Herunder er først givet formel for beregning af DOD med TCE som moderstof. Dernæst er formel for beregning af molfraktionen af cis-DCE ved TCE som moderstof givet.

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

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

DOD er beregnet med TCE som udgangspunkt, hvor omsætning af alt TCE til DCE resulterer i en DOD på 33%, alt TCE omsat til VC resulterer i en DOD på 67%, og alt TCE komplet omsat til ethen/ethan resulterer i en DOD på 100%. For jordprøver er DOD baseret på den målte totalkoncentration i jord og ikke på porevandskoncentration, som ville kræve en omregning med brug af sorptionskoefficienter for de enkelte stoffer samt porøsitet og densitet for moræneleren. Ved sammenligning mellem jord og vandprøver, hvor flere af stofferne optræder samtidig, vil DOD baseret på jordprøver fremstå lavere end for vandprøverne, idet de højest chlorerede stoffer sorberes mest og sorption til moræneler kan være betydelig.

3.2 Isotoper

Isotopfraktionering kan benyttes til at dokumentere, at der er sket nedbrydning af et stof. Organisk stof indeholder to forskellige stabile kulstof isotoper, ^{12}C og ^{13}C , hvoraf ^{13}C kun udgør få procent. Ved nedbrydning brydes ^{12}C - ^{12}C bindinger hurtigere end ^{12}C - ^{13}C bindinger. Det medfører, at fraktionen af ^{13}C øges i moderstoffet, mens fraktionen i nedbrydningsproduktet, der initialt er lavt, og stiger for til sidst at ende på den fraktion som ^{13}C udgjorde i moderstoffet såfremt nedbrydningsproduktet ikke sideløbende nedbrydes videre. Notationen $\delta^{13}\text{C}$ bruges

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

for isotopfraktion. For chlorede ethener er $\delta^{13}\text{C}$ en negativ værdi. Ud fra andelen af ^{12}C og ^{13}C isotoperne kan isotopfraktionen, berigelsesfaktor og nedbrydning beregnes (se nedenstående boks).

Formler til beregning af isotopfraktion

Ved notationen, $\delta^{13}\text{C}$, for isotopfraktionen udtrykkes isotopfraktionen i forhold til en relativ standard:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R}{R_{st}} - 1 \right) \times 1000$$

$\delta^{13}\text{C}$ Isotop ratio i prøve (‰)
R $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$
R_{st} International standard (V-PDB)

Rayleigh's ligning kan benyttes til at beregne isotopfraktioneringen ved en given nedbrydning:

$$\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_0 + \varepsilon \cdot \ln \left(\frac{C}{C_0} \right)$$

$\delta^{13}\text{C}_0$ Initial isotop ratio af moderstof (‰)
 ε Berigelsesfaktor (i denne rapport er værdier opslået i /8/)
C Koncentration af moderstof
C₀ Initial koncentration af moderstof

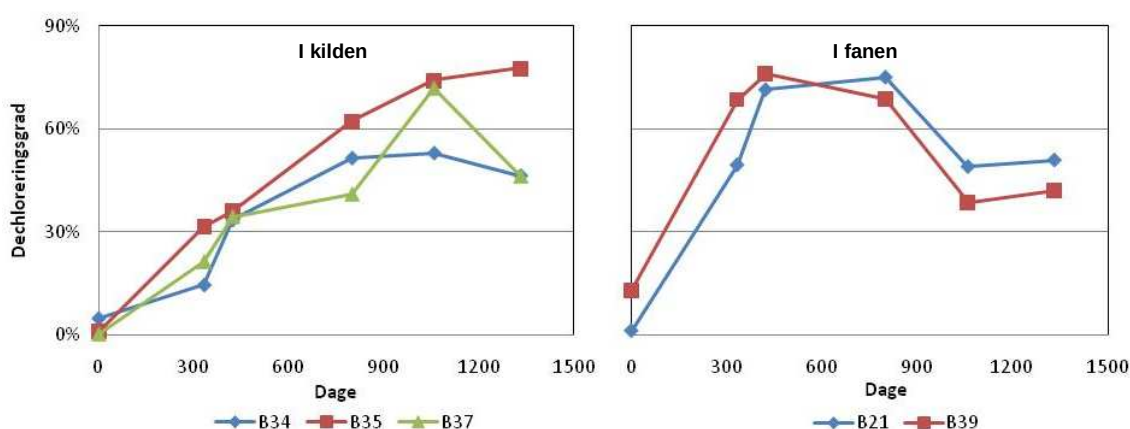
For yderligere information om brugen af isotopanalyser til forureningsundersøgelser henvises til /8/ og /13/.

4. Resultater

4.1 Grundvand

4.1.1 Chlorerede opløsningsmidler

Orbicon har monitoreret for TCE og nedbrydningsprodukter, fermenteringsprodukter og redoxparametre på vandprøver fra filtersatte borer (ikke injektionsfiltre) i behandlingsområdet fra før etableringen af fuldskala oprensningen. De samlede resultater af monitoreringen rapporteres af Orbicon. I figur 6 er monitoringsresultater repræsenteret ved DOD gengivet for udvalgte borer ved kerneprøvetagnings-områderne.



Figur 6: Monitoringsresultater repræsenteret ved DOD for behandlet område i kilden (venstre figur) og i fanen (højre figur). Dag nul svarer til tidspunktet for iværksættelse af SRD ved injektion af donor og kultur.

Monitoringsresultaterne baseret på vandprøverne indikerer, at der er sket betydelig nedbrydning af TCE både i kilden (venstre del af figur 7) og i fanen (højre del af figur 7). Både i kildeområdet og i fanen ligger DOD mellem 40% og 75%, svarende til at DCE dannet ved nedbrydning af TCE nedbrydes videre til VC og evt. ethen. I det behandlede kildeområde er DOD stagnerende og i den behandlede fane ses et tilbageslag (DOD aftaget). Dette tilbageslag kan skyldes, at donor er ved at være opbrugt i fanen.

Forureningsudbredelse i det primære magasin

Forureningsudbredelsen i det primære magasin er vurderet på baggrund af monitoringsdata fra dag 0 til 1330. Der har i denne periode været 6 monitoringsrunder udført af Orbicon, dog er alle borer ikke medtaget i hver runde. Dag 1330 blev der udtaget vandprøver i monitoringsboringerne af Orbicon og DTU. DTU udtog endvidere vandprøver fra borer der ikke indgår i monitoringsprogrammet (se borer i /6/). I det følgende er resultaterne fra Orbicons monitoringsrunder benyttet med undtagelse af dag 1330, hvor DTUs data er brugt.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

Det forventes, at TCE koncentrationen over tid vil falde pga. afværge, mens koncentrationerne af cis-DCE og VC vil stige for på sigt at falde igen.

TCE

Der blev dag 0 målt 4.200-200.000 µg/L TCE i det sekundære magasin i kildeområdet (boringerne B21, B34, B35, B37 og B39), og nedstrøms i det primære magasin blev der målt 340-2.700 µg/L TCE (i boringerne B15, B29 og B30). 3,5 år (dag 1330) efter at afværge blev igangsat, er koncentrationerne i kildeområdet faldet til 60-38.000 µg/L i det sekundære magasin, mens der i det primære magasin måles 4.000 µg/L (B104). Nedstrøms kildeområdet, i det primære magasin, er der målt op til 4200 µg/L, og forureningsfanen, der har krydset Vesterbrogade, er ikke afgrænset, idet 35 µg/L blev målt i B28 (figur 7).

Cis-DCE

I kildeområdet, dag 1330, blev der i det sekundære magasin målt cis-DCE koncentrationer i intervallet 1.710-220.000 µg/L (figur 8), mens der i det primære magasin under kildeområdet blev målt 26.000 µg/L (B104). I de øvrige boringer i det primære magasin blev der målt 32-14.000 µg/L. Cis-DCE fanen breder sig opstrøms i nordøstlig retning (975 µg/L målt i B202), men i begrænset grad i nordvestlig retning (32 µg/L målt i B17). Cis-DCE forureningen er ikke afgrænset, idet boringerne syd for Vesterbrogade (B28 og B31) indeholdt op til 170 µg/L. Dag 0 blev der også målt cis-DCE i B31 (24 µg/L) samt i de mere kildenære boringer i B15, B29 og B30 (57-440 µg/L), hvilket skyldes, at cis-DCE fanen eksisterede inden afværge blev igangsat.

VC

Det dannede VC havde generelt et koncentrationsmaksima omkring dag 800-1060, hvorefter koncentrationerne igen er faldende. Dag 1330 var der i kildeområdet i det sekundære magasin i 980-30.000 µg/L (figur 8), mens der i det primære magasin blev målt 19.800 µg/L (i B104). Forureningen har ikke spredt sig opstrøms (nordøstlig retning) som cis-DCE (figur 8). Der er målt 34-66 µg/L VC i B206 og B207 placeret vest for fanen og syd for kildeområdet (figur 8). Dette kan indikere, at der eksisterer en anden kilde til VC påvirkning af det primære magasin. Fanen er ikke afgrænset i sydlig retning, idet der blev målt 34 µg/L i B28. Det vurderes, at det høje indhold af cis-DCE og VC i B28 skyldes naturlig forekommende nedbrydning i det primære magasin, og ikke en påvirkning fra afværgeindsatsen. I den vestligste (B31) af de tre boringer placeret syd for Vesterbrogade blev der dag 0 målt 1 µg/L VC, hvilket indikerer, at der kan være yderligere kilder i området. Ved sidste måling, dag 1060 blev VC dog ikke detekteret.

Påvirkning fra afværgeforanstaltninger

Afværge har forårsaget faldende TCE koncentrationer i kildeområdet (sekundære magasin), og forhøjet koncentration af cis-DCE og VC som følge af TCE nedbrydning. Påvirkningen af det primære magasin (fanen) er svært at vurdere, da der til dag nul kun var monitoreret fire boringer, men det tyder på, at der i fanen er svagt forhøjede TCE koncentrationer. Forureningen af primære magasin med cis-DCE og VC er betydelig forøget i den mere kildenære fane, mens der nedstrøms (B30 og B31) ikke er sket betydelige ændringer i koncentrationerne. Resultaterne

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

indikerer således, at det kun er de første ca. 20 m nedstrøms kildeområdet, der er tydeligt påvirket 3,5 år efter etablering af afværg.



Figur 7: TCE koncentrationer før afværg (dag 0) og af TCE, cis-DCE samt VC 3,5 år efter afværg (dag 1330).

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39**4.1.2 Isotoper**

Grundvandsprøver udtaget i Januar 2011 fra borerne B21, B34, B35, B37, B39 og B45 (5 i det sekundære grundvand og 1 i overgangen til det primære magasin) er analyseret for stabile carbon-isotoper ved University of Neuchatel. Resultaterne fremgår af tabel 4.

Tabel 4: Isotopfraktionering for TCE og cis-DCE i vandprøver.

	Boring	DOD (%)	$\delta^{13}\text{C}$ TCE (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ cis-DCE (‰)
Kildeområde	B34	61	id	-14,6
	B35	90	id	1,0
	B37	70	id	-16,7
Under kilde (overgang til primære mag.)	B45	57	-17,3	-19,9
Fane	B21	31	-14,7	-22,7
	B39	55	-15,1	-17,4

id: ikke detekteret, dvs. ^{13}C TCE lavere end detektionsgrænsen.

Sammenholdt med den oprindelige isotopfraktion for TCE ($\delta^{13}\text{C}_0$ på -24‰) ses ^{13}C berigelse for TCE og cis-DCE i både kildeområde og fane, hvilket dokumenterer nedbrydning af begge stoffer. Højeste og laveste berigelse for cis-DCE stemmer overens med henholdsvis den højeste og laveste DOD. I B35 er der tale om en høj berigelse, som afspejler betydelig nedbrydning af cis-DCE til VC, ethen og ethan i grundvandet. Desværre var det ikke muligt at bestemme $\delta^{13}\text{C}$ for VC i vandprøverne, som følge af forskellige koncentrationsniveau for stofferne. Den laveste berigelse er observeret i prøven fra B21, hvilket stemmer overens med et tilbageslag af ikke-nedbrudt cis-DCE.

4.1.3 Mikrobiologi

Grundvandsprøverne fra Januar 2011, blev også analyseret for specifikke nedbrydere af arten *Dhc*, som er de eneste bakterier, der kan nedbryde chlorede ethener helt til ethen/ethan. Disse analyser blev lavet af BioClear og GEUS (Rapid Water, standard test kit). Derudover blev der analyseret for vinylchloridreduktase generne *vcrA* og *bvcA*, som *Dhc* bakterien skal være bærer af for at kunne dechlorere vinylchlorid. Når *Dhc* er aktive dannes der mRNA. Aktiviteten af *Dhc* kan derfor undersøges ved at analysere for mRNA i prøverne. Disse analyser blev udført af GEUS (Griffits metode videreudviklet af /16/).

Der var god overensstemmelse mellem resultaterne fra Bioclear og GEUS i kildeområdet (Tabel). I fanen fandt GEUS et lavere antal end Bioclear. Antallet fundet af GEUS var desuden lavere end fundet i fanen efter opstarten af SRD. Eftersom antallet var så lavt i fanen (overstreget i tabel 5a) var det ikke muligt at detektere mRNA i prøverne hos GEUS, hvorfor aktiviteten af bakterierne heller ikke kunne vurderes. Der blev derfor udtaget nye vandprøver i januar 2011, som blev analyseret af GEUS ved to metoder: Griffiths og Rapid Water. Der er nogenlunde overensstemmelse mellem antallet fundet ved de to forskellige metoder i 2011. Antallet af *Dhc* i prøverne fra Januar 2011 er højere end fundet ved analyserne af vandprøverne fra 2010 analyseret af både Bioclear og GEUS. Antallet af *Dhc* er højere i kildeområdet end i fanen. Der er ingen forklaring på, om dette skyldes metoden eller tidlig variation på antallet af *Dhc* på lokaliteten.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39Tabel 5a: Antallet af *Dehlococcoides* (Dhc) i grundvandet, marts 2010 og januar 2011, bestemt af henholdsvis Bioclear og GEUS.

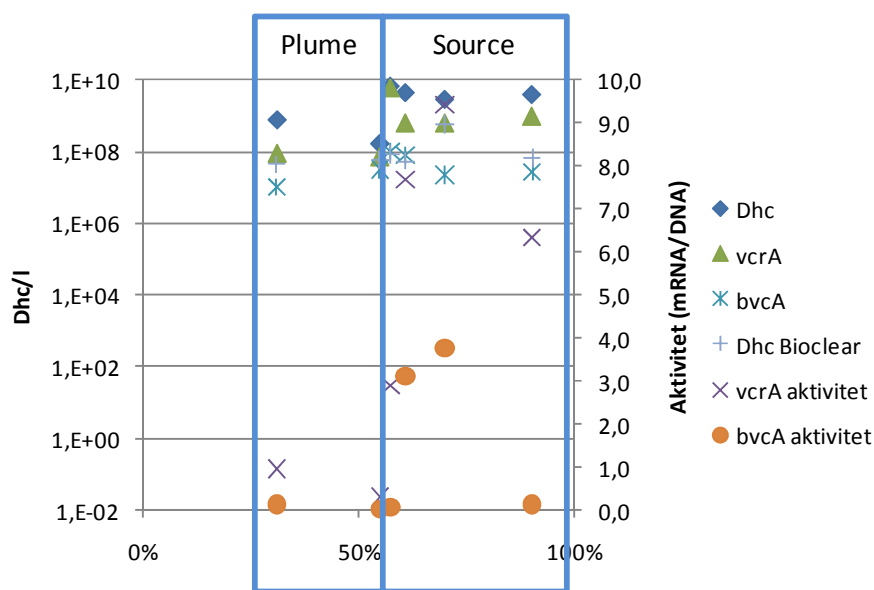
	Bioclear, 2010	GEUS, 2010	GEUS, 2011	GEUS, 2011
Boring	Dhc/L	Dhc/L	Dhc/l	Dhc/L
Analyse metode		Griffits	Griffits	Rapid Water
Behandlet kilde (sek. mag.)				
B34	5,3E+07	5,3E+07	2,4E+09	4,6E+09
B37	5,7E+08	4,3E+07	5,7E+09	4,0E+09
B35	6,6E+07	3,0E+07	6,4E+08	3,0E+09
Under kilde (overgang til primære mag.)				
B45	8,5E+07	1,3E+08	1,7E+10	7,0E+09
Behandlet fane (sek. mag.)				
B21	4,4E+07	1,8E+05	2,0E+08	7,9E+08
B39	5,9E+07	1,3E+05	3,1E+08	1,7E+08

Grundvandsprøvernes indhold af *vcrA* og *bvcA* i januar 2011 ses af Tabel 5b og Figur 8. Der er fundet *vcrA* og *bvcA* gener i alle analyserede vandprøver. Det ses, at *vcrA* genet er mere dominerende end *bvcA* genet. Betragtes aktiviteten som forholdet mellem mRNA og DNA for *vcrA* og *bvcA* findes aktive *Dhc* i både kildeområdet og fanen (Tabel 5b og Figur 8). Aktiviteten er højere i kildeområdet end i fanen, hvilket er i overensstemmelse med at den højeste DOD er fundet i grundvandet fra kildeområdet. Tilsvarende er koncentrationen af donor i grundvand og kerner i kildeområdet fundet højere i kildeområdet end i fanen (/3/ og Figur 13).

Tabel 5b: DOD, *vcrA* og *bvcA* i grundvandsprøver udtaget i januar 2011 og analyseret af GEUS.

		<i>vcrA</i>			<i>bvcA</i>		
DOD (TCE)		DNA/L	mRNA/L	mRNA/DNA	DNA/L	mRNA/L	mRNA/DNA
Analyse metode		Griffits	Griffits	Griffits	Griffits	Griffits	Griffits
Behandlet kilde (sek. mag.)							
B34	61%	6,1E+08	4,7E+09	7,7	7,8E+07	1,4E+06	3,1
B35	90%	9,5E+08	6,0E+09	6,3	2,7E+07	2,4E+08	0,1
B37	70%	6,1E+08	5,7E+09	9,4	2,2E+07	3,6E+06	3,8
Under kilde (overgang til det primære magasin)							
B45	57%	5,9E+09	1,7E+10	2,9	9,8E+07	6,4E+06	0,1
Behandlet fane (sek. mag.)							
B21	31%	8,6E+07	8,2E+07	1,0	1,1E+07	8,4E+07	0,1
B39	55%	6,8E+07	2,1E+07	0,3	3,1E+07	9,2E+05	0,0

DNA: Deoxyribonucleic acid, mRNA: Messenger Ribonucleic acid, mRNA/DNA: aktiviteten.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricsen på Gl. Kongevej 39

Figur 8: Antallet af *Dehalococcoides* (*Dhc/I*) og aktiviteten af *vcrA* og *bvcA* plottet mod den beregnede DOD i den givne dybde. I figuren er det markeret hvilke prøver der kommer fra kilden og fanen.

I fanen ses et tilbageslag af TCE og cis-DCE og dermed aftagende DOD, hvilket formentlig er relateret til donorbegrænsning. Antallet af *Dhc* er fortsat højt i faneområdet og der er konstateret mikrobiel aktivitet. Aktiviteten er lavere i fanen end i kilden. Aktiviteten forventes at være mere sensitiv overfor ændringerne i forholdene, som donorbegrænsning, end antallet af specifikke nedbrydere. Den lavere aktivitet i fanen formodes derfor at være udtryk for aftagende aktivitet. Aftagende aktivitet for specifikke nedbrydere og $\delta^{13}\text{C}$ for cis-DCE nær $\delta^{13}\text{C}_0$ for TCE er i god overensstemmelse med tilbageslag af ikke-nedbrudt cis-DCE i fanen.

4.2 Intakte kerneprøver

Data, der præsenteres i dette afsnit, kan findes i følgende rapporter: /4/, /5/ og /6/. I rapporterne er der ikke korrigeret for variation i kernelængderne efter udpresning og derudover er der fundet fejl ved databehandlingen. Dette er rettet ved præsentationen i dette notat.

Isotopsammensætningen i sedimentprøverne var ikke analyseret, da rapporterne blev lavet. Isotopdata kan findes i Bilag F, og præsenteres desuden i det følgende. Det har ikke været muligt at måle isotopfraktionerne for alle stoffer i alle prøver. Dette kan skyldes at prøven har været for lille og stofmængden derfor for lav, eller at de chlorerede opløsningsmidler er mistet ved prøvehåndteringen/opbevaringen.

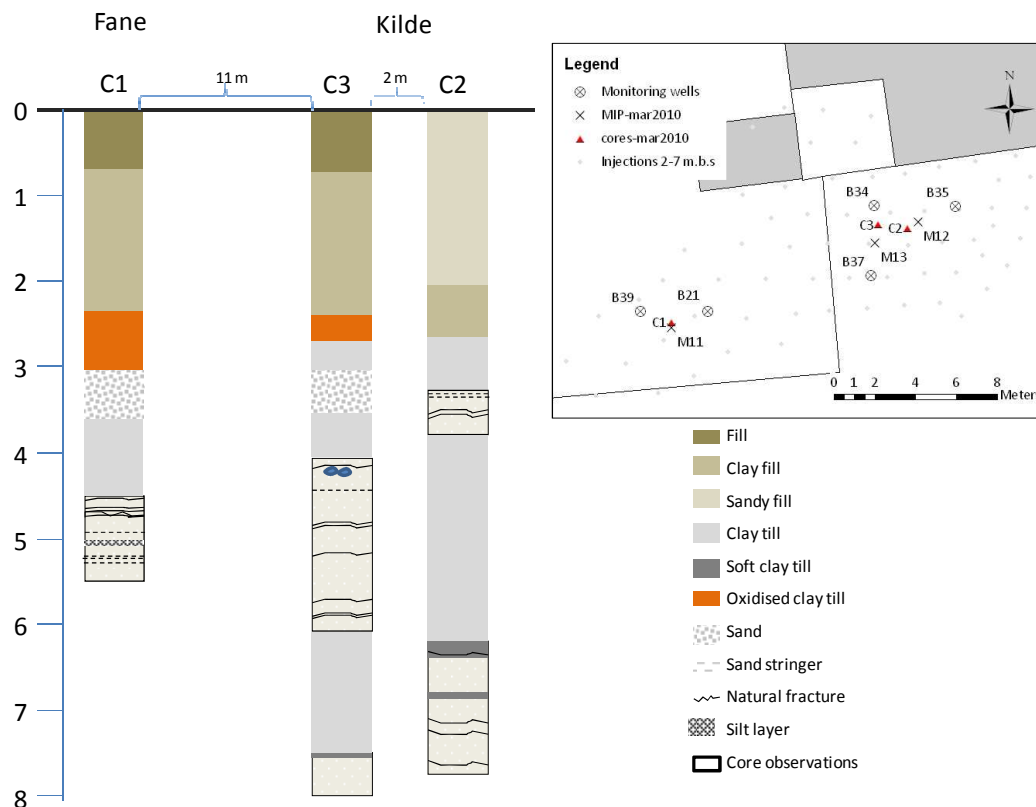
4.2.1 Geologi

Den geologiske sammensætning i C1, C2 og C3 er vurderet ud fra boringsobservationer og beskrivelse af intakte kerner (Figur 9). Indtil ca. 2,2 m.u.t. findes et fyldlag, der er underlejret af moræneler. Redoxgrænsen varierer i borerne fra ca. 2,5 m.u.t. i kildeområdet til 3 m.u.t. i

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

fanen. Fra ca. 3-3,5 m.u.t. blev der i C1 og C3 fundet et sandlag. I samme dybde blev der i C2 fundet sandslirer. I kildeområdet blev moræneleren meget fast, tør og stenholdig fra omkring 4 m.u.t.

I de intakte kerner blev der identificeret både sandslirer og sprækker (Figur 9). I kildeområdet, hvor leren var mere tør og fast, blev der overvejende fundet sprækker. I fanen blev fundet flere sandslirer.



Figur 9: Den geologiske sammensætning i C1, C2 og C3 baseret på boringsobservationer og kernebeskrivelser.

4.2.2 Sammenligning af data

Til udvælgelsen af dybder til kerneprøvetagningen blev der udført MIP sonderinger kombineret med GC felt målinger (beskrevet i afsnit 2. *Felt- og laboratoriarbejde*). I Figur 10, Figur 11 og Figur 12 er resultaterne fra ECD detektoren (følsom overfor chlorerede forbindelser) og felt GC'en vist sammen med de målte koncentrationer af chlorerede opløsningsmidler i kernerne fra henholdsvis C1, C2 og C3. De målte koncentrationer er omregnet til porevandskoncentrationer (se beregning i Bilag D), hvorved det er muligt at sammenligne koncentrationerne med koncentrationer målt i nærliggende grundvandsboringer (C2: B37, 2,8 m fra kerneprøveudtagningen; C3: B34, 1 m fra kerneprøveudtagningen). I det følgende vil

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

tendenserne i målingerne bliver diskuteret i forhold til hinanden for at undersøge om der er god overensstemmelse mellem resultaterne. I afsnittene 4.2.3 *Kildeområde* og 4.2.4 *Fane* er det forsøgt at opnå en forståelse af, hvilke processer der finder sted i de udtagne kerner.

MIP og felt GC

Resultaterne fra MIP sonderingerne og felt GC målingerne viser, at man ved kombination af metoderne både kan identificere dybder, hvor TCE og cis-DCE er tilstede. Ved MIP alene er det hovedsageligt dybder, hvor der findes TCE, der identificeres. Dette ses ved, at der er fundet høje udslag på ECD detectoren, hvor TCE i felt GC målingerne tilsvarende er høj (f.eks. Figur 10, 4-6 m.u.t.). I de fleste dybder, hvor cis-DCE er tilstede i højere koncentrationer end TCE i felt GC målingerne, er udslaget på ECD detectoren lavt (f.eks. Figur 11, 4,5-5,5 m.u.t.). Dette er i god overensstemmelse med at ECD detectoren er mest følsom overfor højere chlorerede forbindelser som TCE og PCE. ECD udslaget er højst i de to MIP sonderinger lavet i kildeområdet (M2 og M3). Tilsvarende er de relative koncentrationer målt på felt GC'en i kildeområdet (C2 og C3) højere end i fanen.

Betragtes den beregnede DOD, ud fra de relative målinger fra felt GC og de beregnede DOD'er ud fra målte koncentrationer i kernerne, findes disse at følges nogenlunde i både C1, C2 og C3, specielt da MIP sonderinger og kerneboringer er lokaliseret med ca 0,5 m afstand og således kan afspejle lokal variation (se sammenligning i figur 9b nedenfor). Diskretiseringen ved kerneprøvetagningen er væsentligt større end ved felt GC målingerne, hvorfor der nogen steder ses flere og mere markante udsving (Figur 10, 6,2-7,6 m.u.t.). Bemærk endvidere at beregning af DOD for felt-GC målinger er baseret på koncentrationer i gasfase, mens de for kerneprøver er baseret på totalkoncentration i jord. Da fasefordelingen af stofferne (K_H , K_d) er forskellig, vil de beregnede DOD være højere for gasprøver end for jordprøver, når flere stoffer er tilstede samtidig, da de mindre halogenerede stoffer i større grad vil fordele sig til gasfasen.

Kerne- og grundvandskoncentrationer

Der er generelt god overensstemmelse mellem de beregnede porevands-koncentrationer i kerneprøverne og grundvandskoncentrationerne i vandprøverne. I boringen B34, 1 m fra C3, er der i grundvandet fundet høje koncentrationer af cis-DCE og VC. Betragtes dette i forhold til sammensætningen fundet i kerneprøverne i samme dybder, hvor der er fundet sprækker, er der god overensstemmelse i cis-DCE koncentrationen (ca. 6 m.u.t.). Den høje koncentration af VC er dog ikke genfundet i kernerne, hvorfor det må være transporteret med grundvandet eller dannet i sprækker/slirer. Koncentrationerne målt i grundvandet ses derved ovevejende at repræsentere sammensætningen i høj permeable sedimenter som sandslirer samt frakturer, der er i kontakt med filteret. DOD'en i grundvandsprøverne er endvidere højere, end der er beregnet ud fra kerneprøverne, hvilket indikerer at den primære anaerobe dechlorering foregår i disse indslag. Dette er tilsvarende fundet på Sortebrovej lokaliteten på Fyn /9/.

I Figur 13 er klorid, nitrat, sulfat og fermenteringsprodukter målt i intakte kerneprøver og grundvandsprøver sammenlignet. Koncentrationerne målt i kerneprøverne og grundvandet ligger i ca samme niveau. Betragtes koncentrationerne af chlorerede opløsningsmidler ($\mu\text{mol/l}$)

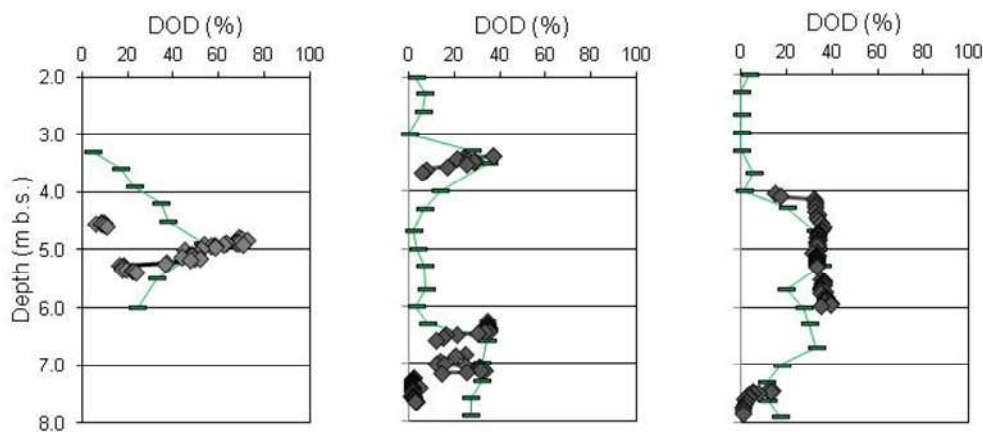
Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

i forhold til den målte koncentration af Cl (mmol/l) forventes det ud fra størrelses forskellen ikke at nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler kan observeres i Cl koncentrationen (ved anaerob dechlorering af 1 mol TCE til cis-DCE dannes der 1 mol Cl).

Overordnede indtryk

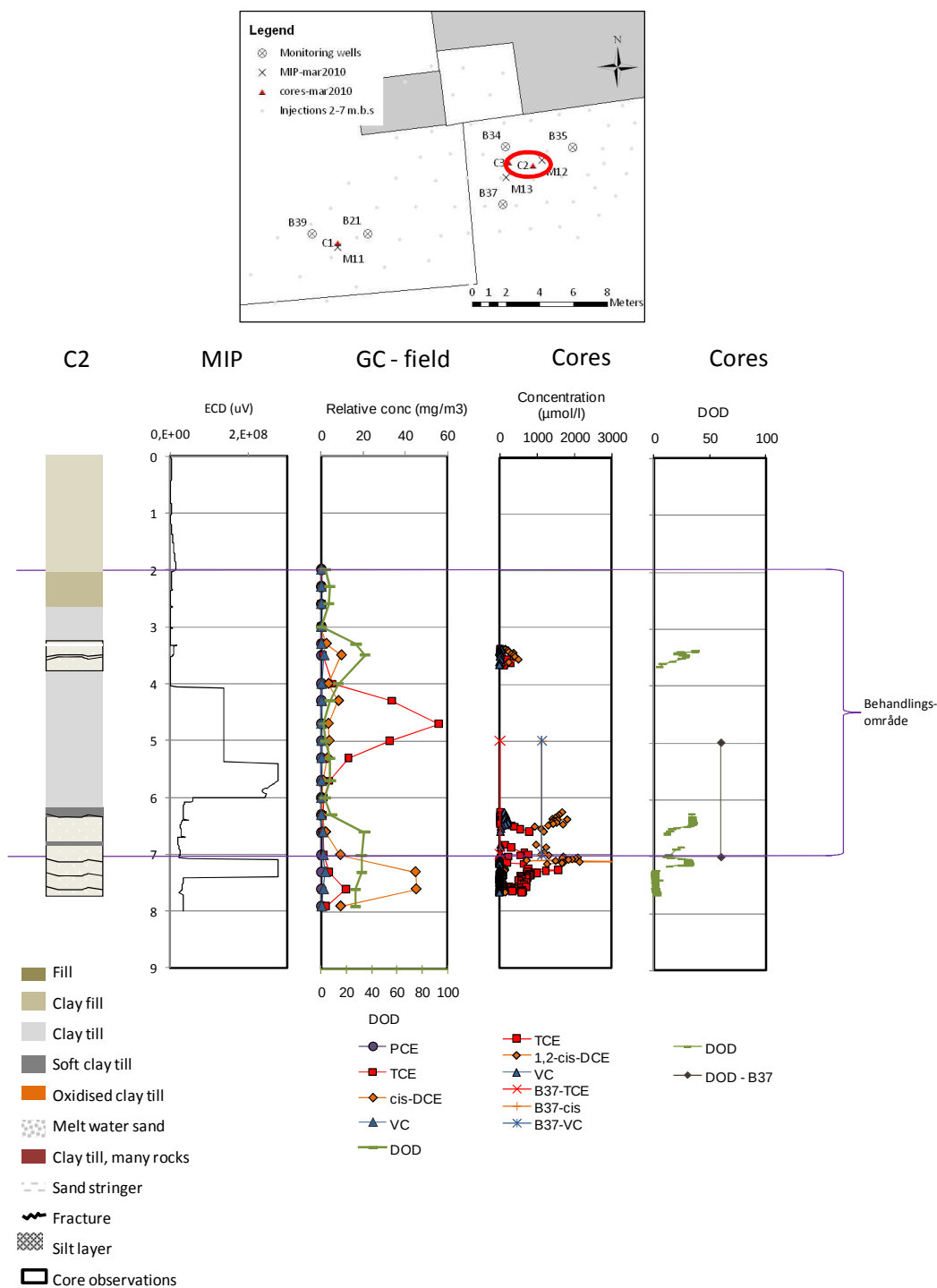
I det behandlede kildeområde viser MIP og felt-GC, at der er zoner 4-6 m u.t. i C2 samt 3,5-4,5 m u.t. og >6 m u.t. i C3, hvor TCE fortsat dominerer. Der er imidlertid også betydelige zoner 6,5-7 m u.t. i C2 og 4,5-7 m u.t. i C3, hvor cis-DCE nu dominerer (DOD omkring 33%). Kerneprøverne fra C3 viser endvidere, at der omkring 4,5 m u.t. og i et interval 5,5-6 m u.t. sker en vis videre omsætning til VC. Under behandlingsintervallet (>7 m.u.t.) optræder høje koncentrationer af TCE og cis-DCE i MIP og GC felt målingerne. I kerneprøverne er der primært truffet TCE.

I den behandlede fane viser MIP, at der (lokalt) optræder TCE i en zone over behandlingsintervallet. Det ses endvidere, at det i et mindre interval øverst i behandlingsintervallet fortsat er TCE, som dominerer. I hovedparten af behandlingsintervallet og et stykke derunder observeres ved MIP og felt-GC nedbrydning til cis-DCE og VC, med DOD i intervallet 33% til 60%.



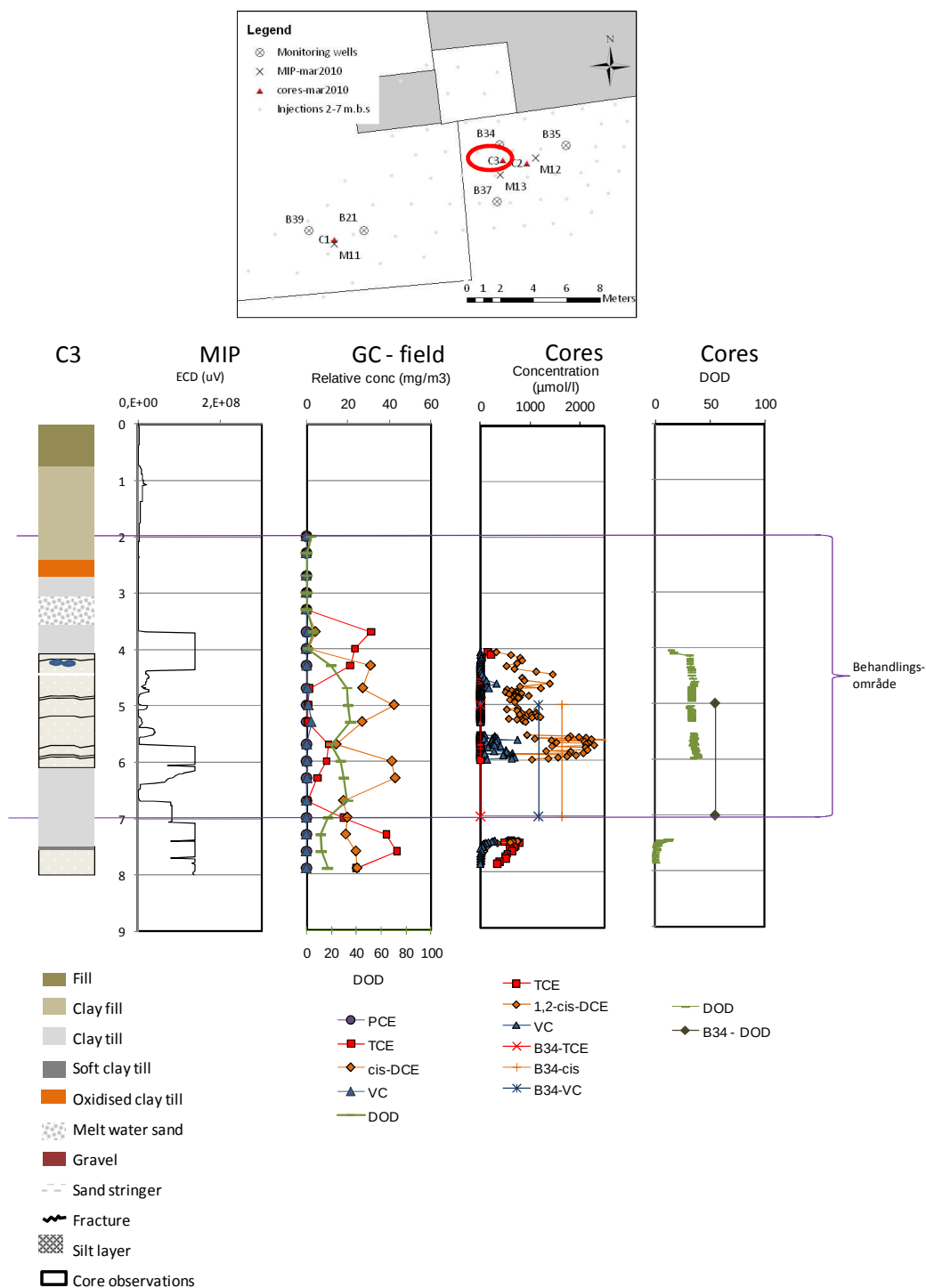
Figur 9b: Sammenligning af DOD beregnet fra MIP GC data og fra kerneprøve data for C1, C2 og C3 (fra venstre mod højre).

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39



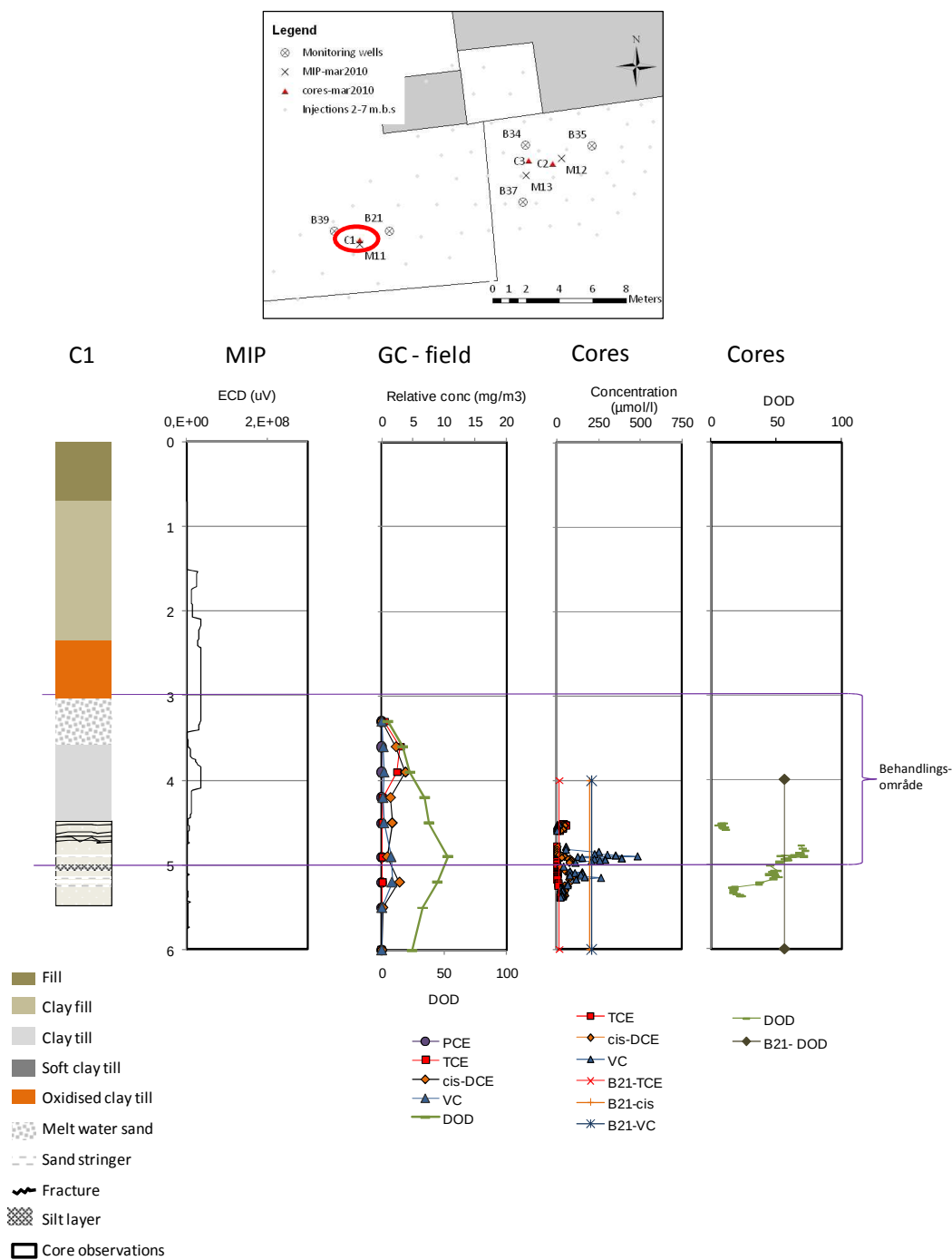
Figur 10: Den geologiske beskrivelse af C2 (kildeområdet) baseret på borningsobservationer og kernebeskrivelser. Endvidere ses resultatet af ECD ved MIP, den relative koncentration af chlorerede ethener målt på felt GC under MIP, koncentrationen af chlorerede ethener målt i kerneprøverne og i grundvand fra nærliggende boring, samt den beregnede DOD beregnet ud fra målte koncentrationer i kerneprøverne og grundvandet.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39



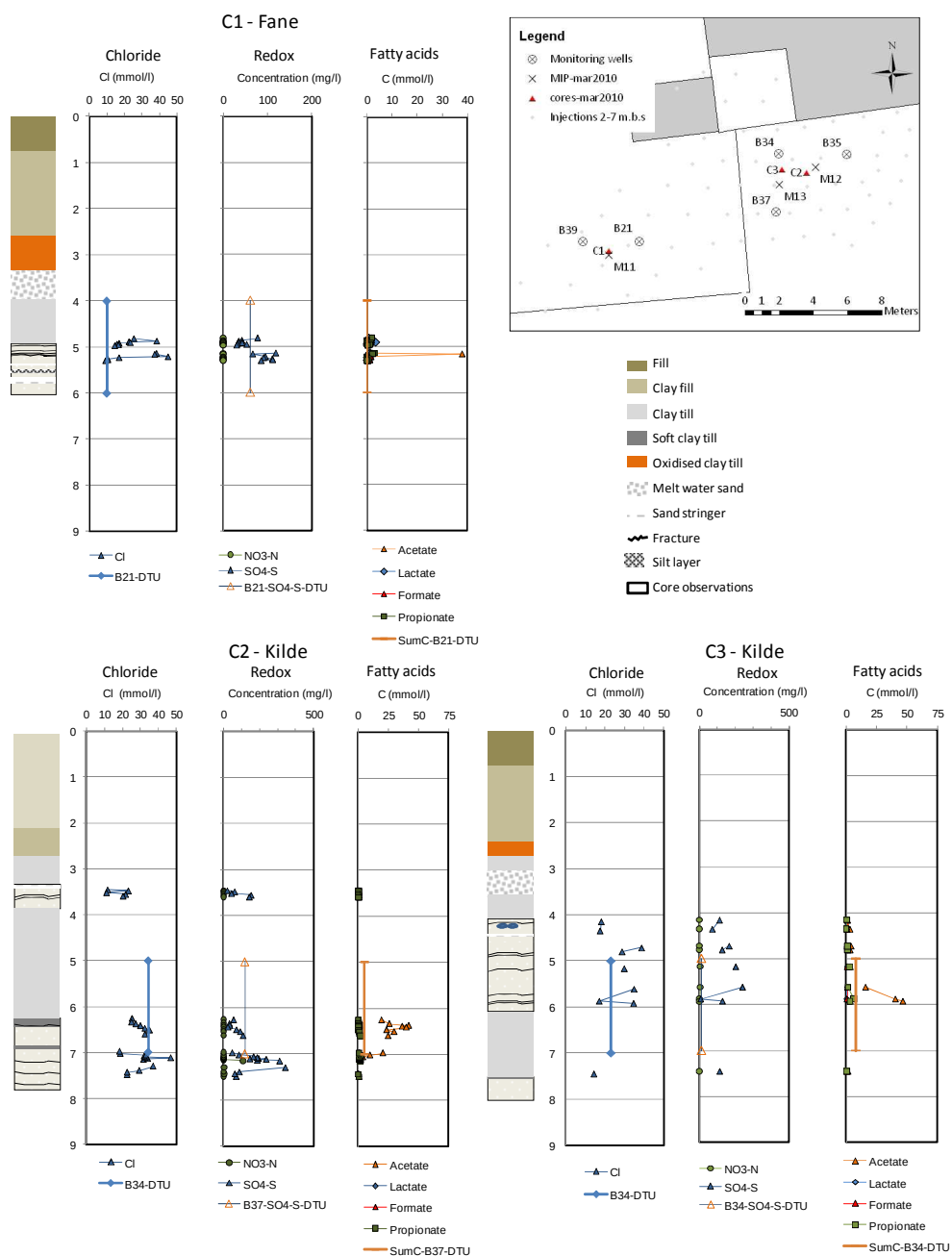
Figur 11: Den geologiske beskrivelse af C3 (kildeområdet) baseret på borningsobservationer og kernebeskrivelser. Endvidere ses resultatet af ECD ved MIP, den relative koncentration af chlorerede ethener målt på felt GC under MIP, koncentrationen af chlorerede ethener målt i kerneprøverne og i grundvand fra nærliggende boring, samt den beregnede DOD beregnet ud fra målte koncentrationer i kerneprøverne og grundvandet.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39



Figur 12: Den geologiske beskrivelse af C1 (fanen) baseret på borningsobservationer og kernebeskrivelser. Endvidere ses resultatet af ECD ved MIP, den relative koncentration af chlorerede ethener målt på felt GC under MIP, koncentrationen af chlorerede ethener målt i kerneprøverne og i grundvand fra nærliggende boring, samt den beregnede DOD beregnet ud fra målte koncentrationer i kerneprøverne og grundvandet.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatrixen på Gl. Kongevej 39



Figur 13: Cl, NO₃-N, SO₄²⁻-S og C målt i intakte kerneprøver (varierende koncentration) og nærtliggende grundvandsboring (der er ikke fundet nitrat i grundvandet, så det er derfor ikke vist) (koncentrationen er illustreret over filterdybden) i fane (C1 og boring B21) og kildeområdet (C2, boring B37, C3 og boring B34). DTU efter boringsnavnet beskriver, at analysen er foretaget i DTU Miljølaboratorium.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

4.2.3 Kildeområde

Der er udtaget 10 kerner i kildeområdet; 5 fra C2 og 5 fra C3 (placering og dybder kan ses i henholdsvis Figur 3 og Tabel 2). I kildeområdet er der injiceret donor (melasse) og mikroorganismer ved direkte injektion med GeoProbe fra 2 til 7 m.u.t. for hver 25 cm. I kildeområdet blev der injiceret 34 l per boremeter. I det følgende betragtes sammensætningen af chlorerede opløsningsmidler med henblik på at undersøge om der sker dechlorering i lermatricen. Efterfølgende betragtes tilstedeværelsen af fermenteringsprodukter fra donor og udviklingen i redoxforholdene.

Chlorerede ethener

I de intakte kerneprøver er cis-DCE overvejende fundet dominerende i både C2 og C3 indtil 7 m.u.t. (figur 14 og 15). I C2 varierer DOD (fra 10-33%, dvs der findes områder hvor TCE dominerer) indtil 7 m.u.t., hvor den i C3 ligger på 33% i hele profilet indtil 6 m.u.t. To steder er nedbrydningen af TCE dokumenteret ved en stærkt beriget isotop fraktionering for TCE. Dybere end 7 m.u.t. er TCE fundet dominerende i begge profiler. Eftersom 7 m.u.t. er det dybeste interval for injektion af donor og bakterier, viser sammensætningen, at der i intervallet med injektion er sket en større omsætning af chlorerede ethener, end hvor der ikke er injiceret. Resultaterne er uddybet i detaljer herunder.

C2

I kernen udtaget fra 3,3-3,8 m.u.t. i C2 blev der fundet en sandslire i 3,32 m.u.t. (Figur 14). DOD i sandsliren er ca. 40%. DOD falder med afstanden fra sandsliren og ender på 5% i 3,75 m.u.t. I 3,61 og 3,62 m.u.t. er der fundet to sprækker. Eftersom der ikke blev fundet sandkorn i sprækkerne, som det forventes i naturlige sprækker, og der ikke ses nogen sammenhæng mellem fordelingen af chlorerede opløsningsmidler, forventes det, at sprækkerne er dannet ved udpresningen af kernen.

I kernen fra 6,2 til 6,7 m.u.t. bestod de øverste 15 cm af et blødt morænelerslag (Figur 14). Der blev fundet én sprække i det bløde moræneler og én lige efter. DOD er ca. 40% i det bløde morænelerslag og indtil 5 cm efter sprækken. Herefter falder DOD til ca 10% i enden af kernen.

I kernen fra 6,7 til 7,2 m.u.t. er der fra 6,7 til 6,93 m.u.t. fundet endnu et blødt morænelerslag og i 7,11 m.u.t. en sprække (Figur 14). Igen er DOD højst (ca. 40%) i og omkring disse enheder. Længere inde i lermatricen er DOD ca 10%.

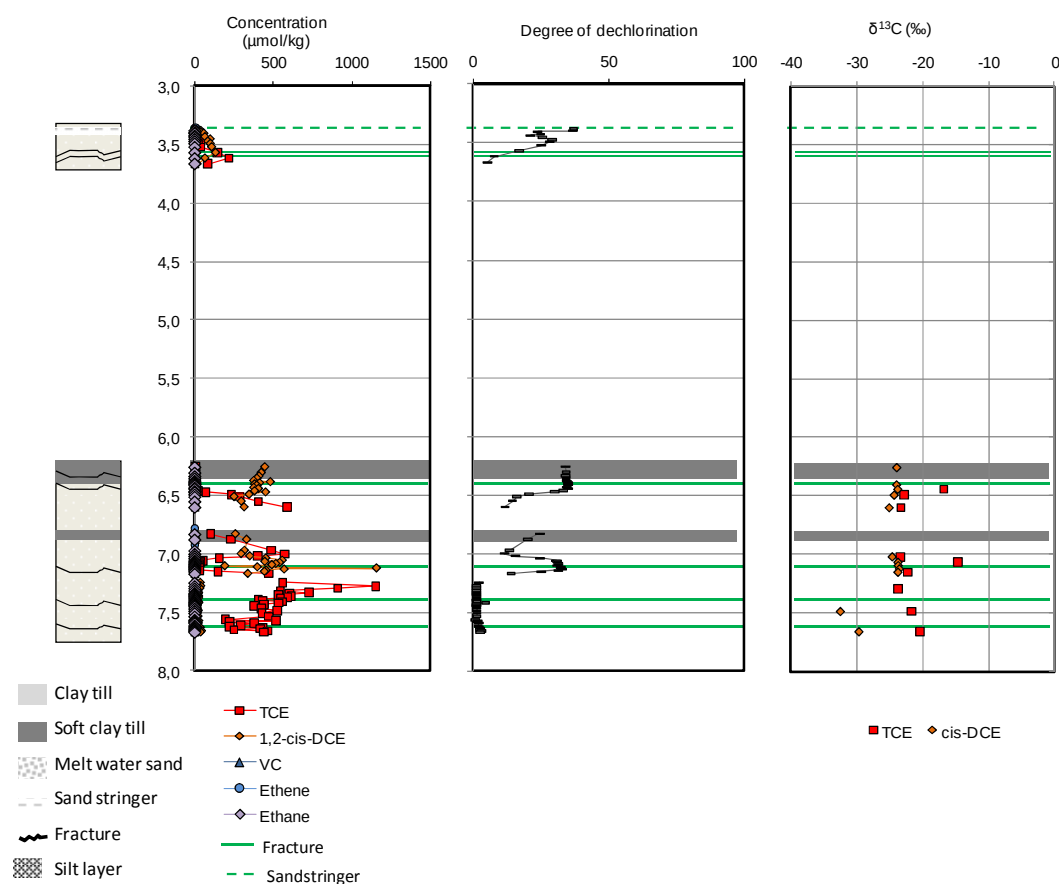
I den dybeste kerne fra 7,2 til 7,7 m.u.t. blev der fundet to sprækker. Ud fra DOD forventes der dog ingen omsætning at finde sted i denne kerne. Det bør bemærkes, at dette er dybere end, der er injiceret donor (der er heller ikke fundet donor, Figur 17) og bakterier, hvilket kan forklare, hvorfor der ikke sker nogen dechlorering.

Baseret på det vægtede gennemsnit for $\delta^{13}\text{C}$, for de prøver, hvor isotopfraktionering er bestemt for alle chlorerede ethener, der optræder i væsentlig koncentration, og på laveste $\delta^{13}\text{C}$ for TCE vurderes $\delta^{13}\text{C}_0$ (initielle værdi) for TCE at være ca. -24‰ (Figur 14). Den højeste berigelse i (mindst negative værdi) $\delta^{13}\text{C}$ for TCE (-15‰) er målt ved sprækkerne i 6,41 og 7,39

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

m.u.t. Dette stemmer overens med dybderne, hvor den højeste DOD er fundet. Berigelsen i $\delta^{13}\text{C}$ dokumenterer, at TCE er nedbrudt. Nederst i leren er $\delta^{13}\text{C}$ for cis-DCE lavere end -24, hvilket svarer til, at der er begyndende dannelse af cis-DCE fra nedbrydning af TCE.

I en del af det behandlede kildeområde observeres ens $\delta^{13}\text{C}$ for cis-DCE og TCE svarende til $\delta^{13}\text{C}_0$ for TCE. Det svarer til, at (omtrent) alt TCE skulle være omsat til cis-DCE uden at TCE er nedbrudt, hvilket naturligvis ikke er muligt, hvis en fase betragtes isoleret. Dette er yderligere diskuteret i afsnit 4.2.6 *Stabile isotoper*.



Figur 14: Den geologiske beskrivelse af kernerne udtaget i C2 sammen med koncentrationen af chlorerede ethener, beregnede DOD og isotop fraktioneringerne ($\delta^{13}\text{C}$) for TCE og cis-DCE.

C3

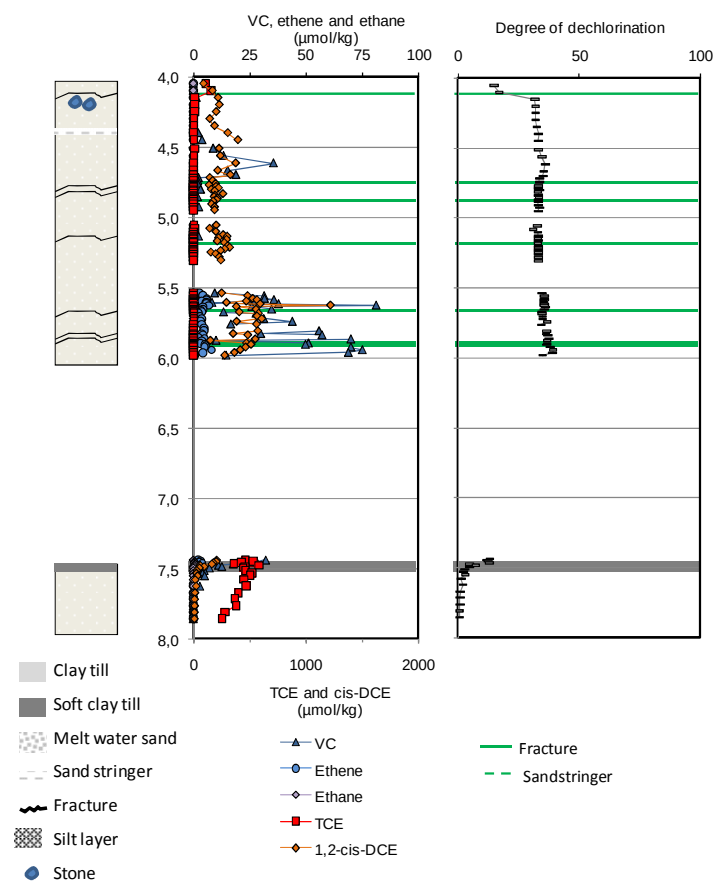
I C3 er cis-DCE dominerende i kernerne fra 4 til 6 m.u.t. (Figur 15 og 16). Koncentrationen er fra 4-5,5 m.u.t. ca. 250 $\mu\text{mol/kg}$. Fra 5,5-6 m.u.t. er koncentrationen ca. 500 $\mu\text{mol/kg}$. Der er fundet VC fra 4,5-4,7 m.u.t., hvor det stiger op til 40 $\mu\text{mol/kg}$, hvorefter det falder igen til 0 i 4,73 m.u.t., hvor der er fundet en sprække.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

Fra 5,5-6 m.u.t. hvor der er fundet højere koncentrationer af cis-DCE, er der fundet både VC (op til 75 $\mu\text{mol/kg}$) og ethen (5 $\mu\text{mol/kg}$) (Figur 16). Eftersom der generelt ikke er fundet ethen i alle prøver fra lokaliteten forventes dens tilstedeværelse ikke at skyldes, at det er et biprodukt i den oprindelige blanding af chlorerede opløsningsmidler. Dens tilstedeværelse tyder på, at der sker fuldstændig omsætning af chlorerede ethener. I sprækken i 5,63 m.u.t. er koncentrationen af især cis-DCE men også TCE, VC og ethen højere end i resten af kernen. DOD viser dog at forholdet mellem stofferne er tilsvarende inde i kernen, hvorfor der ikke forventes at være større omsætning i selve sprækken. Der ses umiddelbart ingen sammenhæng mellem tilstedeværelsen af sprækker og koncentrationsændringerne ved sprækkerne i 5,85 og 5,88 m.u.t. Dette kan skyldes, at sprækkerne er opstået ved udpresningen af kernen, og derfor ikke er naturlige.

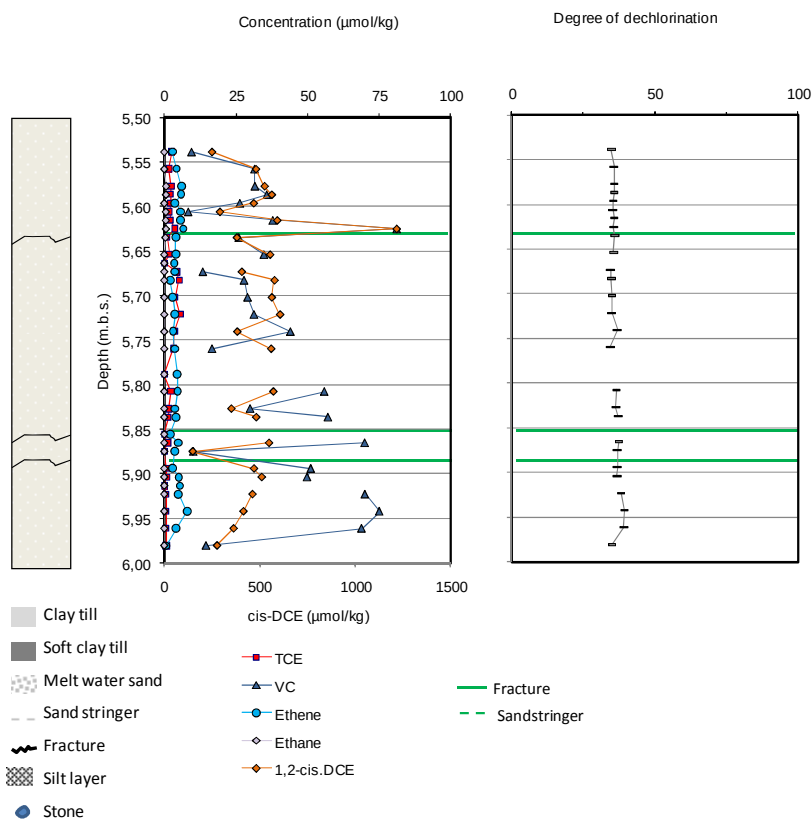
I den dybeste kerne fra 7,5 m.u.t. til 7,8 m.u.t. er TCE fundet i en koncentration på 500 $\mu\text{mol/kg}$ i og lige efter et område med bløde moræner (Figur 15). Koncentrationen af TCE falder med afstanden fra den bløde moræner. Cis-DCE og VC (ca. 250 $\mu\text{molcis-DCE/kg}$ og 30 $\mu\text{molVC/kg}$) er kun tilstede i og lige efter den bløde moræner. Tilstedeværelsen i den bløde moræner kan indikere, at der enten sker langsom omsætning af TCE i dette lag, eller at der transporteres cis-DCE til området fra et sted, hvor der sker omsætning. Endvidere sker der kun begrænset omsætning af cis-DCE til VC. I moræneret fra 7,6 til 8 m.u.t. sker der stort set ingen omsætning af TCE.

Vurdering af stimuleret in-situ reaktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39



Figur 15: Den geologiske sammensætning af kernerne udtaget i C3 sammen med koncentrationen af chlorerede ethener og den beregnede DOD.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39



Figur 16: Den geologiske sammensætning, koncentrationen af chlorerede ethener og DOD fra 5,5 til 6 m.u.t. i C3. Bemærk at cis-DCE er på anden akse.

Fermenteringsprodukter

Der er overvejende fundet acetat i kernerne fra C2 og C3 (Figur 17). Der er ikke fundet format. Laktat og propionat er fundet under eller lige over detektionsgrænsen. De laveste koncentrationer af acetat er overvejende fundet i sandslirer og sprækker. Da der tilsvarende er mere reducerede forhold omkring disse, passer det godt sammen med, at den primære omsætning af donoren er sket her, hvorefter fermenteringsprodukter ved diffusion er transporteret ind i lermatricen. Det er svært at vurdere, hvorvidt sprækkerne er dannet ved injektionen eller om de naturligt har været tilstede. Den bløde moræneler forventes at have fungeret som en naturlig spredningsvej for donoren.

Der er forholdsvis god overensstemmelse mellem områderne, hvor der forventes at ske anaerob dechlorering og områderne, hvor der er fermenteringsprodukter fra donoren tilstede (dvs i matricen tæt på sprækker og sandslirer). En undtagelse er dog i C2 fra 3,3-3,8 m.u.t. (Figur 17), hvor det forventes, at der er sket omsætning af TCE til cis-DCE, hvor der ikke er fundet fede syrer. Den højere koncentration af methan indikerer at fermenteringsprodukterne nedbrydes videre til methan.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

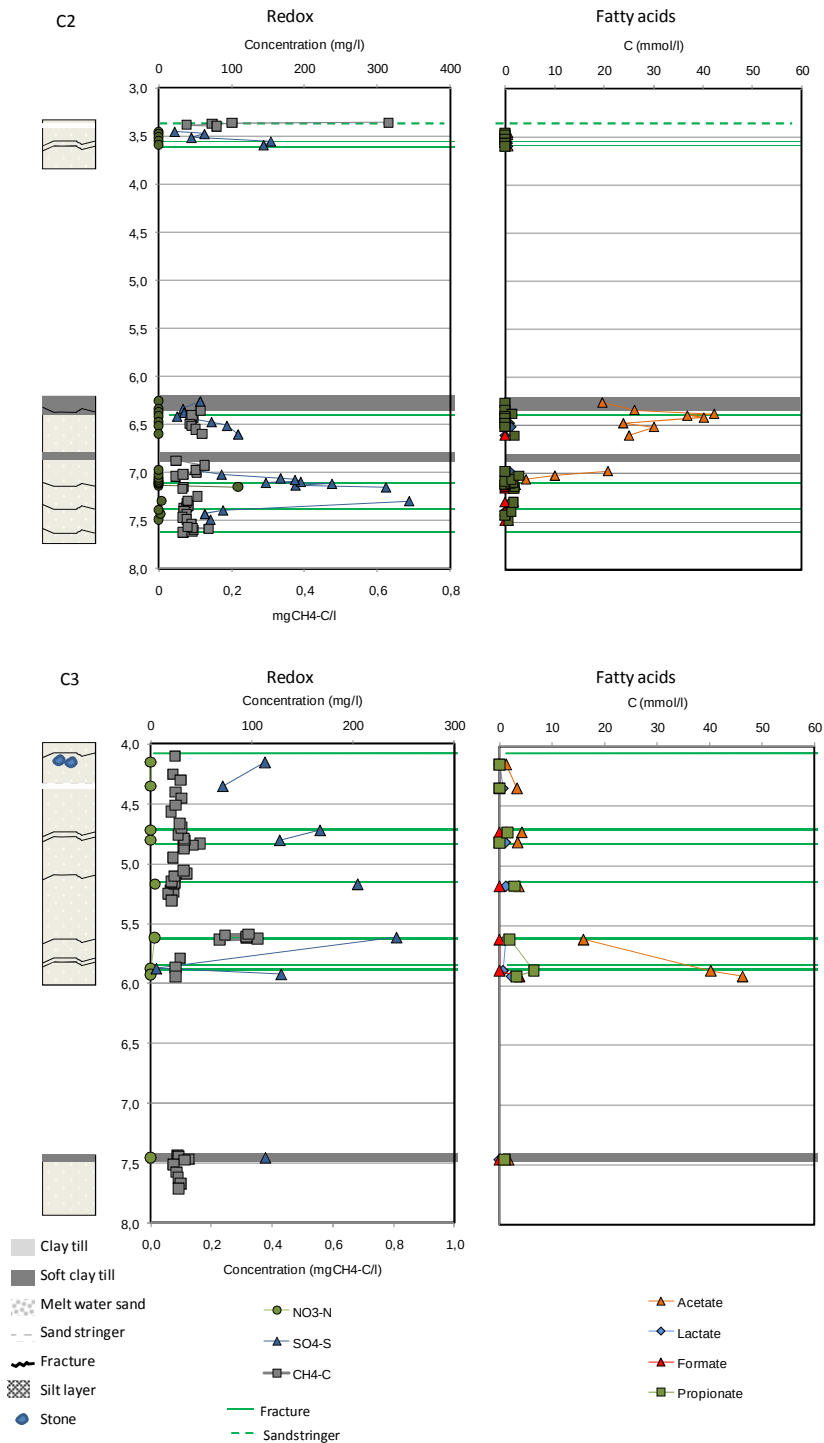
Redox forhold

Koncentrationen af sulfat og methan tyder på, at der er sulfatreducerende til methanogene forhold i kildeområdet (Figur 17). Den meget ensartede koncentration af methan på ca. 0,1 mg $\text{CH}_4\text{-C/l}$ i det meste af både C2 og C3, kan tyde på, at der er et baggrunds niveau af methan. Der er kun fundet nitrat i en af delprøverne fra kildeområdet (C2 i 7,15 m.u.t.). I C3 fra 7,5-8 m.u.t., hvor der ikke forventes at være sket nogen omsætning af chlorerede opløsningsmidler (Figur 15), og hvor der ikke er fermenteringsprodukter tilstede (Figur 17), er sulfat koncentrationen ca. 110 $\text{mgSO}_4^{-2}\text{-S/l}$, hvilket forventes at være baggrunds niveauet for sulfat. Sulfat er fundet i koncentrationer fra 20 til 320 $\text{mgSO}_4^{-2}\text{-S/l}$, hvilket vil sige koncentrationer er fundet både lavere og væsentlig højere end det forventede baggrunds niveau.

I C2 profilerne fra 3,3-3,8 m.u.t. og 6,2-6,7 m.u.t. er sulfatkoncentrationen lav (ca. 20-50 mg/l) i henholdsvis sandsliren og den bløde moræneler (Figur 17). Sulfat koncentrationen stiger til ca. 100 mg/l i lermatricen. De lave koncentrationer i sandsliren og den bløde moræneler tyder på at der sker sulfatreduktion i og tæt på disse indslag. Dette kan forklares ved at der er blevet mere reducerede forhold som følge af omsætningen af donor. I sandsliren i 3,8 m.u.t. passer det sammen med at der dannes methan. Der ses dog ikke den samme sammenhæng i C3 i sprækken i 5,63 m.u.t., hvor methan koncentrationen også er højere. Her er sulfat koncentrationen 250 mg/l, hvilket er højere end det forventede naturlige niveau. Zonen, hvor der er fundet højere methan koncentrationer, passer sammen med, at der er fundet omsætning af TCE til VC og ethen (Figur 16).

På to lokaliteter på Fyn (Sortebrovej og Rugårdsvej) er der tilsvarende fundet højere sulfatkoncentrationer end forventet (/10/ og /11/). Det vil være nødvendigt at lave flere undersøgelser af sulfats opførsel for at forklare de fundne koncentrationer af sulfat.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39



Figur 17: Geologisk beskrivelse af kerner i C2 (øverst) og C3 (nederst), samt den målte koncentration af CH₄-C, NO₃⁻-N og SO₄⁻²-S.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

4.2.4 Fane i sekundære magasin

I fanen er det udtaget 2 kerner i C1 fra 4,5-5 og 5-5,5 m.u.t. I fanen er der injiceret donor (melasse) og mikroorganismer (KB-1) ved direkte injektion med GeoProbe fra 3 til 5 m.u.t. for hver 25 cm. Der blev injiceret 15 l per boremeter. I det følgende betragtes først sammensætningen af chlorerede ethener, med henblik på at undersøge dechloreringen i lermatricen. Efterfølgende betragtes redoxforholdene og tilstedeværelsen af fermenteringsprodukter fra tilsætningen af elektrondonor.

Chlorerede ethener

I størstedelen af kernerne fra fanen er der fundet en høj DOD (op til ca. 65%, Figur 18). Der er dog også fundet to områder (4,5-4,6 og 5,25-5,4 m.u.t.) med lavere DOD. Hvis den geologiske sammensætning betragtes, findes den høje DOD i og omkring sandslirer, hvor DOD er lavere omkring sprækkerne. Dette kan indikere at de naturlige sandslirer har fungeret som primær transportvej for donor og bakterier ved injektionen.

I kernen fra 4,5-5 m.u.t. blev der fundet en sprække i 4,54 m.u.t. (Figur 18). Fra 4,5 og indtil sprækken er koncentrationen af TCE ca. 45 $\mu\text{mol/kg}$ og cis-DCE 10 $\mu\text{mol/kg}$. Koncentrationen af både TCE og cis-DCE er lavere i og lige efter sprækken. DOD fra 4,5-4,6 m.u.t. er ca. 10%, hvilket vidner om en beskeden dechlorering. Fra 4,6 til 4,77 m.u.t. var kernen meget tør og opsprækket, hvorfor det ikke var muligt at udtage prøver.

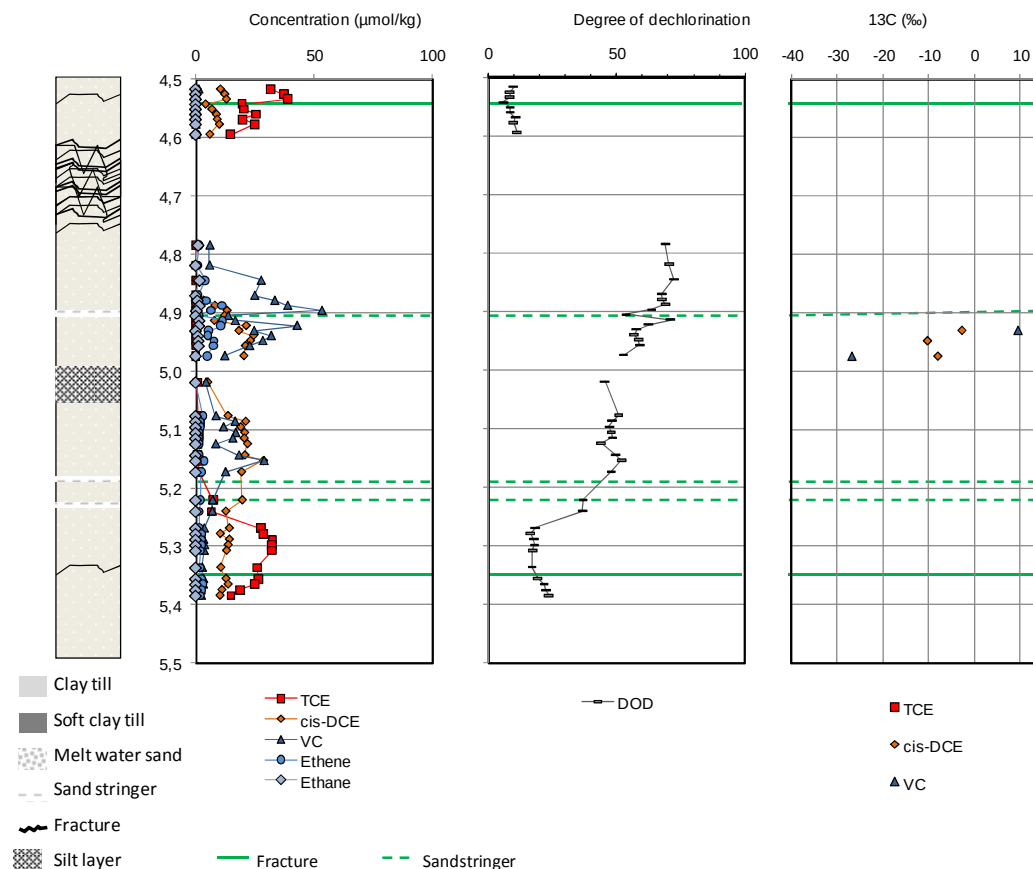
Der er en høj DOD (ca 65%) i og omkring sandslireren i 4,9 m.u.t. I sandslireren er den højeste koncentration af ethen fundet (ca 10 $\mu\text{mol/kg}$). Der er dog også fundet ethen i matricen omkring sandslireren (fra 4,88 til 4,98 m.u.t.). Tilstedeværelsen af ethen indikerer at der sker fuldstændig omsætning af chlorerede ethener. Det kan overvejes om den fuldstændige omsætning kun sker i sprækken og ethen efterfølgende ved diffusion transporteres ind i lermatricen, eller om der også sker omsætning inde i lermatricen.

Fra 5-5,07 m.u.t. blev der fundet et siltet lag. I og efter silten er der fundet en DOD på ca. 50%. I den sidste del af kernen fra 5,25 til 5,4 m.u.t. falder DOD til ca. 20%.

Der er analyseret for $\delta^{12}\text{C}$ og $\delta^{13}\text{C}$ isotoper i kerneprøverne fra 4,8 til 5 m.u.t. 5 prøver er analyseret og kun i henholdsvis 3 og 2 prøver var koncentrationen tilstrækkelig høj til at isotopfraktionering for cis-DCE og VC kunne detekteres (Bilag F). Generelt ses det, at $\delta^{13}\text{C}$ for cis-DCE og VC er mest beriget tæt på sprækken i 4,91 m.u.t. hvor DOD også er højst (Figur 18). Eftersom $\delta^{13}\text{C}$ for cis-DCE i alle prøverne og for VC i en prøve, er højere end $\delta^{13}\text{C}_0$ (initiel værdi for TCE) er der dokumentation for nedbrydning af VC i ene prøve såvel som cis-DCE i alle prøver. For den anden prøve, hvor isotopfraktioneringen for VC er bestemt, er $\delta^{13}\text{C}$ lavere (-27%) end $\delta^{13}\text{C}_0$ for TCE, hvilket indikerer at der er tale om initial dannelse af VC. Dette udelukker ikke, at der kan være tale om sideløbende dannelse og nedbrydning af VC. Der er konstateret ethen i kernen i overensstemmelse med nedbrydning af VC, for den prøve, hvor $\delta^{13}\text{C}$ for VC er lavere end $\delta^{13}\text{C}_0$ for TCE. Det kan dog ikke vurderes, om det stammer fra

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

nedbrydning indenfor prøven eller diffusion fra tilstødende del af kernen, hvor $\delta^{13}\text{C}$ for VC er højere.



Figur 18: Den geologiske beskrivelse af kernerne i C1, koncentrationen af chlorerede opløsningsmidler, DOD og ^{13}C isotoper for TCE, cis-DCE og VC.

Redox og fermenteringsprodukter

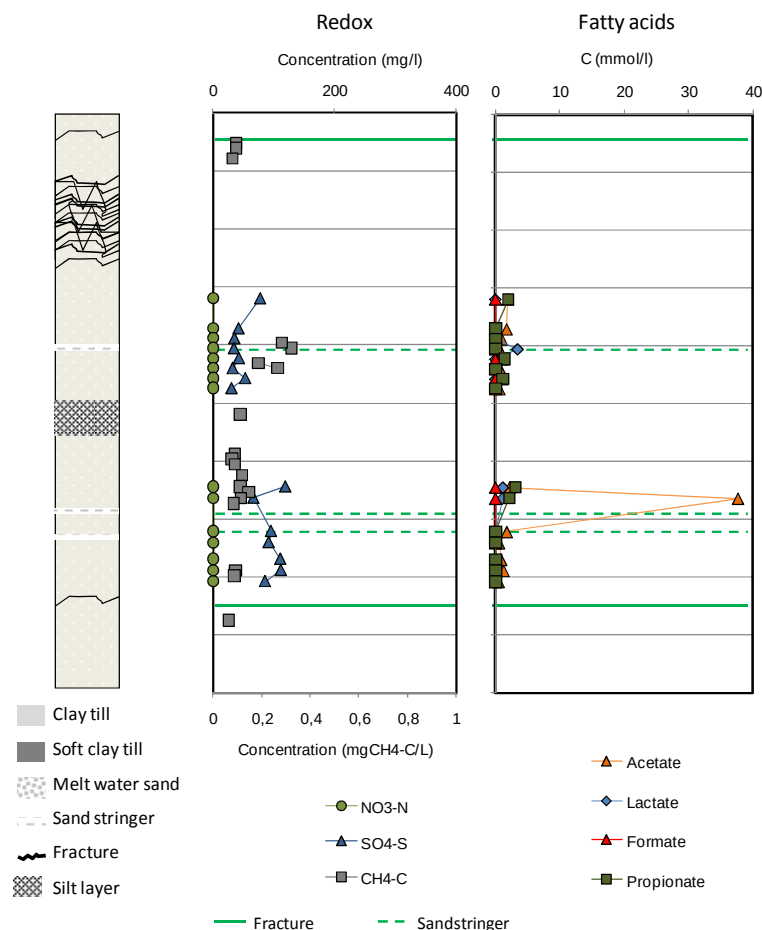
Hvor DOD er højest sker der methandannelse. Acetat er fundet i flere af prøverne, men i lave koncentrationer, hvilket kan indikere, at donoren er ved at være brugt op. De fundne koncentrationer af chlorerede ethener i kernerne tyder ikke på samme tilbageslag, som der er fundet i vandprøverne /7/.

Koncentrationen af fermenteringsprodukterne er generelt lavere i fanen (<5 mmolC/l) (Figur 19) end i kildeområdet (Figur 17), hvilket stemmer godt overens med, at der er injiceret en lavere mængde donor i fanen. Kun i én prøve er der fundet acetat i en koncentration på 38 mmolC/l.

Tilsvarende kildeområdet er der sulfatreducerende til methanogene forhold i kernerne fra C1 (Figur 19). Koncentrationen af sulfat i kernerne fra fanen er ligget på ca 100 mg/l, og der ses umiddelbart ikke nogen sammenhæng med tilstedeværelsen af sprækker og sandslirer.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

Koncentrationen af methan ligger på ca 0,1 mgCH₄-C/l gennem hele profilet tilsvarende i kildeområdet. Koncentrationen af methan er dog højere omkring sandslireren i 4,91 m.u.t., hvor sulfatkoncentrationen indikerer at der er sket sulfat reduktion (50 mgSO₄⁻²-S/l). Betragtes de chlorerede ethener er dette området, hvor der er fundet den højeste DOD (Figur 18).



Figur 19: Geologiske sammensætning af kerner i C1, samt de målte koncentrationer af C, NO₃-N og SO₄⁻²-S.

4.2.5 Chlorerede ethaner

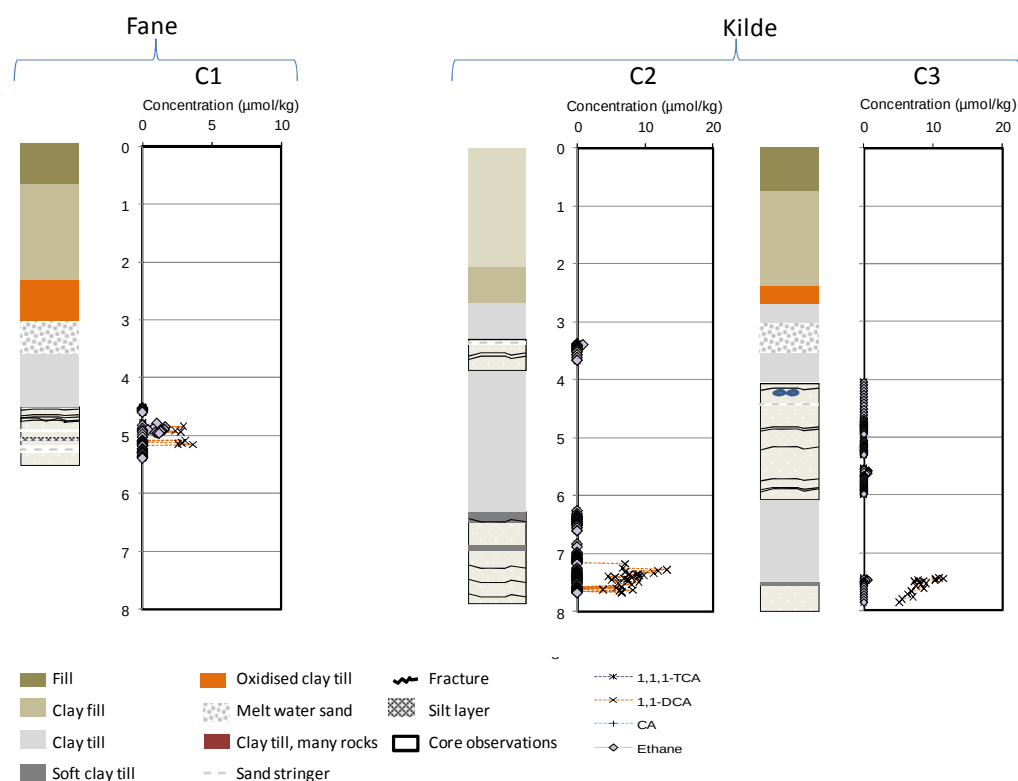
Der er analyseret for chlorerede ethaner i alle delprøver udtaget fra de intakte kerneprøver. Der er kun detekteret 1,1-DCA i delprøverne, og det er kun detekteret i få prøver. Der er ikke detekteret 1,1,1-TCA og CA i nogle prøver. I perioden, hvor prøverne fra Gl. Kongevej er kørt, er detektionsgrænsen for 1,1-DCA beregnet til 375 µg/l (0,75 µmol/kg, under antagelse om en porøsitet på 0,2, tør densitet på 1977 kg/m³ og våd densitet på 2180 kg/m³). Dette er højt taget i betragtning at detektionsgrænsen normalt ligger på 1 µg/l (0,002 µmol/kg). Den høje detektionsgrænse skyldes tekniske problemer. Betragtes koncentrationerne af 1,1-DCA målt i jordprøver udtaget af Orbicon (

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

Table 6), er den beregnede detektionsgrænse for GC-MS'en på DTU Miljø højere end de fleste målte koncentrationer af Orbicon. Ud fra detektionsgrænsen forventes der derfor at være prøver, hvor 1,1-DCA kan være tilstede, men ikke er detekteret.

I C2 og C3 er 1,1-DCA detekteret under 7 m.u.t., hvor der ikke ses nogen nedbrydning af TCE (afsnit *Chlorerede*). 1,1-DCA er ikke detekteret i alle prøver fra profilet. I C1 er der i flere prøver detekteret 1,1-DCA, men tilsvarende i C2 er det i sporadiske prøver. Det forventes dog at skyldes tekniske fejl ved analysen. Der forventes at findes en koncentration af 1,1-DCA på omkring 3 µmol/kg i fanen og en på cirka 8 µmol/kg i kildeområdet.

Der kan ikke siges noget om nedbrydningen af 1,1-DCA.



Figur 20: Den geologiske beskrivelse af C1, C2 og C3 baseret på borings- og intakt kerneprøveobservationer vist sammen med sammensætningen af chlorerede ethaner.

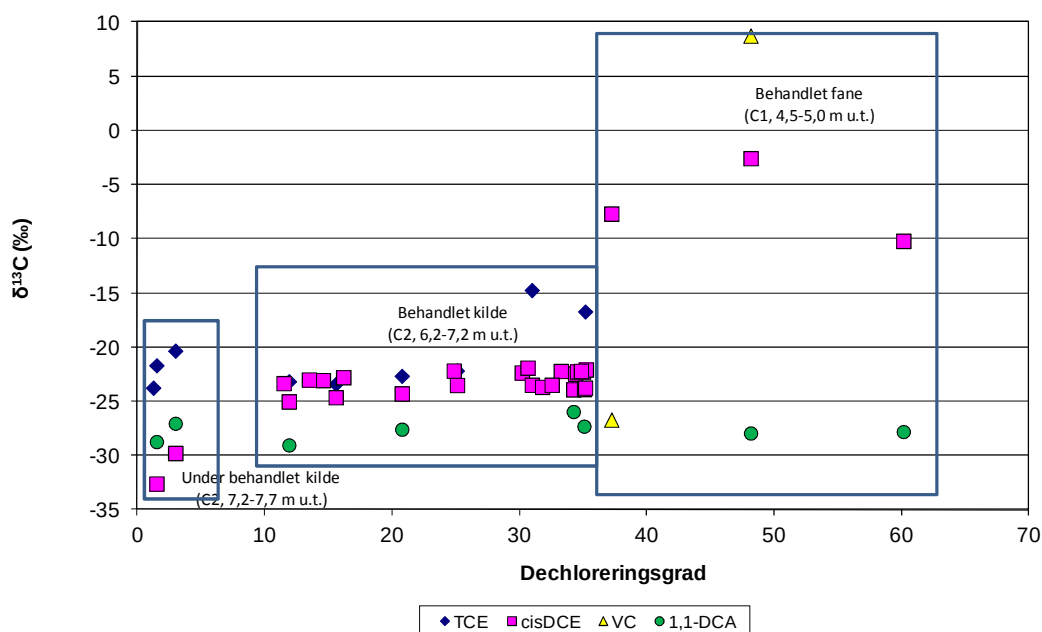
Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

Table 6: Jordkoncentrationer af 1,1-DCA. Prøvetaget af Orbicon.

	m.u.t.	1,1-DCA mg/kg	1,1-DCA μmol/kg
C1	4	0,031	0,31
	5	0,052	0,53
C2	3,5	>0,01	>0,1
	5	0,025	0,25
	7	0,063	0,64
	8	0,063	0,64
C3	4	0,017	0,17
	6	0,032	0,32
	7	0,44	4,45
	8	0,014	0,14

4.2.6 Stabile isotoper

Der er analyseret på $\delta^{13}\text{C}$ i sedimentprøver fra C1 (4,5-5,0 m u.t.) og C2 (6,2-6,7; 6,7-7,2 og 7,2-7,7 m u.t.). I Figur 21 er isotopfraktioneringen fra kerneprøverne vist i forhold til den beregnede DOD i den givne prøve. Figuren viser, primært for cis-DCE og TCE, som ventet at jo højere DOD des højere er $\delta^{13}\text{C}$. Af figuren ses resultaterne at samles i 3 grupper: området under det behandlede kildeområde, det behandlede kildeområde og den behandlede fane (illustreret med kasser i figur 21). Den højeste $\delta^{13}\text{C}$ for cis-DCE er som ventet fundet i den behandlede fane, hvor også de højeste DOD er fundet. Tilsvarende er de laveste $\delta^{13}\text{C}$ for cis-DCE fundet under det behandlede kildeområde, hvor der stort set ingen omsætning af TCE finder sted.



Figur 21: Isotopfraktionerne fundet for TCE, cis-DCE, VC og DCA plottet mod DOD for chlorerede ethener fundet i den givne dybde.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

Ud fra isotopdata kan det undersøges, hvor stor omsætningen af TCE til cis-DCE forventes at være. For en berigelsesfaktor (ϵ) for TCE ved reduktiv dechlorering på mellem -2,5 og -9,6, som rapporteret af /8/, svarer $\delta^{13}\text{C}$ for TCE på -15‰ (observeret i kildeområdet) ved $\delta^{13}\text{C}_0$ på -24‰ til omsætning af mellem 61 og 97% af oprindelige TCE (beregnet ud fra Rayleigh's ligning, se afsnit 3.2 *Isotoper*). Dette indikerer, at der er sket en betydelig omsætning af TCE i del af kildeområdet.

I en del af det behandlede kildeområde observeres ens $\delta^{13}\text{C}$ for cis-DCE og TCE svarende til $\delta^{13}\text{C}_0$ for TCE. Det svarer til, at (omtrent) alt TCE skulle være omsat til cis-DCE uden at TCE er nedbrudt, hvilket naturligvis ikke er muligt, hvis en fase betragtes isoleret. Noget tilsvarende er observeret i grundvand ved tilstedeværelse af DNAPL, hvor opløsning fra DNAPL bevirker at $\delta^{13}\text{C}$ for TCE forbliver konstant, selvom der sker betydelig omsætning af moderstoffet i vandfasen /10/. Tilsvarende kan desorptions- eller diffusionsbegrænset nedbrydning formentlig resultere i ens $\delta^{13}\text{C}$ for cis-DCE og TCE. Resultaterne kan således skyldes, at en væsentlig del af TCE i prøven er sorberet til sedimentet og at omsætningen til cis-DCE sker i vandfasen og er omtrent komplet, således at cis-DCE i vandfasen opnår nær samme $\delta^{13}\text{C}$, som delvis sorberes til sedimentet med samme $\delta^{13}\text{C}$. Denne ens isotopfraktionering kan således være indikation på at omsætningen af TCE til cis-DCE er desorptionsbegrænset, og at koncentrationsniveauet af TCE i den sorberede fase er højt. Da videre omsætning af cis-DCE sandsynligvis ikke sker i betydende grad så længe, der er høje TCE koncentrationer, giver bestemmelse af isotopfraktionering os muligvis et bedre indblik i, hvor langt oprensningen er nået end stofsammensætningen giver alene. Derved kan vurdering baseret på mindre detaljeret delprøvetagning af kerner sandsynligvis forbedres ved bestemmelse af isotopfraktioneringen. Desværre er det nok mindre sandsynligt, at det vil afspejles i vandprøver fra en lokalitet.

I fanen svarer den maksimalt observerede berigelse i $\delta^{13}\text{C}$ for cis-DCE og VC til omsætning af 55-82% af cis-DCE og 36-48% af VC. Dette er under antagelse om, at alt TCE var omsat til cis-DCE før nedbrydning af cis-DCE indtrådte, og alt cis-DCE var omsat til VC inden nedbrydning af VC indtrådte (ved berigelsesfaktorer på henholdsvis -14 til -29,7 for cis-DCE og -21,5 til -31,5 for VC ved reduktiv dechlorering /8/). Forudsætningen holder tydeligvis ikke for VC, idet der er samtidig nedbrydning af cis-DCE og VC, hvorfor omsætningen af VC må formodes reelt at være større. Isotopfraktioneringen indikerer således, at der er sket en betydelig nedbrydning af VC såvel som af cis-DCE i prøven. En $\delta^{13}\text{C}$ beriget forbindelse hidrørende fra nedbrydning i en del af en kerne vil naturligvis spredes ved diffusion, og endvidere kan diffusion føre til isotopfraktionering. En nærmere analyse af data forudsætter således modellering af processerne, hvilket ligger udenfor opgaven her.

Isotopfraktioneringen indikerer en højere DOD end observeret ud fra koncentrationerne af chlorerede opløsningsmidler. Dette kan skyldes, at det er svært at opsamle og analysere for

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

ethen og ethan, og at de sandsynligvis er tilstede i højere koncentrationer end de målte, eller at der sker videre nedbrydning af ethen/ethan.

4.2.7 Mikrobiologi

Der blev ikke fundet *Dhc* i koncentrationer over detektionsgrænsen (Bilag E) i jordprøverne udtaget fra kerneprøverne ved analyserne i 2010. De kan eventuelt være tilstede men under detektionsgrænsen på 10^3 celler/prøve.

Omregnes de målte grundvandskoncentrationer (antallet fundet i marts 2010 er benyttet eftersom de er udtaget samme tid som jordprøverne) til jordkoncentrationer (Tabel 7) ville det dog forventes, at der i flere prøver kunne detekteres *Dhc* i jordprøverne (der er udtaget ca. 0,5 g sediment, dvs. der skal være flere end $2 \cdot 10^6$ celler/kg for at det er over detektionsgrænsen). Desuden forventes det at antallet af bakterier generelt er væsentlig højere på sedimentet end i porevandet. Der findes derfor umiddelbart ikke nogen forklaring på, hvorfor der ikke bliver detekteret noget i prøverne.

Tabel 7: Koncentration af *Dhc* samt vinylchloridreduktase-gener (*vcrA* og *bvcA*) i sediment beregnet* ud fra koncentrationen i grundvand målt i marts 2010.

Boring	<i>Dhc</i> (celler/kg)	DNA (celler/kg)		mRNA (celler/kg)	
		<i>vcrA</i>	<i>bvcA</i>	<i>vcrA</i>	<i>bvcA</i>
Behandlet kilde					
B34	8,5E+06	5,6E+06	1,5E+06	6,5E+06	8,1E+05
B37	7E+06	5,5E+05	5,1E+04	6,5E+06	1,4E+05
B35	4,9E+06	8,5E+05	2,7E+04	2,2E+06	9,8E+02
Under behandlet kilde					
B45	2,2E+07	3,5E+06	1,3E+05	1,8E+07	5,8E+03
Behandlet fane					
B21	2,8E+04	BD	6,8E+03	BD	BD
B39	2,1E+04	BD	BD	BD	BD

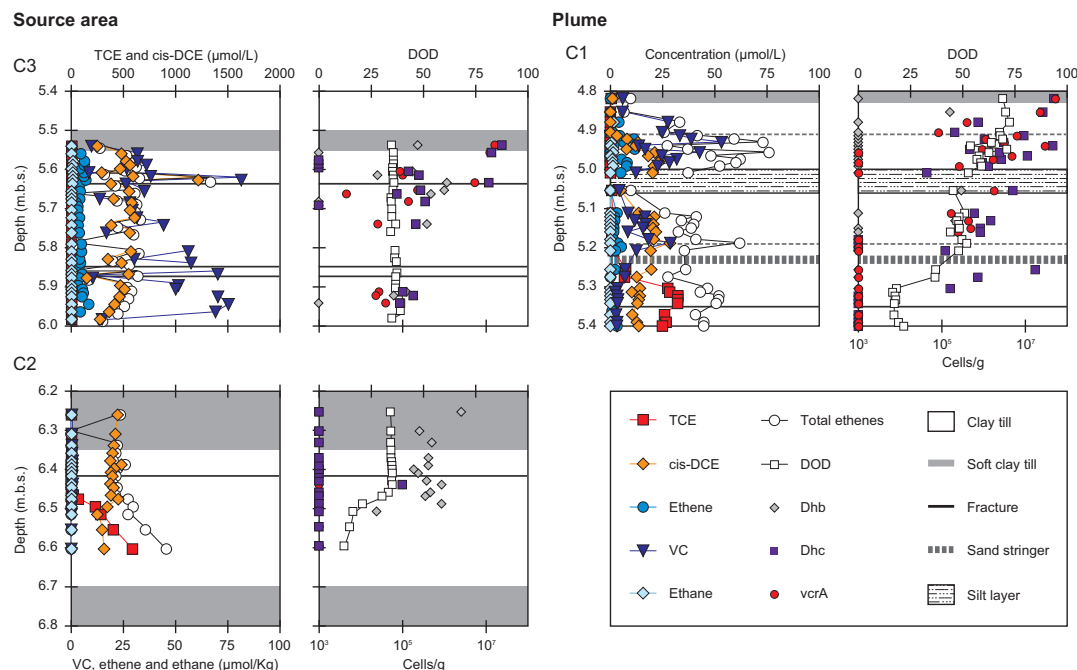
*: Beregnet ved densitet 1,86 kg/L og porøsitet 0,3, og negligering af sorption.

I 2011 er der foretaget fornyet analyse for *Dhc* og *vcrA* på udvalgte prøver (dubletter til ovennævnte) ved en mere standardiseret metode (Powerlyzer soil kit (Mobio, Carlsbad, USA)), som imidlertid ikke tillader bestemmelse af mRNA. Resultaterne er vist sammen med data for chlorerede ethener i figur 21b. Nær sprækker og bløde zoner, hvor omsætningen i matrix er størst, er der konstateret højere antal af *Dhc* og *vcrA* i kerneprøverne end beregnet ud fra vandprøver (tabel 7), hvilket støtter at en betydelig del af bakterierne sidder på sedimentet.

I C2, hvor cis-DCE dominerer i smalle zoner omkring sprækker, og der ikke er detekteret VC og ethen, observeres *Dhb* i de smalle zoner i matrix, og der er kun enkeltfund af *Dhc* nærmest sprækker. Dette indikerer at *Dhb* (og ikke *Dhc*) er ansvarlig for nedbrydning af TCE til cis-DCE. Der er sammenfald mellem *Dhb* dominans og indikation på desorptionsbegrænsning for TCE nedbrydningen baseret på isotopfraktionering (Figur 14). I C3, hvor der i en bredere zone i matrix er observeret VC og ethen, om end cis-DCE er den helt dominerende komponent, er der

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

generelt observeret både *Dhb* og *Dhc* samr *vcrA* med de højeste *Dhc* og *vcrA* ved sprække og våde ler.



Figur 22b: Specifikke nedbrydere: *Dhb*, *Dhc* og *vcrA* i kerneprøver sammenholdt med koncentrationer af chlorerede ethener og DOD. I C1 observeres overvejende *Dhc* og *vcrA* i matrix, mens der kun er enkelte fund af *Dhb*. *Dhc* og *vcrA* er særligt høje, hvor VC dominerer. Der er god overensstemmelse mellem nedbrydning af cis-DCE og VC og tilstedeværelse af *Dhc* og *vcrA*. Det er i C1 i fanen, hvor der observeres både den mest omfattende dechlorering og det højeste antal af specifikke nedbrydere i matrix. Det er således her, der er sket den største udvikling i matrix. Dette kan hænge sammen med det lavere oprindelige koncentrationsniveau af TCE i fanen end i kildeområdet. Tilbageslaget i grundvandet i fanen synes ikke relateret til udviklingen den reaktive zone i matrix.

Resultaterne dokumenterer, at der optræder bioaktive zoner i matrix med nedbrydning af chlorerede ethener. Der er tilsyneladende tale om en dynamisk udvikling, hvor sammensætning og antal af dechlorerende bakterier ændrer sig afhængig af forholdene mht. tilgængeligheden af chlorerede forbindelser – og formentlig tilgængelighed af donor. Kinetisk desorption af TCE er tilsyneladende en væsentlig faktor med hensyn til udvikling af reaktive zoner med specifikke nedbrydere for komplet omsætning af de chlorerede ethener. Dette leder til en midlertidig ophobning af cis-DCE i matrix. Derefter indikerer data videre nedbrydning fra cis-DCE via og sideløbende med nedbrydning af VC og ethen/ethan.

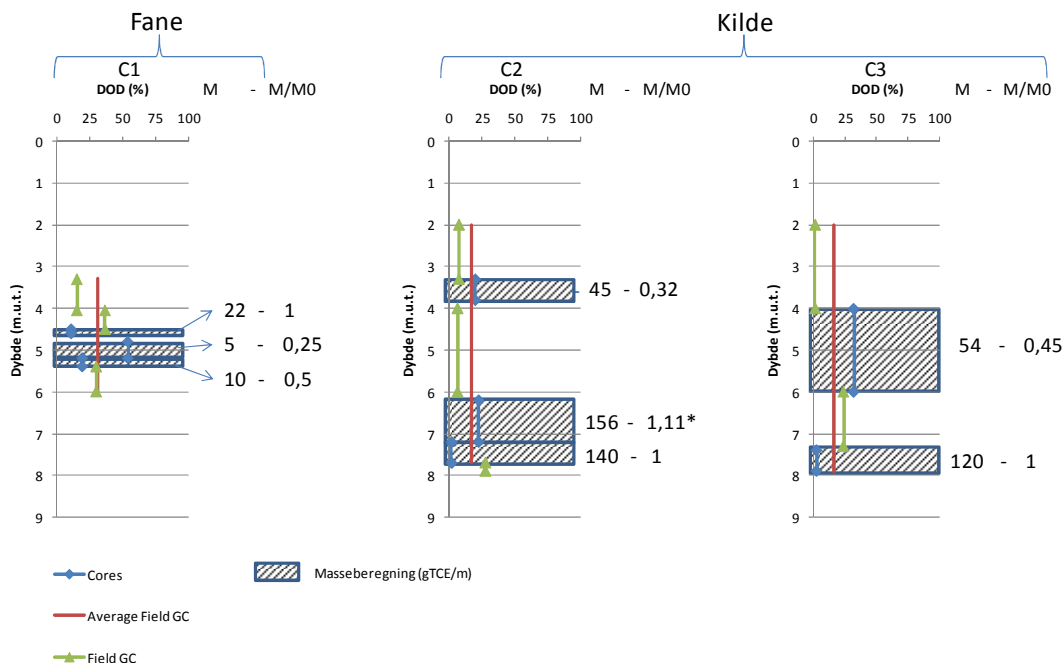
4.2.8 Masseberegning

Ud fra DOD (beregnet ud fra felt GC målinger og kerner) er profilerne inddelt i dybdeintervaller (DOD < 15, DOD mellem 15-33, DOD > 33). Efterfølgende er DOD beregnet som vægtet gennemsnit over dybdeintervallet. I dybderne, hvor der er udtaget kerner, er massen for dybdeintervallet efterfølgende beregnet som masse per meter. I Figur 23 er de beregnede vægtede gennemsnit af DOD og den beregnede masse i kerneintervallerne for de 3 profiler

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

vist. Endvidere er masse ændringen vist (under antagelse om at den oprindelige masse er tilsvarende massen, hvor DOD er lavest i profilet).

I fanen findes der større variation og generelt højere DOD end i kildeområdet. Betragtes de beregnede masser for fanen og kildeområdet findes massen i fanen, som ventet at være væsentlig lavere end i kildeområdet. Betragtes masse fjernelsen er den dog ikke i alle tilfælde større i fanen end i kilden.



Figur 23: DOD gennem de 3 profiler beregnet som vægtet gennemsnit over dybden. De vægtede gennemsnit er beregnet for intervaller afhængig af DOD. Så vidt muligt er følgende DOD-intervaller benyttet: DOD<15, DOD mellem 15-33, DOD>33. Den totale masse (M) i kerneintervallerne er endvidere beregnet som summen chlorerede ethener ($\mu\text{g/kg}$) per m sammen med masse ændringen under antagelse om, at den oprindelige masse har været tilsvarende massen, hvor DOD er lavest i den givne kerne. * se tekst.

I både fanen og kildeområdet varierer massen væsentligt mellem de forskellige DOD intervaller uden umiddelbart at hænge sammen med DOD. Nogen steder ses der dog en tendens til at massen er større, hvor DOD er lav (f.eks. C1 4,5 til 5 m.u.t. samt C3), hvilket kan begrundes med mindre omsætning. Det bør dog tages i betragtning, at der ikke er noget kendskab til den oprindelige fordeling af forureningen i selve lermatricen, hvorfor det ikke kan afgøres, om variationen skyldes en heterogen fordeling af forureningen inden oprensningen startede. Dette ses eksempelvis ved at masseændringen i C2 fra 6,2-7,2 m.u.t. er højere end 1, selv om der er fundet omsætning til cis-DCE. Der må i denne dybde derfor have været en større masse tilstede oprindeligt end under injektionsintervallet 7,2-7,7 m.u.t.

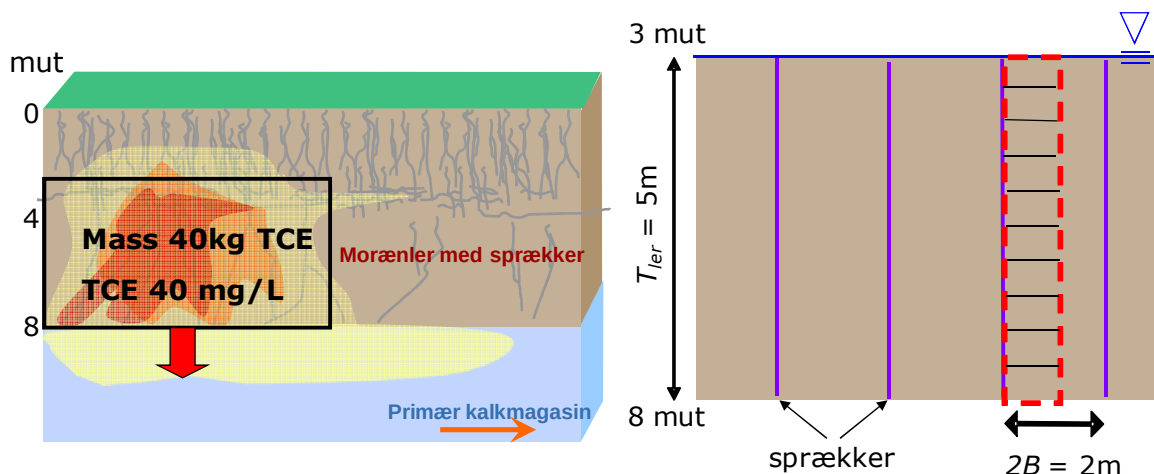
Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

4.2.9 Modellering af SRD på Gl. Kongevej

SRD på Gl Kongevej er modelleret ud fra den konceptuelle model vist i Figur 24. Kun kildeområdet er taget i betragtning i modellen (fanen i det sekundære magasin er ikke taget i betragtning). De kinetiske og fysiske parametre der er benyttet i modellen er taget fra /14/ og /15/. Dechloreringen er modelleret uden donorbegrænsning og med en konstant biomasse (biomassen fundet i grundvandet 10^9 celler/l er benyttet). Kernerresultaterne viste at dechloreringen i kildeområdet finder sted i og omkring frakturer det evt. er dannet under injektionen af donor og bakterier. Udbredelsen synes at variere fra få cm til nedbrydning over hele dybden. Dette betyder at oprensningen sandsynligvis befinder sig mellem følgende to scenarier:

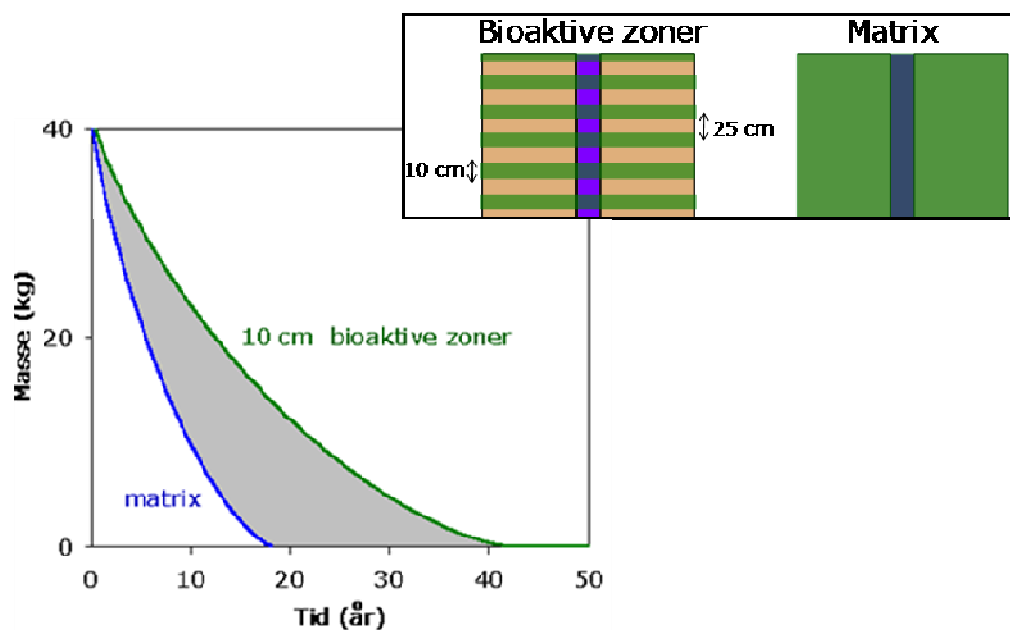
- Der sker nedbrydning i bioaktive zoner med en tykkelse på 5 cm på hver side a injektionsdybden (hver 25 cm)
- Nedbrydning i hele lermatricen

Den konceptuelle model samt massefjernelsen for de to scerarier er vist i Figur 25. Ud fra modelleringsresultaterne forventes oprensningstiden (100% massefjernelse) at være mellem 20 og 40 år i det behandlede område/dybdeinterval.



Figur 24: Den konceptuelle model brugt til modelleringen af Gl. Kongevej. TCE koncentrationen til tiden 0 (før oprensningen er opstartet) er antaget at være homogen i kildeområdet. Simplifikation af modellen er vist til højre: sprækkerne (lilla linier) er antaget at findes med samme afstand og at være gennemtrængelige hele vejen. Model domænet er vist (rød stiplede kasse). Injektionsdybderne er vist som sorte horisontale linier med 25 cm afstand.

Vurdering af stimuleret in-situ reaktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39



Figur 25: To model scenarier er vist. Scenarie et: bioaktive zoner med en bredde på 5 cm på hver side af injektionsdybden. Scenarie to: Nedbrydning i hele matricen. Modelresultaterne for massefjernelsen er vist nederst til venstre. Resultaterne fra modelleringen viser at massefjernelsen (100%) tager mellem 20 og 40 år.

5. Sammenfatning

Den øgede omsætning af TCE ved afværgen har forårsaget faldende koncentrationer af TCE og forhøjede koncentrationer af cis-DCE og VC i det sekundære magasin i kildeområdet. I det primære magasin vurderes de første 20 m nedstrøms kildeområdet at være tydeligt påvirket af forhøjede koncentrationer af cis-DCE og VC efter opstarten af afværgeforanstaltningen.

Grundvandsprøver udtaget i og under kildeområdet samt i fanen indeholdt alle *Dhc* samt vinylchloridreduktasegener, hvilket dokumenterer, at der er potentiale for fuldstændig omsætning af TCE til ethen i grundvandet. Aktiviteten af de specifikke nedbrydere var størst i kildeområdet, hvor også de højeste DOD er fundet.

Det synes ud fra datasammenligningen muligt at identificere zoner/dybdeintervaller med og uden omsætning ved hjælp af MIP-sondering med felt-GC, derved kan der udføres målrettet tilsætning af donor og kultur, hvor der ikke i første omgang er opnået etablering af reaktionszoner, såfremt det vurderes at fordeling af væsker i disse lavpermeable zoner er mulig.

Ved sammenligning af resultaterne fra kerneprøverne med monitoringen på grundvandsprøver, ses sammensætning og koncentrationer overvejende at svare til forholdene i sandslirer/reaktionszoner og ikke at afspejle forholdene i matrix, hvor dechloreringsgraden er fundet lavere. Dette viser, at det er nødvendigt med målinger på jord/kerne prøver evt. som supplement til MIP, når effekten af den stimulerede reductive dechlorering undersøges. Stagnerende DOD og sammensætning af TCE og nedbrydningsprodukter i vandfasen betyder ikke nødvendigvis at omsætningen stopper, men kan hænge sammen med, at der overvejende sker en udvikling mht. omsætning i matrix.

I kernerne, udtaget inden for donor injektionsintervallet i kildeområdet (2-7 m.u.t. i kildeområdet), er der fundet flere reaktionszoner, hvor TCE overvejende er omsat til cis-DCE. I dele af fanen ses begyndende videre omsætning til VC og ethen. I kernerne udtaget uden for injektionsintervallerne er der fundet begrænset omsætning af TCE.

Der er overvejende fundet høje DOD i og omkring sandslirer og blød moræneler (bioaktive zoner op til ca 5 cm), hvilket antyder at disse har fungeret som primære spredningsveje for donor og bakterier. I kildeområdet er der også fundet flere sprækker, hvor donoren er spredt. Der er dog ikke set tegn på sprækker for hver 25 cm, som der er injiceret i. Alligevel har det været muligt at opnå omsætning til cis-DCE over hele dybden (ca 1,8 m) i C3, hvor der er injiceret.

Observationer af dechlorerende bakterier i matrix i zoner med nedbrydningsprodukter dokumenterer, at der er udviklet bioaktive zoner i matrix. Der er tilsyneladende en dynamisk udvikling i sammensætning af dechlorerende bakterier i disse zoner betinget af ændringer i sammensætning ved nedbrydning af de chlorerede ethener samt formodentlig af tilgængelighed af donor. Specielt ses indikationer på, at kinetisk desorption af TCE (observeret af data for isotopfraktionering) er begrænsende for nedbrydningen af TCE og for udbredelse af

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

specifikke nedbrydere (Dhc) i matrix. Dette giver anledning til periodisk ophobning af cis-DCE i matrix. For den videre nedbrydning af cis-DCE via VC til ethen er ikke observeret tegn på desorptionsbegrænsning for nedbrydningen eller for udbredelsen af vcra. I perioden med cis-DCE ophobning i matrix sker videre omsætning i grundvand i sprækker mv., som kan føre til VC påvirkning i grundvandet om end der endnu ikke sker omsætning til VC i matrix.

DOD er generelt højere i fanen (op til 70%) end i kildeområdet (op til 33%). DOD ses at variere over dybden i både kildeområdet og fanen. Tilsvarende viser analysen af de intakte kerneprøver, at der er stor heterogenitet i spredningen af elektrondonor. Masseberegninger viser, at den resterende masse, som ventet, er lavere i fanen end i kildeområdet. Dog er massefjernelsen ikke i alle tilfælde større i fanen end i kilden. Enkelte steder ses der en tendens til, at der er en sammenhæng mellem lav DOD og større masse af chlorerede ethener, men det kan ikke afgøres om det skyldes en oprindelig heterogen spredning af forureningen i moræneleren. Heterogeniteten i spredningen af elektrondonor og DOD gør det svært at forudsige udviklingen/effekten af SRD.

Under antagelse om at den oprindelig masse af summen af chlorerede ethener ($\mu\text{g/kg}$) i lermatricen inden opstarten af afværge, var tilsvarende massen, hvor DOD er lavest i profilerne (under injektionsintervallerne), er der i kernerne sket en betydelig massereduktion (25-45%) efter opstarten.

Modellering af et scenarie, hvor der sker nedbrydning i bioaktive zoner på 5 cm tykkelse omkring hvert injektionsinterval, og et, hvor der sker nedbrydning i hele matricen, viser at oprensningstiden for kildeområdet (100% massefjernelse) forventes at være mellem 20 og 40 år i behandlingszonen. Dette er modelleret under antagelse af, at der ikke er donorbegrænsning, og at antallet af Dhc fundet i grundvandet også er tilstede i reaktionszonen i lermatricen.

6. Referencer

- /1/ Miljøkontrollen (2006): Afværgeforanstaltninger. Dokumentationsrapport, Orbicon, december 2006.
- /2/ Region Hovedstaden (2008): Gl. Kongevej 39, Status for monitoring af afværge. Udarbejdet af Orbicon, december 2008.
- /3/ Region Hovedstaden (2010): Gl. Kongevej 39, Resultater for d. 5 monitoringsrunde. Udarbejdet af Orbicon, januar 2010.
- /4/ Pade, D.M. (2010): Spatial distribution and modelling of chlorinated solvents, donor and bacteria in a clayey till undergoing remediation. MSc afhandling, juni 2010, DTU Miljø.
- /5/ Dal Tosco, M. (2010): Source scale evaluation of donor distribution and consumption in a clay till undergoing bioremediation. MSc afhandling, juli 2010, DTU Miljø.
- /6/ Garbuggio, M. (2010): Identification of contaminant spreading and transport pathways in a clayey till undergoing Enhanced Reductive Dechlorination. MSc afhandling, juli 2010, DTU Miljø.
- /7/ Orbicon (2010): Region Hovedstaden, Gammel Kongevej 39- Yderligere undersøgelser i det primære grundvandsmagasin. Undersøgelsesrapport udarbejdet af Orbicon i Leif Hansen A/S for Region Hovedstaden. Sag 3640900163.
- /8/ Hunkeler, D. Merckenstock, R. U., Lollar, B. S., Schmidt, T. C. and Wilson, J. T., A guide for assessing biodegradation and source identification of organic groundwater contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA), United States Environmental Protection Agency, EPA 600/R-08/148, 2008.
- /9/ Broholm, M. M., Christiansen, C., Bjerg, P. L., Westergaard, C., Christophersen, M. og Petersen, J., Vurdering af oprensningsgrad ved fulfskala in-situ SRD af TCE-forurening i moræneler, ATV Jord og grundvand, om naturlig og stimuleret biologisk nedbrydning – processer og mikrobiologi, 21. april 2010.
- /10/Aravena, R., Parker, B., Cherry, J., Chapman, S., Hunkeler, D., Use of Geochemical Data and Compound-Specific Isotope Analysis (CSIA) for Assessing the Fate of Chlorinated Compounds in a Regional Plume, Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds presented by Battelle, Monterey, California, 24-27 Maj 2010.
- /11/Jørgensen, T.H., Nissen, L., Nielsen, L., Weeth, E.B., Scheutz, C., Broholm, M.M., Bjerg, P.L., Durant, N.D., Cox, E., Christophersen, M. og Rasmussen, P. Oprensning af klorerede opløsningsmidler i moræneler med stimuleret reduktiv dechlorering - pilotforsøg. Hovedrapport, COWI, DTU, Geosyntec, Region Syddanmark. pp. 1-136, 2007.
- /12/Lu, C., Bjerg, P.L., Zhang, F., and Broholm, M.M., Sorption of chlorinated solvents and degradation products on natural clayey tills. Chemosphere, In Press, Corrected Proof. 2011
- /13/Broholm, M.M., Hunkeler, D., Abe, Y., Jeannotat, S., Aravena, R., Westergaard, C., Jacobsen, C.S. og Bjerg, P.L., Undersøgelser ved centralrenseriet "Cliprens" ved Røde Kro,

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

Fladhøjvej 1: Vurdering af naturlig nedbrydning af PCE i grundvandsmagasinet ved isotopfraktionering, Miljøprojekt: nummer 1262, Miljøstyrelsen, København. 2009

- /14/ Model assessment of reductive dechlorination as a remediation technology for contaminant sources in fractured clay: Case studies. Delrapport III, 2009, Report Nr. 1296, DTU Miljø, Miljøstyrelsen. Teknologiprogram for jord- og grundvandsforurening.
- /15/ Chambon, J.C., Damgaard, I., Broholm, M.M., Lemming, G., Kern-Jespersen, H., Binning, P.J. and Bjerg, P.L., Enhanced reductive dechlorination in clayey till: A modeling tool and application at Danish sites, Vintermøde om jord- og grundvandsforurening, ATV Jord og Grundvand, 2009
- /16/ Baelum, J., Henriksen, T., Christian, H., Hansen, B., and Jacobsen, C.S., Degradation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid in top- and subsoil is quantitatively linked to the class III tfdA gene (vol 72, pg 1478, 2006). Applied and Environmental Microbiology, 72(5): 3803. 2006.

Bilagsliste

Bilag A: MIP sondering M11

Bilag B: MIP sondering M12

Bilag C: MIP sondering M13

Bilag D: Beregning af porevandskoncentrationer

Bilag E: Detektionsgrænser

Bilag F: Isotopdata - sedimentprøver

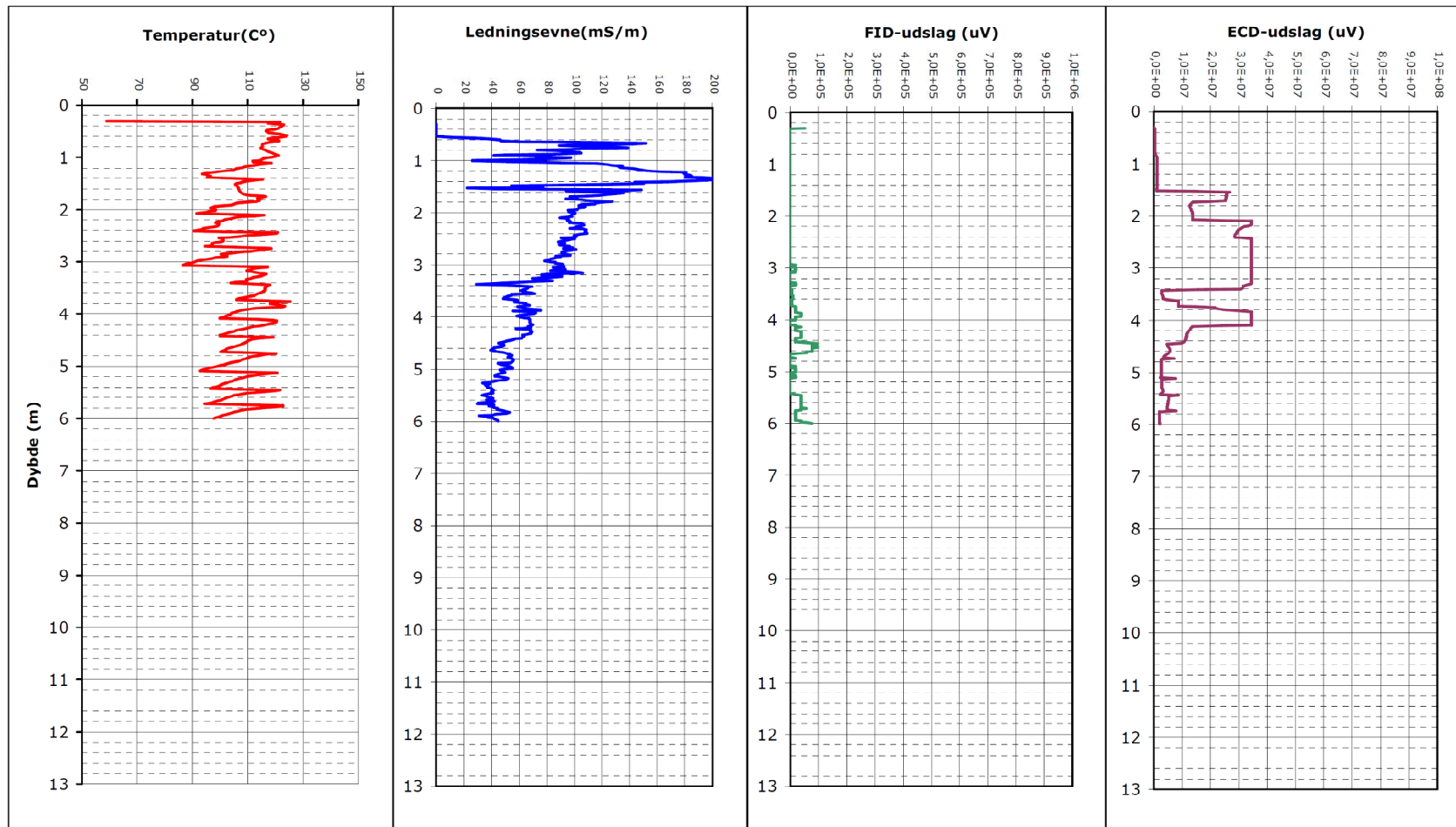
Region H: Gl. Kongevej 39, 1610 København V

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

Bilag A: MIP sondering M11

Resultater fra MIP sondering M11 som funktion af dybden (m under terræn). Bemærk at x-akserne har forskellige enheder.

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39



Region H: Gl. Kongevej 39, 1610 København V

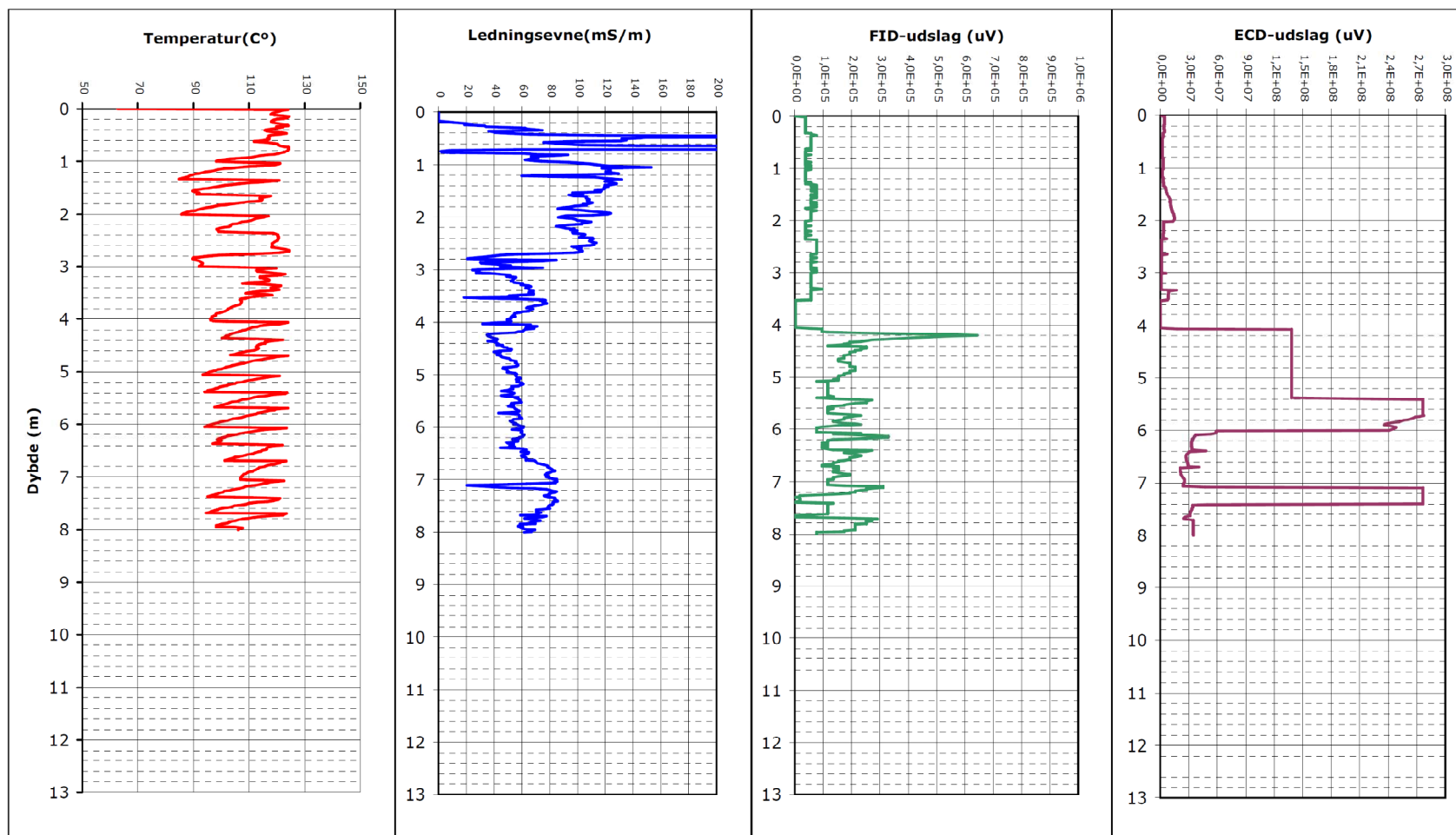
Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

Bilag B: MIP sondering M12

Resultater fra MIP sondering M12 som funktion af dybden (m under terræn). Bemærk at x-akserne har forskellige enheder.

Region H: Gl. Kongevej 39, 1610 København V

Vurdering af stimuleret in-situ reductiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39



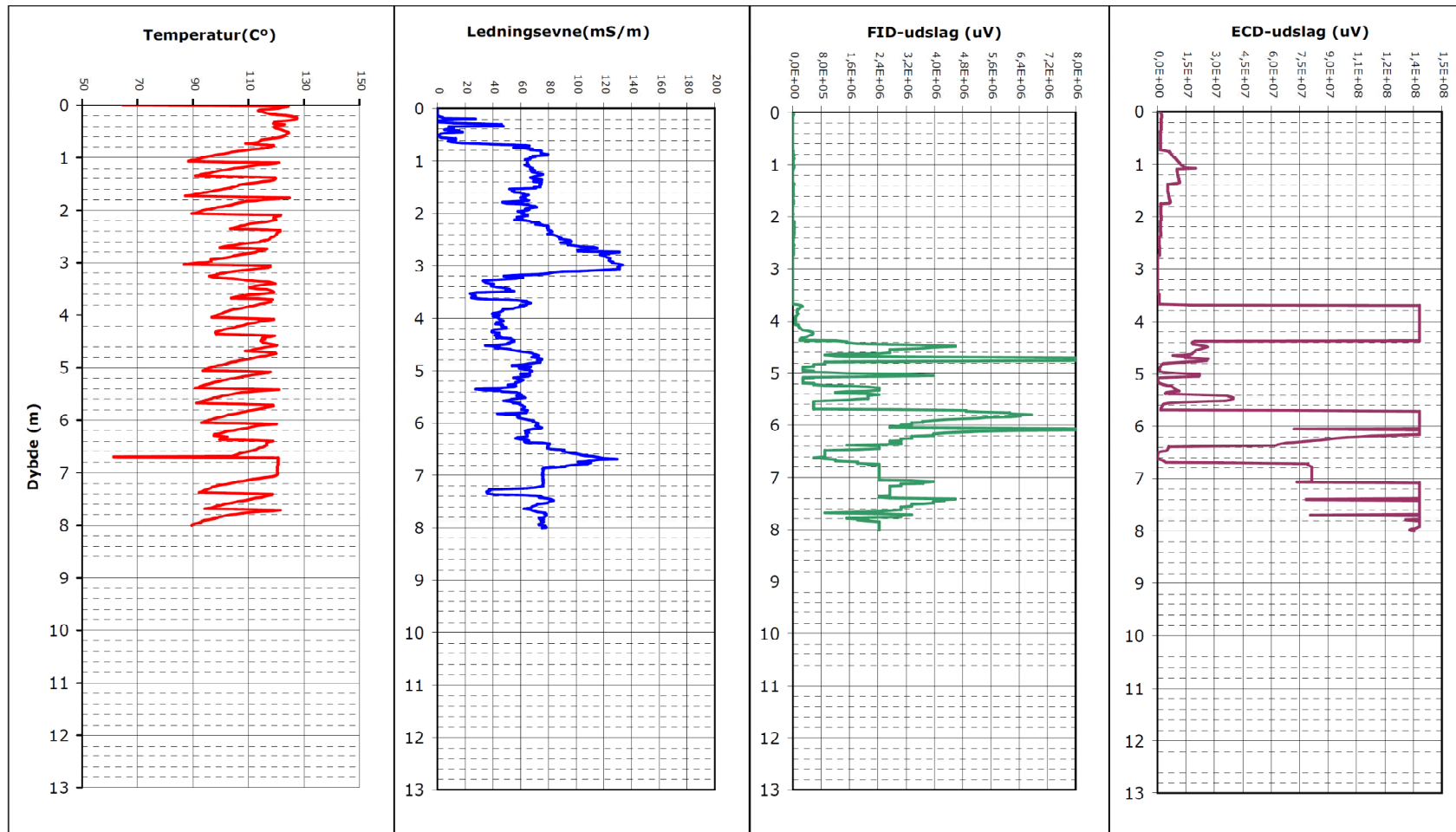
Region H: Gl. Kongevej 39, 1610 København V

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

Bilag C: MIP sondering M13

Resultater fra MIP sondering M13 som funktion af dybden (m under terræn). Bemærk at x-akserne har forskellige enheder.

Vurdering af stimuleret in-situ reductiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39



Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39**Bilag D**

Til beregning af porevandskoncentrationer er der for chlorerede opløsningsmidler taget højde for sorption til sedimentet. Følgende formel er derfor benyttet:

$$C_v = C_{tot} \cdot \rho_{bww} / (\phi + K_d \cdot \rho_{bdw})$$

ϕ Porøsitet

C_v Porevandskoncentrationen

K_d Fordelingskoefficient mellem jord og vand ved lineær sorptionsprocess

ρ_{bdw} Bulk densitet, tør

ρ_{bww} Bulk densitet, våd

Fra hver kerne blev der udtaget ca. 5 cm intakt kerneprøve. Denne blev vejlet, derefter tørret ved 100°C og vejlet igen. På baggrund af resultaterne blev porøsitet, samt våd og tør bulk densitet beregnet. Resultaterne kan ses i Tabel 1.

Tabel 1: Den beregnede porøsitet, samt tør og våd bulk densitet.

Core Sample	Porosity	Density wet (kg/m ³)	Density dry (kg/m ³)
C1 4.5 - 5.0	0,19	2232	2047
C1 5.0 - 5.5	0,19	2142	1950
C2 3.3 - 3.7	0,21	2312	2097
C2 6.2 - 6.7	0,21	2337	2129
C2 6.7-7.2	0,21	2359	2149
C2 7.2 - 7.7	0,20	2178	1978
C3 4.0-4.5	0,16	2162	2000
C3 4.5 - 5.0	0,19	2217	2030
C3 5.0 - 5.35	0,20	2180	1977
C3 5.5 - 6.0	0,23	2432	2205
C3 7.4 - 7.9	0,18	2110	1928

K_d værdierne, der er benyttet i beregningerne (Tabel 2), er beregnet på baggrund af sorptionsforsøg udført på moræneler fra Vadsbyvej. Forsøget er lavet på uforurenet reduceret moræneler fra 5-5,5 m.u.t. Lerindholdet var 24,7% og f_{oc} blev målt til 0,05%. Mere information om forsøget kan findes i /12/.

Tabel 2: Den lineære fordelingskoefficient K_d og $\log K_{oc}$ fundet ved morænelers sorptionsforsøg.

		PCE	TCE	1,2cis-DCE	VC	1,1,1-TCA	1,1-DCA
Linear isotherm	K_d (l/kg)	2,45	0,81	0,29	0,12	0,41	0,22
	$\log K_{oc}$ (l/kg)	3,69	3,21	2,76	2,38	2,91	2,64

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39**Bilag E**

Detektionsgrænser

Parameter	Stof	Analyse metode	Detektionsgrænse	Enhed
Fede syrer	Laktat	HPLC	0,06	mmol/L
	Format	HPLC	0,17	mmol/L
	Acetat	HPLC	0,07	mmol/L
	Propionat	HPLC	0,09	mmol/L
Redox	Methane	GC1	30***	µg/kg
	Sulfat-S	Ion kromatograf	0,03/0,02**	mg/l
	Nitrat-N	Ion kromatograf	0,01/0,008**	mg/l
Chlorerede ethener og nedbrydningsprodukter	PCE	GC-MS3	1,36	µg/L
	TCE	GC-MS3	1,42	µg/L
	Cis-DCE	GC-MS3	3,09	µg/L
	Trans-DCE	GC-MS3	2,51	µg/L
	1,1-DCE	GC-MS3	1,77	µg/L
	VC	GC-MS3	3,96	µg/L
	Ethene	GC1	0,001162*	mg/L
	Ethane	GC1	0,001162*	mg/L
Øvrige	Bromid	Ion kromatograf	0,11/0,09**	ppm
	Chlorid	Ion kromatograf	0,04/0,03**	ppm
	Dhc. Og vcrA		10 ³	Gener/prøve
	C12 og C13 isotoper		1	nmolC/prøve

*Ikke lavet validering endnu

** detektionsgrænse for 1-10ppm/10-100ppm ved 500µSiemens

*** Kvantifikationsgrænse

Bilag F

Målte isotop fractioneringer i udvalgte kerneprøver. De gule felter er dybder, hvor det forventes at finde en top. Hvis der ingen værdi er i et felt er der ikke fundet en top eller også har toppen været meget lille.

	Dybde	TCE	cisDCE	transDCE	1,1-DCE	VC	1,1-DCA
	m	d13C	d13C	d13C	d13C	d13C	d13C
		[‰]	[‰]	[‰]	[‰]	[‰]	[‰]
C1	4.78						
	4.87						
	4.88						
	4.93		-2.6			8.7	-27.9
	4.95		-10.2				-27.8
	4.96						
	4.97		-7.7			-26.7	

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39

C2	6.26		-23.9				-26.0
	6.34		-23.523				
	6.38		-23.323				
	6.40		-23.337				
	6.41		-23.9		-50.7		-27.3
	6.42		-23.146				
	6.44		-23.275				
	6.45	-16.7					
	6.47		-23.284				
	6.48		-23.423				
	6.49	-22.7	-24.3				-27.6
	6.51		-23.851				
	6.55		-24.125				
	6.60	-23.2	-25.0				-29.0
	6.97		-24.074				
	7.00		-24.403				
	7.02	-23.4	-24.6	-30.8			
	7.04		-23.246				
	7.06		-22.965				
	7.07	-14.7	-23.5	-30.8			
	7.10		-23.7	-30.9			
	7.13		-23.5				
	7.15	-22.2	-23.5	-31.2			
	7.30	-23.8					
	7.39						
	7.49	-21.7	-32.6				-28.7
	7.66	-20.3	-29.8				-27.0

Vurdering af stimuleret in-situ reduktiv dechlorering i lermatricen på Gl. Kongevej 39
