Miljøprojekt Nr. 544 2000

Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening

Naturlig nedbrydning af olie og chlorerede opløsningsmidler i grundvandet på Drejøgade 3-5

Anders G. Christensen og Charlotte E. Riis

NIRAS



Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Miljøprojekt

Naturlig nedbrydning af olie og chlorerede opløsningsmidler i grundvandet på Drejøgade 3-5.

Resumé

Nærværende projekt beskæftiger sig med naturlig nedbrydning af oliekomponenter og chlorerede opløsningsmidler i grundvandet på lokaliteten Drejøgade 3-5, København Ø. Der er observeret fire forureningskilder på lokaliteten: En oliekilde og en PCE-kilde, der falder sammen centralt på lokaliteten samt to PCE-kilder på den sydvestlige del af lokaliteten.

Der er foretaget en detaljeret redoxkarakterisering af grundvandet på lokaliteten og nedbrydningsprocesserne, der foregår på lokaliteten, er karakteriseret og til dels kvantificeret. Nedbrydningsraterne for de givne processer er desuden estimeret. Endvidere er udvalgte analyseog prøvetagningsmetoder for ilt, jern og methan i grundvand vurderet.

Indhold

Forord	5
Sammenfatning og konklusioner	7
Summary and conclusions	9
1 INDLEDNINC	11
	,
1.1 BAGGRUND.	
1.2 FORMAL	
2 HYDRAULISKE PARAMETRE	13
2.1 STRØMNINGSRETNING	
2.2 HYDRAULISK LEDNINGSEVNE OG PORØSITET	
2.3 POREVANDSHASTIGHED	14 1 <i>4</i>
2.4 Soki Hon	
2.6 GASFASETRANSPORT	15
3 PRØVEUDTAGNING, FELTMÅLINGER OG ANALYSE	TEKNIK 17
	17
3.1 FELTPARAMETRE	/ 1 17
3.1.1 III, temperatur, p11, teaningsevne og redoxpotentiale 3.1.2 Sulfid	
3.1.3 Brint	
3.2 INDIKATORPARAMETRE	
3.2.1 Ilt og aggressivt kuldioxid	
3.2.2 Nitrat, mangan, jern (ufiltreret), sulfat, bikarbonat, pH	, NVOC og
chioria 18 3.2.3 Jern (filtraret)	18
3.2.4 Lattergas (N ₂ O)	
3.2.5 <i>Methan</i>	
3.3 ORGANISKE STOFFER	
3.3.1 Total kulbrinter, BTEX og TMB	
3.3.2 PCE, TCE, PCM, TCM og TCA	
3.3.4 Propan ethen og ethan	19 19
3.4 SAMMENLIGNING AF FORSKELLIGE ANALYSEMETODER	
3.4.1 Ilt	
3.4.2 Jern	
3.4.3 Methan	
3.4.4 Ethen	20 20
5.4.5 Druu	
4 FORURENINGSSITUATIONEN I GRUNDVANDSZONE	N21
4.1 UDBREDELSE AF OLIEKOMPONENTER	
4.1.1 Total kulbrinter	
4.1.2 BTEX	
4.1.5 TIMB 4.2 Udrredei sen af c'hi orfrede opi øsningsmidi fr	
4.2.1 PCE	
4.2.2 TCE	
4.2.3 DCE/VC/ethen/ethan	
5 GRUNDVANDSKEMISK KARAKTERISERING	25
5.1 ΚΑΡΑΚΤΕΡΙΣΕΡΙΝΟ ΑΕ DET ΠΡΑΥΙΡΚΕDE ΟΡΙΙΝΟΥΑΝΟ	25
5.2 KONCENTRATIONSFORDELINGEN AF DE GENERELLE VANDKEN	MISKE
PARAMETRE	25

5.3 F	REDOXZONERING	
5.3.	1 Metode til redoxzonering	26
5.3.	2 Horisontal redoxzonering	27
Red	loxzonering ud fra vandkemi	27
Met	hanogenese, sulfatreduktion og jernreduktion	27
Nitr	atreduktion	27
Aer	obe forhold	
Red	loxzonering ud fra brintkoncentrationen	
San	imenfatning	
5.4 E	STIMATION AF DEN NATURLIGE OMSÆTNING I AQUIFEREN	
5.4.	1 Nedbrydning af BTEX	
Nea 5 1	brydningsrater for BIEX	
5.4. V.1	2 Kvantificering af BIEX-omsætning i aquiferen	29
Ки Род	siojmeioaen	
Kea San	oxmeloden	
5 A	amenjunung	
J.4. Rođ	uktiv dechlorering	
Δor	ah ag angerah avidation	31
Neo	lbrydningsrater for chlorerede ethener	32
54	4 Aquiferens naturlige nedbrydningskapacitet af chlorerede	
Vur	dering ud fra redoxzonering	32
Wie	demeiers pointsystem	
		~-
) NE	DBRYDNINGSPROCESSER	
6.1 (DLIEKOMPONENTER	35
6.1.	1 Generel beskrivelse af observeret fane	35
6.1.	2 TMB	35
6.2 0	CHLOREREDE OPLØSNINGSMIDLER	35
6.2.	1 Generel beskrivelse af observerede faner	35
6.3 S	AMMENFATNING AF OBSERVEREDE NEDBRYDNINGSPROCESSER	
6.3.	1 BTEX	
Arli	g mængde nedbrudt olie	
<i>6.3</i> .	2 Chlorerede opløsningsmidler	
0.3.	3 BIEX sammenholdt med chlorerede opløsningsmidler	
6.4 l	JSIKKERHEDER PA RATEBESTEMMELSE	
EF1	FEKTEN AF NEDBRYDNING UNDER NATURLIGE FOR	HOLD41
717	Ο ΕΛΝΕΤΥΔΕΡ ΒΆ ΠΡΕΙΦΟΛΟΕ	/1
72 (RUNDVANDSKVALITETSKRITERIER	41
7.2 (
s KO	NKLUSION	43
RE.	FERENCER	45
Bilag 1	Analysemetoder for laboratorieanalyser	
Bilag 2	Resultater af feltmålinger og vandanalyser	
Silag 3	Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af	
- and c	oliekomponenter	
A neliS	Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af chlorerede	•••••
mag 4	onloging agridlar	i
	Opiøsiningsininger	
snag 5	vurderet norisonial koncentrationsfordering af feliparame	etre og
	naturiige kemiske parametre	•••••
Silag 6	Vertikale koncentrationsprofiler	•••••
Silag 7	Moniteringsboringens opbygning	•••••
Bilag 8	Kvantificering af den naturlige omsætning af BTEX ud fr	a
	kulstofmetoden	
Bilag 9	Wiedemeiers pointsystem: Udregning af pointsum for hvi	dt filter

Forord

Nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler under naturlige forhold er sjældent belyst i forhold til nedbrydning af oliekomponenter. Denne rapport beskriver en række forhold vedrørende nedbrydning under naturlige betingelser ved tilstedeværelsen af både en olieforurening og en forurening med chlorerede opløsningsmidler.

BaggrundPå lokaliteten Drejøgade 3-5, København Ø har NIRAS Rådgivende ingeni-
ører og planlæggere A/S implementeret et afværgeanlæg med vakuumventi-
lering og air sparging fra vandrette boringer for Miljøkontrollen, Køben-
havns Kommune og Miljøstyrelsen som et led i Teknologiudviklingspro-
grammet for jord- og grundvandsforurening. Med henblik på at dokumentere
virkningen af dette anlæg, er der installeret et omfattende net af monite-
ringsboringer på lokaliteten.

Med udgangspunkt i baselinestudiet, hvor der blev observeret tegn på nedbrydning af såvel oliekomponenter som chlorerede opløsningsmidler, blev der – ligeledes i Miljøkontrollens og Miljøstyrelsens regi (under Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening) – iværksat en undersøgelse af nedbrydningsforholdene, når en forurening med oliekomponenter og chlorerede opløsningsmidler interfererer. Formålet med dette var at vurdere, om nedbrydningen under naturlige forhold er så effektiv, at forureningen ikke udgør en risiko for grundvandsressourcen. I forbindelse hermed blev der foranstaltet en supplerende moniteringsrunde. Disse to moniteringsrunder udgør datagrundlaget for nærværende undersøgelse. Data i denne rapport er indsamlet inden igangsættelsen af afværgeforanstaltningerne.

Arbejdet er udført af NIRAS Rådgivende ingeniører og planlæggere A/S for Miljøkontrollen, Københavns Kommune og Miljøstyrelsen. Poul L. Bjerg, Institut for Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet har medvirket som faglig sekretær ved rapporten.

Sammenfatning og konklusioner

	Nærværende projekt beskæftiger sig med naturlig nedbrydning af oliekom- ponenter og chlorerede opløsningsmidler i grundvandet på lokaliteten Drejøgade 3-5, København Ø. Der er observeret fire forureningskilder på lokaliteten: En oliekilde og en PCE-kilde, der falder sammen centralt på lokaliteten samt to PCE-kilder på den sydvestlige del af lokaliteten.
Formål	Formålet med projektet har været at foretage en detaljeret redoxkarakterise- ring af grundvandet på lokaliteten, at karakterisere og til dels kvantificere de nedbrydningsprocesser, der foregår på lokaliteten, samt at estimere nedbryd- ningsraterne for de givne processer. Ydermere har det været intentionen med projektet at vurdere udvalgte analyse- og prøvetagningsmetoder af ilt, jern og methan i grundvand.
Datagrundlag	Datagrundlaget for undersøgelserne er feltmålinger og laboratorieanalyser, udført i to moniteringsrunder i 1998. Databehandlingen er foretaget med henblik på at kortlægge redoxforholdene i grundvandsmagasinet, at vurdere og kvantificere olienedbrydningen, at vurdere nedbrydningen af de chlorere- de opløsningsmidler samt at se på samspillet mellem forureningsudbredel- sen, redoxforholdene og nedbrydningens forløb på lokaliteten.
Prøvetagning	Ved prøvetagning af meget flygtige komponenter (f.eks. methan, vinylchlo- rid) anbefales det, at der anvendes metoder, som forhindrer, at vandprøven kommer i kontakt med atmosfærisk luft. Ydermere anbefales det, at ilt måles i felten i flowcelle, samt at jern filtreres i felten direkte fra boringen.
Redoxforhold og forurening på Drejøgade	På Drejøgade er der fundet stærkt reducerede forhold (sulfatreduktion og methanogenese) ved oliekilden, jern- og sulfatreduktion i fanen nedstrøms herfor og aerobe og nitratreducerende forhold på den øvrige del af grunden. Oliekomponenterne nedbrydes fra et koncentrationsniveau på 12 mg/l til 0,5 mg/l målt som total kulbrinter i en nedstrøms afstand på ca. 60 meter fra kilden. Det vurderes, at der foregår en olieomsætning på 25-75 kg olie/år i kilden. 1.ordens nedbrydningsrater er estimeret til 0,008-0,01 dag ⁻¹ for total BTEX og 0,005-0,007 dag ⁻¹ for total kulbrinter. Omsætningen forårsager de sulfatreducerende og methanogene forhold, der observeres ved olie-hot spot.
Forureningsfaner	Der observeres 2 fanetyper af chlorerede opløsningsmidler: En fane, der falder sammen med olie-fanen, samt en fane, der alene indeholder chlorerede forbindelser. I den første fane, hvor der er stærkt reducerede forhold, foregår der en omfattende reduktiv dechlorering, idet 99,5% af PCE omdannes til nedbrydningsprodukter. 3,25% af PCE nedbrydes fuldstændigt til ethen. I den anden fane, hvor der er aerobe og nitratreducerende forhold, forløber dechloreringen ikke lige så fuldstændigt, idet intet PCE nedbrydes fuldstæn- digt til ethen. Endvidere omdannes her kun 4,9% af PCE til nedbrydnings- produkter.
	For både oliekomponenter og chlorerede opløsningsmidler ses grundvands- koncentrationerne at aftage med dybden, hvorfor der ikke i de dybere grund- vandsfiltre (12-12,5 og 14,5-15 m.u.t.) ses samme markante redoxzonering som i det øverste (hvide) filter i den mættede zone (9,5-10 m.u.t.).
	Undersøgelserne på Drejøgade har tydeligt bekræftet den formodede sam- menhæng mellem olie-udbredelsen, redoxkemien og nedbrydningspotentia-

let for chlorerede opløsningsmidler i aquiferen. De mest reducerede forhold findes, hvor oliekoncentrationen er størst, mens de svagt reducerede hhv. oxiderede forhold findes i det mht. olie upåvirkede grundvand. I den stærkt reducerede zone nedbrydes mest PCE og fuldstændig dechlorering optræder. De chlorerede forbindelser består her hovedsageligt af nedbrydningsprodukter. I den svagt reducerede zone nedbrydes der kun lidt PCE, og der forekommer ikke fuldstændig dechlorering. I denne zone findes der fortrinsvist højere chlorerede forbindelser (PCE og TCE).

For de chlorerede opløsningsmidler er der som nævnt en tæt sammenhæng mellem hvilke redoxforhold forhold, der er i aquiferen, og hvor fuldstændigt dechloreringen forløber. Hvis der ikke er nok organisk stof tilgængeligt for bakterierne og dermed ikke tilstrækkeligt reducerede forhold, vil nedbrydningen kun forløbe delvist, og der vil akkumuleres toksiske nedbrydningsprodukter (særlig vinylchlorid). Hvis forureningen ikke skal udgøre en risiko over for grundvandsressourcen, er det en forudsætning, at PCE og TCE er nedbrudt til koncentrationer under grundvandskvalitetskriteriet, og at der ikke er dannet andre stoffer, som overskrider grundvandskvalitetskriteriet. Da PCE og TCE er hhv. unedbrydeligt og langsomt nedbrydeligt under aerobe forhold, skal nedbrydningen af disse to stoffer være foregået, når de stærkt reducerede forhold ophører.

Summary and conclusions

	This project comprises natural attenuation of oil components and chlorinated solvents in the groundwater at the locality Drejøgade 3-5, Copenhagen. Four sources of contamination have been observed at the site: One oil source and one PCE source, which coincide at the centre of the site, and two PCE sources on the south-western part of the site.
Purpose	The purpose of the project has been to perform a detailed redox characteri- sation of the groundwater at the site. The degradation processes which take place at the site can then be characterised and quantified, and the degradation rates for the given processes estimated. Furthermore, the intention of the project has been to evaluate selected methods to analyse and sample oxygen, iron and methane in groundwater.
Background data	The background data for the investigations is field measurements and lab- analyses, carried out during two monitoring campaigns in 1998. The data has been used to map the redox conditions in the groundwater reservoir, to as- sess and quantify the oil degradation, to assess the degradation of the chlo- rinated solvents, and furthermore to correlate the spreading of the contami- nation plume, the redox conditions and the extent of degradation at the lo- cality.
Sampling	For sampling of very volatile components, it is recommended that methods preventing contact with atmospheric air are adopted. Furthermore, it is rec- ommended that oxygen is measured directly in the field in a flowcell, and that iron is filtrated during the sampling procedure in the field.
Redox conditions	In Drejøgade, strongly reduced conditions (sulphate reduction and methano- genesis) are found at the oil source, iron and sulphate reduction is seen in the plume down streams and aerobic and nitrate reducing conditions are seen in the remaining part of the site.
and contaminants at Drejøgade	The oil components are degraded from a concentration level at 12 mg/l at source to 0.5 mg/l total hydrocarbons approx. 60 m downstream from the source. It is assessed that 25-75 kg oil/year are degraded at and downstream of the source. First order degradation rates are estimated at $0.008 - 0.01$ day ⁻¹ for total BTEXs and $0.005 - 0.007$ day ⁻¹ for total hydrocarbons. The degradation causes the sulphate reducing and the methanogenic conditions, which are observed at the oil hotspot.
Contaminant plumes	Two types of chlorinated solvent plumes are observed: A plume coinciding with the oil plume and one solely containing chlorinated solvents. In the oil plume, where there are strongly reduced conditions, a significant reductive dechlorination takes place, in that 99.5% of the content of PCE is transformed into degradation products. 3.27% of the PCE is completely transformed into ethene. In the other plume with aerobic and nitrate reducing conditions, the dechlorination process is not as effective, since only 4.9% of the PCE is transformed into degradation products. No PCE is completely degraded into ethene.
	For both oil components and chlorinated solvents, the groundwater concen- trations are observed to decrease with depth (down to 15 mbgl), which is why the characteristic redox zonation observed in the upper (white) filter

(9,5-10 mbgl) in the saturated zone is not seen in the deeper groundwater filter.

The investigations in Drejøgade have clearly confirmed the expected connection between the oil spreading, the redox chemistry, and the degradation potential for chlorinated solvents in the aquifer. The most reduced conditions are found where the oil concentrations are the greatest, while the less reducing or the oxidating conditions are found in the groundwater unaffected by the oil plume. In the strongly reduced zone, most PCE is degraded, and complete dechlorination occurs. Here, the chlorinated compounds mainly comprise degradation products. In the slightly reduced zone, only a little amount of PCE is degraded, and complete dechlorination does not occur. Mainly higher chlorinated compounds (PCE and TCE) are found in this zone.

For the chlorinated solvents there is, as mentioned earlier, a close correlation between the redox conditions in the aquifer and the extent of the dechlorination. If the amount of organic matter is insufficient for the bacteria to generate the strongly reduced conditions in the aquifer, the degradation will only occur to a certain extend, and toxic degradation products (espec. vinyl chloride) will be accumulated. As PCE and TCE are not or only slowly degradable under aerobic conditions, it is a prerequisite for the application of natural attenuation as a remediation technology that these two components are degraded within the strongly reduced section of the contaminated plume.

1 Indledning

1.1 Baggrund

På Drejøgade 3-5 på Østerbro i København har der fra 1897 været farveriog renserivirksomhed, i forbindelse med hvilke, der er anvendt olieprodukter og tetrachlorethen (PCE). I starten af 1970'erne ophørte virksomheden, og plejehjemmet Fælledgården blev bygget i 1976. Plejehjemmet består af to karréer på 5 etager samt kælder. På figur 1.1 ses situationsplanen for lokaliteten med angivelse af den formodede forureningsudbredelse.



Område med PCE-forurening i poreluft- og grundvand

- Sandsynligt PCE-hot spot (kraftig poreluft- og grundvandsforurening)
- Moniteringsboringer (MB1 MB17)
- Ældre undersøgelsesboringer

Figur 1.1

Situationsplan med formodet forureningsudbredelse

Aktiviteterne i forbindelse med de tidligere virksomheder har medført en kraftig forurening af jord og grundvand med olie og chlorerede opløsningsmidler. Forureningen påvirker indeklimaet, og der er derfor iværksat afværgeforanstaltninger. Samtidig med at Københavns Kommune – Miljøkontrollen har igangsat afværgeforanstaltninger, har Miljøstyrelsen igangsat et teknologiudviklingsprojekt. Afværgeprojektet udføres ved en kombination af vakuum ventilering og airsparging.

MoniteringsnetFor at kunne monitere effekten af vakuum ventilering og airsparging er der
etableret et detaljeret net af moniteringsboringer, som vist på situationspla-
nen på bilag 1. I den mættede zone er der etableret 15 boringer fordelt over
grunden med filtre i 3 niveauer.

Grundvandsforureningen med olie og chlorerede opløsningsmidler er karakteriseret i alle filtrene. Ca. halvdelen af prøverne er analyseret for nedbrydningsprodukter fra PCE samt en række parametre til beskrivelse af det geokemiske miljø.

Disse analyser indikerer en væsentlig igangværende naturlig nedbrydning af olieforurening, samt en omfattende nedbrydning af PCE. Projektet havde til formål at identificere eventuelle nedbrydningsprocesser og kvalitativt beskrive disse. En egentlig detaljeret kvantitativ beskrivelse af bl.a. nedbrydningskinetikken for f.eks. BTEX, PCE, mv. lå således uden for rammerne af det oprindelige projekt.

1.2 Formål

Formålet med dette projekt er, ud fra tidligere samt supplerende analyser af nedbrydningsprodukter og geokemiske parametre, at beskrive følgende:

- Vurdering af analyse- og prøvetagningsmetoder.
- Nedbrydningsprocesserne inden for den del af aquiferen, der ikke tidligere fandtes analyser fra.
- Detaljeret redoxkarakterisering både i og uden for det forurenede område.
- Estimation af nedbrydningsrater for BTEX og chlorerede opløsningsmidler i aquiferen.
- Vurdering af relevante parametres betydning for nedbrydningshastigheden og ratebestemmelsen.

2 Hydrauliske parametre

2.1 Strømningsretning

Potentialet i det primære magasin, som befinder sig 8-8,5 meter under terræn (mut) er pejlet i flere omgange. I 1998 er der udført 5 pejlerunder: Potentialebilledet er som vist på figur 2.1 i samtlige pejlerunder. Ud fra pejlingerne konkluderes det, at strømningsretningen er sydøstlig.



Moniteringsboringer (MB1 - MB17)

- Ældre undersøgelsesboringer
- Potentialeniveau (kote) bestemt ved pejlinger
 Strømningsretning bestemt ved pejlinger

Figur 2.1 Potentialekort

Grunden er bebygget med en 5-etagers karré-bebyggelse, med P-kælder under den vestlige karré mod Hesseløgade og kælder under en del af Drejøgade-karréen. Terrænkoter i området er beliggende omkring kote +12, med kælderniveauet ca. 3-4 m herunder. Geologien består øverst af et fyldlag med en mægtighed på op til ca. 3 m, afhængig af om der er kælder eller ej. Lokalt, hvor de øverste 1-2 m er intakte, kan der træffes moræneler. Under fyldlaget træffes en relativt homogen smeltevandsaflejring af sand, der fortsætter ned i den umættede zone til kote –4 eller dybere. Sandlaget er svagt leret i den umættede zone, og fintmellemkornet herunder.

Det primære magasin udgøres af smeltevandsaflejringen, der formodes at stå i hydraulisk kontakt med kalken. Magasinet har frit vandspejl og grundvandsspejlet findes i kote ca. +3,5, svarende til ca. 8,5 m.u.t. Den overordnede strømningsretning forventes i øst-sydøstlig retning ud mod Øresund.

2.2 Hydraulisk ledningsevne og porøsitet

I /Ref.1/ er den hydrauliske ledningsevne beregnet ud fra kornkurver vha. 5 forskellige empiriske formler. Den hydrauliske ledningsevne varierer fra $0.5 \cdot 10^{-5}$ til $55 \cdot 10^{-5}$ m/s i beregningerne. Den effektive porøsitet er skønnet til 0.33.

2.3 Porevandshastighed

I /Ref.1/ er der foretaget flere beregninger af den gennemsnitlige lineære porevandshastighed ud fra kornkurver og potentialekort. Hastighederne ligger i intervallet 1-115 m/år.

I beregningerne af nedbrydningsraterne (afsnit 6.3) anvendes en porevandshastighed på 50 m/år.

2.4 Sorption

Sorptionen til jorden er ikke blevet estimeret, idet de eksisterende TOC målinger på sedimentet var fejlbehæftede /Ref. 17/. I selve fanen forventes det, at sorption-desorption er i ligevægt, da sedimentet her har været i kontakt med forureningen længe.

2.5 Fortynding

Trimethylbenzener (TMB) findes oftest sammen med BTEX og anses for svært nedbrydelige under anaerobe forhold i de fleste grundvandsmagasiner /Ref. 9, 12/. I så fald betragtes de som konservative stoffer. De er derfor forsøgt benyttet til beregning af den fortynding af fanen, som finder sted nedstrøms kilden.

I bilag 3 er optegnet isokoncentrationskurver for de 3 TMB i hvidt filterniveau. Fortyndingen er beregnet for forskellige strømningsretninger. Den mindste fortyndingsfaktor er 500 gange. Ved denne faktor vil fortyndingen i sig selv medføre en koncentration af olie og opløsningsmidler nedstrøms kilden, som er langt mindre end de observerede koncentrationer.

Det vurderes således, at koncentrationsnedgangen af TMB på 4 størrelsesordener mellem kilden (MB6 og MB7) og de nedstrøms boringer (MB11 og Mb14) skyldes nedbrydning. TMB kan altså ikke betragtes som konservative stoffer i den pågældende aquifer og kan således ikke benyttes til beregning af fortyndingen.

Trimethylbenzener

Isokoncentrationskurver for chlorid er optegnet i bilag 5. Der ses ingen tendens i den horisontale fordeling i chloridkoncentrationen. I/Ref.1/ ses, at der er en nær korrelation mellem koncentrationen af natrium og chlorid, hvorfor chloridindholdet i jorden antages at stamme fra vejsaltning. Koncentrationsvariationen af både natrium og chlorid inden for lokaliteten bevirker, at chlorid ikke kan anvendes som tracer.

Ser man på summen af de chlorerede ethener i boringerne MB6 og MB11, findes totalkoncentrationer på 3,9 μ mol/l (μ M) i MB6 og 3,4 μ M i MB11. Koncentrationsnedgangen på 13% kan tilskrives fortynding. Disse tal tyder ikke på, at fortynding har en afgørende betydning for koncentrationsfaldene i fanen. Dog er det vanskeligt at drage konklusioner om fortynding mellem to punkter ud fra grundvandsforureningen, idet poreluftforureningen optræder som diffus kilde til grundvandsforureningen over hele området.

Nedsivningen på lokaliteten er lille, da området er befæstet. Ydermere vil dispersionen som følge heraf typisk først blive betydende for koncentrationsfordelingen i fanen over større afstande. I denne fane ses transportafstande på ca. 60-85 meter.

Da hverken chlorid eller TMB kan anvendes som konservativ tracer, er det ikke muligt at kvantificere fortyndingsbidraget. Da det yderligere vurderes, at fortynding er lille sammenlignet med nedbrydningen, som reducerer koncentrationerne med flere størrelsesordener, korrigeres der ikke for fortynding i beregningerne i det følgende.

2.6 Gasfasetransport

Afdampning af forureningskomponenter fra vandfasen til poreluften er en fjernelsesmekanisme, der ikke korrigeres for. Nedbrydningsraterne vil derfor inkludere denne form for afdampning.

Yderligere korrigeres ikke for afdampning af methan til poreluften samt tilførsel af ilt fra atmosfæren, hvilket bevirker, at den totale olieomsætning kan undervurderes.

Beregning af stoffluxen igennem den kapillære zone ligger uden for rammen af dette projekt, men kan sandsynligvis kvantificeres på baggrund af data fra de 3 diskrete filterniveauer i den umættede zone.

3 Prøveudtagning, feltmålinger og analyseteknik

I alle moniteringsfiltre er der installeret N_2 -drevne Montejuspumper, som kan presse vandet fra filtret til terræn. Moniteringsboringerne er kendetegnet ved betegnelsen MB. Vandprøver udtaget fra andre boringer er udtaget med en peristaltisk pumpe.

Bortset fra feltparametrene og lattergas er alle parametrene analyseret på analyselaboratorium. Enkelte parametre er også analyseret på Institut for Miljøteknologi (IMT) på Danmarks Tekniske Universitet (DTU) som beskrevet i /Ref.1/. Analyselaboratorium og metode for de enkelte parametre findes i bilag 1.

3.1 Feltparametre

3.1.1 Ilt, temperatur, pH, ledningsevne og redoxpotentiale

Disse fem parametre er alle målt i en flowcelle, som gennemstrømmes af vand direkte fra boringen. Målingen er foretaget med elektroder, som er specifikke for de forskellige parametre. Redoxpotentialet er målt med en gelelektrode med fast KCl-elektrolyt, WT-PE-Pt, Screw cap 57. Ledningsevne, ilt og pH er målt på følgende apparater: henholdsvis WTW Conductometer LF-191, WTW Microprocessor Oximeter Oxi 196 samt WTW Microprocessor pH-meter pH 196.

3.1.2 **Sulfid**

Sulfid blev udtaget i en 3 ml-sprøjte i ubrudt stråle direkte fra boringen for at minimere kontakten med luften. Derefter blev den filtreret i et 0,2 μ m Whatman-filter direkte ned i en cuvette, der var tilsat reagens A (faktor F=1,63). 2 ml prøve reagerer med reagens A i 20 minutter og analyseres på Dr. Lange spektrofotometer; DR LANGE Digital Photometer LP1W, ved 660 nm. Der sammenlignes med en blindprøve, bestående af 0,2 ml reagens A + 2 ml destilleret vand, der ligeledes reagerer i 20 minutter inden analyse /Ref. 1/.

3.1.3 Brint

Vandstrømmen fra boringen ledes igennem en glaskolbe med et septrum. Gennem septret injiceres 5 ml N_2 . Det antages, at der efter 20 min har indstillet sig en ligevægt mellem brint i vandfasen og i gasfasen. Der udtages en prøve af gasfasen efter 20 og 25 min, som straks analyseres på GC. For detaljer henvises til /Ref. 1/. Denne metode ligger til grund for resultaterne, angivet i bilag 2 og 5.

Der er yderligere foretaget laboratorieanalyse af brint. Prøven er udtaget ved, at vand strømmer direkte fra boringen ned i en tedlarpose. Derefter er prøven sendt til Miljø Kemi for analyse ved GC-TCD (varmetrådsdetektor).

3.2 Indikatorparametre

3.2.1 Ilt og aggressivt kuldioxid

Vandprøven udtages ved, at vand direkte fra boringen ledes ned i en vinklerflaske med pulver til konservering. Når flasken er fyldt, lukkes denne og sendes til AnalyCen for analyse. Analysen for ilt foretages inden 24 timer.

3.2.2 Nitrat, mangan, jern (ufiltreret), sulfat, bikarbonat, pH, NVOC og chlorid

Vandprøven udtages ved, at vand direkte fra boringen ledes ned i en plastflaske. Når flasken er fyldt, og der har været overløb svarende til flaskens volumen, lukkes denne og sendes til AnalyCen for analyse.

3.2.3 Jern (filtreret)

Vandprøven udtages ved, at vand direkte fra boringen filtreres i 0,1 μ m filter og ledes ned i en glasflaske. Flasken er i forvejen tilsat syre for konservering af prøven. Når glasset er fyldt, lukkes det og sendes til AnalyCen for analyse.

3.2.4 Lattergas (N₂O)

Fra en ubrudt stråle fra boringen udtages vand direkte i en sprøjte. Prøven overføres til venojectglas, som indeholder konserveringsmiddel. I laboratoriet udtages en del af headspacen i glasset og analyseres ved GC-ECD. For detaljer henvises til /Ref.1/.

3.2.5 Methan

Koncentrationen af methan er blevet bestemt på 4 forskellige måder, hvor det er hhv. prøveudtagningen og laboratoriet, der har været varierende.

I alle filtre udtages vandprøver ved, at vand direkte fra boringen ledes ned i et membranglas. Når glasset er fyldt, og der har været overløb svarende til flaskens volumen, lukkes denne og sendes til AnalyCen for analyse ved GC-FID. Denne metode ligger til grund for resultaterne vist i bilag 2.

Følgende 3 metoder er ikke benyttet i alle filtre, men de benyttes til sammenligning af metoder:

Fra en ubrudt stråle fra boringen udtages vand direkte i en sprøjte. Prøven overføres til venojectglas, som indeholder konserveringsmiddel. I laboratoriet på IMT (DTU) er en del af headspacen i glasset udtaget og analyseret ved GC-FID. For detaljer henvises til /Ref.1/.

Vandprøver udtages ved, at vand strømmer direkte fra boringen ned i en tedlarpose henholdsvis i en glasflaske, som fyldes helt, indtil der har været overløb svarende til flaskens volumen. Derefter sendes prøverne til Miljø Kemi for analyse ved GC-FID.

3.3 Organiske stoffer

3.3.1 Total kulbrinter, BTEX og TMB

Vandprøven udtages ved, at vand direkte fra boringen ledes ned i et 1 liter redcapglas med septum. Når flasken er fyldt, og der har været overløb svarende til flaskens volumen, lukkes denne og sendes til AnalyCen for analyse. Total kulbrinter analyseres ved GC-FID og TMB analyseres ved GC-MS.

3.3.2 PCE, TCE, PCM, TCM og TCA

Vandprøven udtages ved, at vand direkte fra boringen ledes ned i et 1 liter redcapglas med septum, som beskrevet ovenfor. Glasset er forskyllet fra laboratoriet og sendes efter fyldning til AnalyCen for analyse ved GC-ECD.

3.3.3 DCE og VC

Vandprøven udtages ved, at vand direkte fra boringen ledes ned i et 1 liter redcapglas med septum, som beskrevet ovenfor. Prøven sendes til Miljø Kemi for analyse ved GC-MS-SIM.

3.3.4 **Propan, ethen og ethan**

Vandprøven er dels udtaget som vandprøven til analyse for DCE og VC og dels ved, at vandet ledes direkte fra boringen ned i en tedlarpose, der fyldes ca. 1/5 med vand. Begge emballagetyper er sendt til Miljø Kemi for analyse ved GC-FID. Det er prøvetagningsmetoden med tedlarposerne, dvs. headspace-teknikken, der ligger til grund for resultaterne, som er vist i bilag 2.

3.4 Sammenligning af forskellige analysemetoder

3.4.1 Ilt

Iltmåling i felten

Filtrering af jern

Felt og laboratoriemålingerne er begge vist i bilag 2. I 36 af de 38 filtre er koncentrationen af ilt højere ved laboratoriemålingen end feltmålingen. Differencen er mellem 0,18 og 4,7 mg/l i 34 filtre og i to filtre er differencen 11-12 mg/l. De to sidstnævnte målinger må regnes for fejlagtige. Differencen i de 34 andre filtre, må tilskrives iltning af prøven under prøvetagningen eller den videre transport og behandling. Resultaterne understreger følsomheden af denne parameter og vigtigheden af, at analysen foretages i felten i en flowcelle.

En fejlagtig iltmåling vil medføre en forkert vurdering af redoxforholdene samt fejl i kvantificeringen af olieomsætningen.

3.4.2 Jern

I bilag 2 og 5 (kurve 19 og 20) er vist koncentrationen af jern i filtre, hvor prøven blev filtreret henholdsvis ikke filtreret i felten. Heraf ses, at koncentrationen i den filtrerede prøve er mindre end koncentrationen i den ufiltrerede. /Ref.1/ har vist, at den filtrerede prøve udgør ca. 75 % af den ufiltrerede prøve. Procentdelen bliver endnu mindre ved lave koncentrationer (<10 mg/l). Ved høje koncentrationer bliver forskellen mellem filtreret og ufiltreret mindre markant. Ovenstående understreger vigtigheden af, at prøver filtreres i felten, så en fejlagtig karakterisering af grundvandskemien undgås. Forskellen skyldes formentlig, at der i den ufiltrerede prøve medtages opslemmede ferrijernforbindelser og lerpartikler, der opløses ved tilsætning af syre inden måling.

3.4.3 Methan

I /Ref.1/ er metoden, hvor vandprøven udtages i venojectglas henholdsvis i glasflaske sammenlignet. Konklusionen er, at indholdet af methan er konsekvent højere i venojectglassene end i glasflaskerne. Et lavt indhold af methan i vandet har tendens til ikke at blive registreret ved glasflaskemålingerne. Denne vurdering er foretaget ud fra 22 filtre.

En sammenligning af metoderne, hvor vand udtages i glasflasker henholdsvis i tedlarpose, viser, at koncentrationen målt i tedlarposerne er højest. Den procentvise forskel mellem koncentrationen i tedlarposer og i glasflasker ser

19

ud til at blive større des højere koncentrationen er af methan. Denne vurdering er foretaget ud fra 3 filtre.

Såfremt methanindholdet i vandet undervurderes, vil omsætningen vha. methanogenese ligeledes undervurderes.

Minimering af luftkontakt Metodesammenligningerne viser, at det er vigtigt at minimere den tid, som vandprøven er i kontakt med luften, og det anbefales at benytte venejoctglas eller tedlarposer.

De methankoncentrationer, der er angivet på isokoncentrationskortet side 24, bilag 5 er de højeste af resultaterne fra de 3 metoder.

3.4.4 Ethen

I 3 filtre, hvor der tidligere er konstateret et indhold af ethen, er der lavet en test af prøvetagningsmetoden. Testen viser, at koncentrationen af ethen i 2 af filtrene er 3 gange højere, når vandprøven udtages direkte i tedlarpose, end når vandprøven hældes i flaske (med overløb). I det sidste filter var koncentrationen af ethen nær detektionsgrænsen. Ovenstående indikerer, at kontakttiden mellem vandprøve og atmosfærisk luft influerer på den målte koncentration i vandfasen. Dette skyldes stoffets lave vandopløselighed og høje flygtighed. Ved valg af prøvetagningsmetode bør der derfor lægges vægt på, at kontakttiden minimeres, for ikke at undervurdere koncentrationen af ethen.

På baggrund af ovenstående vurderes tedlarposer at give de mest pålidelige ethenmålinger. Der findes p.t. ingen standardmetode til prøvetagning af ethen. Såfremt det fremover ønskes at måle ethen/ethan, bør en egnet metode verificeres.

En undervurdering af ethenindholdet i vandet vil føre til en undervurdering af den del af PCE eller TCE, der er fuldstændigt nedbrudt.

3.4.5 Brint

De to metoder til bestemmelse af indholdet af brint er udført med et halvt års mellemrum, hvorfor de fastlagte koncentrationer ikke er direkte sammenlignelige.

Ved den først benyttede metode (glasflaske) var koncentrationen af brint under detektionsgrænsen i vandprøver fra tre filtre. I den senere benyttede metode (feltmåling), måltes en højere koncentration af brint i 2 af de 3 filtre.

Som for ethen indikerer data, at kontakttiden mellem vandprøve og atmosfærisk luft har betydning for den målte koncentration i vandfasen pga. stoffets lave vandopløselighed og høje flygtighed. Ved valg af prøvetagningsmetode bør der derfor lægges vægt på, at kontakttiden minimeres, for ikke at undervurdere brintkoncentrationen.

En undervurderet brintkoncentration kan lede til en vurdering af redoxforholdene som værende mindre reducerede end egentlig forekommende.

4 Forureningssituationen i grundvandszonen

Filterdybder	I det følgende beskrives den horisontale udbredelse af oliekomponenter og chlorerede opløsningsmidler i tre niveauer under grundvandsspejlet. Selve filtrene er ca. 50 cm lange. Opbygningen af boringerne er skitseret i bilag 7. Hvidt filter er placeret med filterets midte ca. 0,5 meter under grundvands- spejlet i kote 2,1, rødt filters midte i kote –0,4 og midten af det blåt filter i kote –2,9. Undtaget herfra er boring MB5, hvis filtre er placeret ca. 1 meter højere end det generelle niveau. Kort over udbredelsen af forureningskom- ponenterne i alle tre filtre ses i bilag 3 (olie) og 4 (chlorerede opløsnings- midler). Samtlige analyseresultater findes i bilag 2.		
	4.1 Udbredelse af oliekomponenter		
	4.1.1 Total kulbrinter Koncentrationen af total kulbrinter i det øverste hvide filter er højest i borin- gerne MB1, MB2, MB5, MB6 og MB7, hvor niveauet er omkring 10.000 μ g/l (4.800-11.000 μ g/l). Koncentrationen falder hurtigt i sydøstlig retning (strømningsretningen) til cirka 500 μ g/l i MB10, MB11 og MB14. På tværs af strømningsretningen, i sydvestlig retning, falder koncentrationerne yderli- gere til mellem 10 og 100 μ g/l i MB9, MB12 og MB13.		
Vertikal fordeling af totalkulbrinter	Som det fremgår af side 1 i bilag 3, strækker forureningen sig helt ned i det blå filterniveau, hvor den højeste koncentration er på 5400 μ g/l i MB5. I den øvrige del af det blå filterniveau er koncentrationerne lave, omkring 10-200 μ g/l. Koncentrationerne i det midterste, røde filter er også lave generelt; omkring 5-220 μ g/l, bortset fra boringerne MB1 og MB5, hvor der er fundet koncentrationer på hhv. 7.200 og 11.000 μ g/l.		
Oliekilde	Dette tyder på, at der er en oliekilde i området ved boringerne MB1, MB2, MB5, MB6 og MB7, hvilket stemmer overens med, at der i denne zone er fundet fri fase af terpentin oven på grundvandsspejlet.		
	4.1.2 BTEX For BTEX'erne er billedet omtrent det samme som for total kulbrinter (side 2, bilag 3): Koncentrationerne er højest i området ved boringerne MB1, MB2, MB5, MB6 og MB7, hvor der er fundet koncentrationer på 1.000-2.500 μ g/l i det øverste, hvide filter. Også for BTEX'erne falder koncentrationerne drastisk over en kort afstand i grundvandets strømningsretning til under 100 μ g/l i MB11 og til under 5 μ g/l på den resterende del af grunden.		
Vertikal fordeling af BTEX	I det røde filterniveau er de højeste koncentrationer fundet i MB1 og MB5 til hhv. 4.363 og 2.696 μ g/l. Koncentrationsniveauet i de øvrige boringer er under 10 μ g/l. I det blå filterniveau ses samme koncentrationsfordeling. Her er maksimumkoncentrationen på 2823 μ g/l i MB5.		
	Koncentrationen af BTEX ses således at stige over dybden. Den vertikale koncentrationsfordeling af BTEX i strømningsretningen er afbildet i bilag 6.		

4.1.3 **TMB**

For TMB er koncentrationerne højest i boring MB6 og MB7; mellem 200 og 900 μ g/l for alle tre stoffer. Herfra falder koncentrationerne brat i nedstrøms retning til under 1 μ g/l. Billedet er således overordnet det samme som for både total kulbrinter og BTEX'er. Stofferne er alene målt i hvidt filterniveau.

4.2 Udbredelsen af chlorerede opløsningsmidler

PCE-indholdet i poreluften i det nederste filter i den umættede zone (gult) inden ventileringsanlæggets opstart er skitseret på figur 4.1a. Som det fremgår af figuren, er den kraftigste poreluftforurening fundet centralt på lokaliteten, med maksimum i MB7. Der ses en fanedannelse i sydøstlig retning.



Figur 4.1a Gult filter (kote 4,5). Koncentration i poreluft, mg/m³



Figur 4.1b Hvidt filter (kote 2,1). Koncentration i grundvand, $\mu g/l$



4.2.1 **PCE**

	Koncentrationerne af PCE i grundvandet er højest på den sydøstlige del af lokaliteten, som det ses af figur 4.1b samt side 4, bilag 4. For PCE er der fundet niveauer på 2200 μ g/l i MB15, 3900 μ g/l i MB10, 1000 μ g/l i MB12 og 1400 μ g/l i MB14 i hvidt filter. I de øvrige sydlige boringer er koncentra- tionerne i hvidt filter på 100-1000 μ g/l og under 10 μ g/l i boringerne på den nordlige del af lokaliteten. I de to nedre filtre er fordelingen omtrent den samme, blot er niveauet lavere, med maksimale koncentrationer på 2400 μ g/l PCE i MB12 i rødt filter og 130 μ g/l PCE i MB12 i blåt filter.
	Det bemærkes, at PCE-forureningen findes i den øverste del af grundvands- magsinet og at densitetsforskellen således ikke er slået igennem i forhold til den vertikale fordeling af forureningen. Dette indikerer, at PCE ikke optræ- der på fri fase, men kun på opløst form i grundvandet.
<i>PCE i poreluft og grund- vand</i>	PCE-forureningen i det øverste grundvandsfilter er ikke helt sammenfalden- de med forureningen i det nederste poreluftfilter, idet grundvandsforurenin- gen er forskudt mod syd i forhold til poreluften. Dette skyldes, at der sker nedbrydning af PCE i grundvandet, men ikke i poreluften. Der ses fanedan- nelse i sydøstlig retning i begge zoner.
	Den vertikale koncentrationsfordeling af PCE og TCE i strømningsretningen er afbildet i bilag 6.

4.2.2 **TCE**

TCE-koncentrationerne (side 5, bilag 4) er i hvidt filterniveau højest i MB10, MB13 og MB14, på hhv. 140, 270 og 180 μ g/l, faldende i opstrøms retning til under 10 μ g/l. I det røde filter er de højeste koncentrationer fundet i MB5 og MB14, på hhv. 390 og 700 μ g/l. På den midterste del af lokaliteten ligger koncentrationerne mellem 10 og 100 μ g/l, mens de i de øvrige boringer i dette filterniveau er under 2 μ g/l. I det blå filterniveau er der målt 89 μ g/l i MB5, hvor koncentrationsniveauet i de øvrige boringer i dette filterniveau er på 1-7,5 μ g/l.

4.2.3 DCE/VC/ethen/ethan

Summen af de lavere chlorerede forbindelser samt de uchlorerede nedbrydningsprodukter er højest i MB6, MB7 og MB14 (2500-3800 µg/l) faldende på tværs af strømningsretningen og i opstrøms retning til under 1 µg/l. Det samme billede tegner sig i det røde og det blå filterniveau, hvor maksimumskoncentrationerne dog er noget lavere; 38 µg/l i MB5 i rødt filter og 162 µg/l i MB5 i blåt filter. I det røde filter er der fundet koncentrationer på over 10 µg/l i en fane nedstrøms fra MB5. I de øvrige boringer i disse to filterniveauer er koncentrationsniveauet under 2 µg/l.

Den vertikale koncentrationsfordeling af de lavere chlorerede forbindelser i strømningsretningen er afbildet i bilag 6.

5 Grundvandskemisk karakterisering

	Den horisontale udbredelse af de generelle vandkemiske parametre samt af redoxparametrene ses i bilag 5. Den vertikale koncentrationsfordeling af de vandkemiske parametre i hot spot findes i bilag 6. Samtlige vandkemiske data er tabelleret i bilag 2.			
	5.1 Karakterisering af det upåvirkede grundvand			
Upåvirket opstrøms vandkemi	Den uforurenede vandkemi beskrives ud fra de opstrøms boringer MB3 og MB4. Det upåvirkede grundvand er karakteriseret ved et relativt højt ilt-, nitrat- og sulfatindhold. Der er hverken fundet methan eller sulfid, og der er lave jern- og mangankoncentrationer, hvilket stemmer overens med de iltede forhold. Der er et relativt højt indhold af lattergas i MB3, hvilket indikerer nitratreduktion på trods af, at det er opstrøms for kilden. Det kan skyldes nedbrydning af det naturligt forekommende organiske stof eller være forår-saget af, at andre kilder længere opstrøms ved substrattilførsel har bidraget til en øget mikrobiel omsætning. Ydermere er vandet karakteriseret ved et positivt redoxpotentiale, neutral pH og et bikarbonatindhold omkring 400 mg/l. Aquiferen vurderes at være kalkholdig /Ref.1/.			
	5.2 Koncentrationsfordelingen af de generelle vandkemiske parametre			
Temperatur	Temperaturen i alle tre filterniveauer er generelt høj sammenlignet med normale forhold i danske grundvandsmagasiner (8- 10^{0} C), idet den stiger fra ca. 12,5 ^o C på den vestlige del af lokaliteten til over 16 ^o C på lokalitetens øst- lige del. Der ses ingen korrelation mellem temperaturfordelingen og den mikrobielle aktivitet i form af højere temperaturer i zoner med stor mikrobiel omsætning, eksempelvis i området med den stærke olieforurening. De høje temperaturer på den østlige del af lokaliteten kan være forårsaget af en fjern- varmeledning, som ligger i Drejøgade samt evt. varme fra kælderafsnittet.			
рН	pH er i det hvide filterniveau lavest ved oliekilden (6,5-6,7), hvor der kan forventes at være størst mikrobiel aktivitet og dermed en stor produktion af kuldioxid. Herfra stiger pH på tværs af fanen og i opstrøms retning til om- kring 7. I de to nederste filterniveauer er pH ca. 7 opstrøms og falder derefter til 6,6-6,8 i nedstrøms retning.			
Bikarbonat	Bikarbonat (omtrent lig alkaliniteten ved denne pH) er højest ved oliekilden, lavere i fanen og lavest opstrøms og parallelt med fanen. Dette billede er særlig udtalt for det hvide filterniveau.			
Redoxpotentiale	Redoxpotentialet er overordnet negativt i området med olieforurening (kil- den og fanen) og positivt på den resterende del af grunden, hvor der ikke er fundet olie. De laveste redoxpotentialer er fundet, hvor koncentrationen af oliekomponenter er højest. Sammenholdes redoxpotentialerne med udbredel- sen af BTEX'er ses altså, at redoxpotentialet med rimelig præcision afgræn- ser BTEX-fanen, med negative værdier i fanen og positive værdier udenfor. Redoxpotentialet kan således omtrentligt skelne mellem aerobt og anaerobt vandmiljø, men kan ikke anvendes til at skelne de enkelte redoxzoner fra hinanden.			

NVOC

Redoxzonering ud fra

redoxfølsomme parametre

For NVOC findes de højeste koncentrationer ved oliekilden i både hvidt (5-40 mg C/l) og rødt (3-5 mg C/l) filter. På den øvrige del af lokaliteten, også opstrøms, er koncentrationerne omkring 2 mg C/l.

5.3 Redoxzonering

5.3.1 Metode til redoxzonering

Redoxzoneringen i et grundvandsmagasin kan vurderes ud fra flere forskellige metoder. Den mest udbredte metode er at vurdere redoxforholdene ud fra de vandkemiske parametre. Her fokuseres på forbruget af elektronacceptorer såsom ilt, nitrat og sulfat, på dannelsen af reducerede produkter som ferrojern, mangan(II), sulfid og methan samt på tilstedeværelsen af indikative mellemprodukter som lattergas. Metoden forudsætter måling af et stort antal parametre og giver ikke en indikation af hvilke processer, der dominerer, idet den alene er kvalitativ. Til gengæld kan den registrere flere samtidigt forekommende processer.

Baggrund for kriterier
for redoxzoneringI det følgende sammenfattes de betragtninger, der ligger til grund for kriteri-
erne, som benyttes ved redoxzoneringen ud fra denne metode. Der er ikke
angivet grænsekoncentrationer for redoxparametrene i de forskellige zoner,
idet disse er stedspecifikke. Tilstedeværelse af ilt er en forudsætning for at
karakterisere grundvandet som aerobt. Der kan ikke være jern og mangan til
stede sammen med ilt, da disse metaller hurtigt vil oxideres af ilten og ud-
fælde efterfølgende. Tilstedeværelse af lattergas er en indikator på nitratre-
duktion, da det er et mellemprodukt i denitrifikationen.

Opløst jern består fortrinsvist af jern(II). Det kan transporteres under anaerobe forhold, og det kan fjernes fra vandfasen ved udfældning af sulfider eller siderit eller ved ionbytning. Tilstedeværelse af jern er derfor ikke en sikker indikator på jernreduktion. Sulfid er en indikator for sulfatreduktion. Det kan udfælde sammen med jern og er derfor ikke en forudsætning for at påvise sulfatreduktion. Sulfid vil oxideres under mindre reducerede forhold end sulfatreduktion og vil derfor alene findes i områder med sulfatreduktion eller methanogenese. Methan er et produkt af methanogenese. Under methanogene forhold vil der derfor være en vis koncentration af methan. Methan oxideres kun langsomt under mindre reducerede forhold, hvorfor et område med methan godt kan domineres af andre anaerobe redoxprocesser.

Redoxzonering ud fra
opløst brintHerudover kan redoxforholdene vurderes ud fra koncentrationen af opløst
brint i vandet, idet brint har en central rolle i den anaerobe omsætning af
organisk stof som kobling mellem fermenteringen af organisk stof og reduk-
tionen af uorganiske elektronacceptorer /Ref. 2,3,4/, og fordi brintkoncen-
trationen relativt afspejler graden af reducerede forhold, der hersker i det
givne grundvandsmagasin. Et givet brintniveau svarer til, at én type anaero-
be mikroorganismer dominerer omsætningen af organisk stof. Det gælder, at
jo højere brintkoncentration, jo mere reducerede forhold er der i aquiferen.

Chapelle et al. /ref. 4/, har fundet følgende koncentrationsintervaller for brint karakteristisk for de relevante elektronacceptorer i grundvand med en temperatur på cirka 20° C:

Nitratreduktion	<0,1 nM
Jern(III)reduktion	0,1-0,8 nM
Sulfatreduktion	1,0-4,0 nM
Methanogenese	5-25 nM

	Det vurderes i /Ref. 1/, at brint ikke som eneste parameter egner sig til vur- dering af redoxforholdene i et grundvandsmagasin, men kan være velegnet til at verificere og supplere en vurdering foretaget vha. en anden metode, eksempelvis ud fra redoxparametrene.
	Af andre metoder til estimering eller verifikation af redoxforhold i et grund- vandsmagasin kan nævnes analyse af sedimentkemi /Ref.5/, bioassays /Ref.6/ og energibetragtninger /Ref.7,8/.
	5.3.2 Horisontal redoxzonering I det følgende vurderes redoxforholdene på lokaliteten ud fra hhv. vandke- miske redoxparametre og koncentrationen af opløst brint.
	<i>Redoxzonering ud fra vandkemi</i> Ud fra vandkemien i de enkelte boringer i hvidt filter vurderes det, at der på lokaliteten overordnet kan identificeres tre typer redoxprocesser:
Stærkt reducerede forhold	Methanogenese, sulfatreduktion og jernreduktion Denne zone omfatter oliekilden og det nedstrøms område (MB11), hvor der hverken er ilt, nitrat eller lattergas.
Jern	Jernkoncentrationen er høj (50-75 mg/l) centralt i oliekilden og lavere (0-5 mg/l) nedstrøms. Den bratte stigning i jernkoncentrationen i forhold til bag- grundsniveauet må stamme fra reduktion af ferrijernforbindelser til det oplø- ste ferrojern. At koncentrationen igen falder nedstrøms for kilden kan enten skyldes, at der ikke foregår jernreduktion her, at der sker en fortynding, eller at andre processer inddrager det producerede ferrojern. Det er næppe reoxi- dation, der fjerner jernet, da der ikke er ilt til stede. Derimod kunne det være udfældning af jernmineraler som jern-monosulfid, pyrit og siderit eller ion- bytning, der fjerner jern fra vandfasen.
Sulfat	I centrum af denne zone er der lave sulfatkoncentrationer i forhold til bag- grundsniveauet og sulfid i de fleste boringer, produceret ved sulfatreduktion. Nedstrøms i denne zone stiger sulfatkoncentrationen igen og sulfiden for- svinder. Mætningsforholdene for jernmineraler indikerer /Ref.1/, at det dan- nede sulfid udfælder med ferrojern og derved fjerner en del af jernet fra vandfasen.
Methan	Der er fundet methan i alle boringer ved oliekilden og nedstrøms for denne. Da der ikke er fundet methan i de opstrøms boringer, må det være dannet ved methanogenese ved oliekilden. Da methankoncentrationen falder i ned- strøms retning kunne det tyde på, at det nedstrøms observerede methan er transporteret fra kildeområdet. Redoxparametrene indikerer altså, at der ved oliekilden og nedstrøms herfor foregår methanogenese, sulfatreduktion og jernreduktion.
Svagt reducerede forhold	<i>Nitratreduktion</i> Denne zone befinder sig parallelt med den oven for beskrevne samt ned- strøms for denne. Der er ikke fundet ilt i dette område, ej heller sulfid eller methan. De høje sulfatkoncentrationer peger på, at der ikke foregår sulfatre- duktion. Både jern- og nitratkoncentrationerne er lave, mens der er fundet høje koncentrationer af lattergas, hvilket indikerer nitratreduktion. Redoxpa- rametrene peger således på, at der foregår nitratreduktion i denne zone.

Aerob respiration

Aerobe forhold

Denne zone strækker sig opstrøms for og parallelt med de to andre zoner. I denne zone er der både ilt, nitrat og sulfat. Jernkoncentrationerne er lave, og der er hverken fundet sulfid, methan eller lattergas, bortset fra en enkelt boring, MB3, hvor der både er observeret lattergas og ilt. Redoxparametrene indikerer således, at zonen er aerob, muligvis med nitratreduktion forekommende i mikronicher ved MB3.

Redoxzonering ud fra brintkoncentrationen

Brintkoncentrationerne peger også på en inddeling af lokaliteten i tre zoner med den mest reducerede zone (højeste brintniveauer) i oliekilden, mindre reducerede forhold i den nedstrøms fane og mindst reducerede forhold (laveste brintkoncentrationer) på den øvrige del af lokaliteten. Sammenholdes de observerede koncentrationer med kriterierne opstillet af /Ref.4/, se afsnit 5.3.1, er der sulfatreduktion i oliekilden, jernreduktion i fanen og nitratreduktion på resten af grunden.

Brint vs. redoxfølsomme
parametreSom diskuteret i bl.a. /Ref.1/ svarer disse brintniveauer ved de herskende
grundvandstemperaturer muligvis til mere reducerede forhold end ifølge
/Ref.4/. Samtidig indikerer brintkoncentrationen alene den reduktionsproces,
der kan fastholde det laveste brintniveau. Det fremgår således ikke, hvis der
foregår flere processer samtidig i mikronicher, hvor brintkoncentrationen
kan være højere. Disse andre processer vil i givet fald være udtryk for mere
reducerede forhold end det indikerede. Dermed stemmer reduktionsniveauet
overens med vurderingen ud fra redoxparametrene.







Aerobt og nitratreduktion



Redoxzoner på Drejøgade	<i>Sammenfatning</i> Det overordnede billede af redoxforholdene er markeret på kortet, figur 5.1. Centralt på lokaliteten ved olie-hot spot er der fundet stærkt reducerede for- hold med sulfatreduktion og methanogenese, i fanen nedstrøms herfor fore-
	går der jern- og sulfatreduktion, mens der på resten af lokaliteten er aerobe og nitratreducerende forhold.
	Vertikale redoxzoner

Den vertikale udbredelse af den mest reducerede zone er primært begrænset til det øverste filterniveau, undtagen ved MB11, hvor den når ned i det røde filterniveau. Den nitratreducerende zone strækker sig helt ned til det blå filterniveau, mens den aerobe zone kun når ned i hhv. det røde filterniveau, ved MB9 og MB10, og i det hvide filterniveau ved MB4.

Estimation af den naturlige omsætning i aquiferen 5.4

5.4.1 Nedbrydning af BTEX

Den mikrobielle nedbrydning sker for alle BTEX'er hurtigst under aerobe forhold. Under anaerobe forhold nedbrydes stofferne betydeligt langsommere end under aerobe forhold. Ifølge /Ref.9/ kan der under anaerobe forhold være forskel på nedbrydeligheden af de enkelte BTEX'er. Toluen og o-xylen nedbrydes lettest, mens de andre xylener, ethylbenzen og benzen er vanskeligere nedbrydelige.

Nedbrydningsrater for BTEX

Ifølge /Ref.9/ er der i danske grundvandsmagasiner målt 1.ordens nedbrydningsrater for toluen og o-xylen på 0,02-0,4 dag⁻¹ under aerobe forhold. Under anaerobe forhold er der typisk observeret rater, der er 10 til 100 gange lavere end i aerobt miljø. Der er dog stor variation lokaliteterne imellem.

5.4.2 Kvantificering af BTEX-omsætning i aquiferen

2 metoder til kvantificering af BTEX-omsætning

I det følgende søges den naturlige omsætning af BTEX i aquiferen kvantificeret vha. 2 forskellige metoder; kulstofmetoden og redoxmetoden. Kulstofmetoden tager udgangspunkt i en massebalance over grundvandets indhold af organisk og uorganisk kulstof, mens redoxmetoden betragter kon-





centrationsændringerne af oxidationsmidler og reducerede redoxkomponenter.

	På figur 5.2 er koncentrationsvariationerne for redoxparametrene og olie- komponenterne illustreret som en konceptuel model. Koncentrationen af redoxparametre og oliekomponenter er anført for tre områder i fanen: Op- strøms kilden (repræsenteret ved MB3), i kilden (repræsenteret ved MB6) og nedstrøms i fanen (repræsenteret ved MB14). Alle oxidationsmidler forbru- ges under selve kilden, hvilket ses af, at koncentrationen af ilt, nitrat og sul- fat er negligeable, og at koncentrationen af mangan (II), jern (II), bicarbonat og methan er højest under kilden.
	<i>Kulstofmetoden</i> Ifølge /Ref.16/ kan omsætningen af organisk stof i en aquifer kvantificeres ved at betragte en kulstof-massebalance. De stoffer, der indgår i massebalan- cen for kulstof, er: Total indhold af uorganisk kulstof (TUC), ikke flygtigt organisk kulstof (NVOC) og flygtigt organisk kulstof (VOC).
	Tankegangen bag denne metode er, at CO_2 (og CH_4), som dannes under kil- den og i fanen, stammer fra omsætning af organisk stof. Differensen mellem CO_2 (og CH_4) baggrund og CO_2 (og CH_4) under kilden kan omregnes til mængden af nedbrudt organisk stof (forurening). En beskrivelse af metoden samt en beregning, foretaget for den aktuelle lokalitet, findes i bilag 8.
Aktuel omsætning ifølge kulstofmetoden	Beregningerne viser, at der under kilden kan nedbrydes en mængde organisk stof svarende til 163 mg C/l. Antages det, at hele kulstofmængden stammer fra toluen, betyder det, at der er nedbrudt ca. 178 mg toluen/l. Denne mæng- de er ifølge /Ref.16/ et konservativt skøn i forhold til den faktiske omsæt- ning, idet korrektionen for kalkopløsningen muligvis er for stor.
	Redoxmetoden
Aktuel omsætning ifølge redoxmetoden	 En anden metode til at kvantificere omsætningen i aquiferen er at betragte forbruget af oxidationsmidler og dannelsen af reducerede produkter. I tabel 5.1 er listet de relevante redoxparametre, forbruget hhv. produktionen af disse samt den potentielt nedbrydelige mængde organisk stof under kilden beregnet som toluen. Det ses, at der nedbrydes ca. 45 mg toluen/l i aquiferen, fortrinsvis ved reduktion af nitrat og sulfat samt ved methanogenese under kilden.

Stof	Ækvivalenter		Koncentration		Omsat mængde
	mg toluen/mg	mg toluen/mg	Opstrøms	I kilden mg/l	organisk stof
	oxidations- middel*	reduceret stof*	mg/l		mg toluen/l
Ilt	0,32		3,5	0	1,1
Nitrat	0,21		53	0	11,1
Mangan		0,09	0	1,8	0,16
Jern		0,05	1,2	45	2,2
Sulfat	0,21		78	6,3	15
Methan		1,28	0,16	17	16,8
Total					46

Tabel 5.1

Forbrug af oxidationsmidler, produktion af reducerede produkter og potentielt nedbrydelige mængde organisk stof under kilden beregnet som toluen.*/Ref.13/

	Fanen tilføres ingen oxidationsmidler opstrøms fra, og der sker umiddelbart ingen yderligere produktion af mangan (II), jern (II) og methan, hvorfor redoxmetoden ikke kan benyttes i selve fanen.
	Sammenfatning Der nedbrydes hhv. 45 mg/l og 163 mg/l BTEX beregnet som toluen under kilden, kvantificeret vha. hhv. redoxmetoden og kulstofmetoden. Kulstof- metoden giver således et estimat, der er 3 gange så stort som redoxmetoden.
	Ifølge /Ref.16/ giver en kvantificering af nedbrydningen vha. kulstofmeto- den typisk et 2-10 gange større estimat end en vurdering ud fra redoxmeto- den. Forskellen mellem den nedbrudte mængde toluen bestemt ved de to metoder kan skyldes, at redoxmetoden ikke tager hensyn til, at ilt tilføres fra den umættede zone og methan afgasser dertil eller at jern (II) udfælder efter at være blevet dannet.
	5.4.3 Nedbrydning af chlorerede ethener De chlorerede ethener nedbrydes fortrinsvist vha. mikrobielle processer i grundvandsmagasiner /Ref.1/. Den altdominerende nedbrydningsmekanisme er reduktiv dechlorering, som forekommer under reducerede forhold.
Anaerob nedbrydning	<i>Reduktiv dechlorering</i> Ved denne reaktion erstattes et chloratom af et hydrogenatom. Således ned- brydes PCE trinvist til TCE, DCE, VC og til sidst til ethen og ethan. Af DCE-isomererne er cis-isomeren den fremherskende. Ved den reduktive dechlorering fungerer de chlorerede ethener som elektronacceptorer. Som elektrondonor benyttes organisk stof, enten naturligt forekommende eller antropogent, eksempelvis BTEX'er. Således konkurrerer de dechlorerende bakterier med de bakterier, der reducerer de uorganiske elektronacceptorer, om substrat. Det er oftest tilgængeligheden af elektrondonorer, der begræn- ser processen /Ref.10,19,20/.
Nedbrydning af BTEX vs. chlorerede opløsningsmidler	Det er således væsentligt at notere sig, at chlorerede opløsningsmidler og BTEX'er indtager 2 modsatte roller, som hhv. elektronacceptorer og elek- trondonorer, og dermed ikke konkurrerer indbyrdes. Derimod er der et tæt samspil mellem nedbrydningen af de 2 stofgrupper, idet nedbrydningen af BTEX'erne skaber de reducerede forhold, der er nødvendige for den redukti- ve dechlorering af de chlorerede opløsningsmidler. Af samme årsag er det ganske forskellige metoder, der anvendes til at vurdere nedbrydningskapa- citeten hhv. kvantificere nedbrydningen af de to typer stoffer.
Reduktiv dechlorering og redoxforhold	Den reduktive dechlorering forløber hurtigst og mest fuldstændigt under stærkt reducerede forhold, dvs. sulfatreduktion eller methanogenese, og hur- tigst for de højere chlorerede stoffer, PCE og TCE. Dette bevirker, at der ofte observeres en ophobning af de lavere chlorerede stoffer, DCE og VC. Nedbrydningsraten varierer betydeligt afhængig af hvilke redoxforhold, der dominerer i grundvandsmagasinet /Ref.21/.
	<i>Aerob og anaerob oxidation</i> Under jern-, mangan- og sulfatreducerende forhold kan der tillige ske en oxidation af de lavere chlorerede ethener DCE og VC. Ved denne proces dannes der alene uchlorerede og ufarlige slutprodukter. Nedbrydningsraten ved denne proces er størst under de mindst reducerede forhold.
Aerob nedbrydning	En betydeligt hurtigere oxidation af DCE og især VC forekommer med ilt som elektronacceptor, hvorved stofferne omdannes direkte til kuldioxid. Derudover kan de chlorerede ethener, undtagen PCE, omsættes cometabolsk

under aerobe forhold med eksempelvis methan, phenol, toluen eller propan som primært substrat /Ref. 22/. PCE er persistent under aerobe forhold.

Nedbrydningsrater for chlorerede ethener

I/Ref.11/ findes en samlet oversigt over litteraturværdier af nedbrydningsrater for chlorerede ethener i anaerobt grundvand. Der er stor variation, både mellem de angivne lokaliteter og inden for hver enkelt lokalitet. For PCE er der rapporteret om 1.ordens ratekonstanter i intervallet 0,0005-0,004 dag⁻¹, for TCE 0,0002-0,034 dag⁻¹, for cDCE 0,0014-0,026 dag⁻¹ og for VC 0,0005-0,006 dag⁻¹.

5.4.4 Aquiferens naturlige nedbrydningskapacitet af chlorerede ethener

Som beskrevet i ovenstående afsnit 5.4.3 vil der være størst mulighed for reduktiv dechlorering, hvor der er mest reducerede forhold. Da PCE er persistent under aerobe forhold og kun nedbrydes langsomt under svagt reducerede forhold, vil en nedbrydning af PCE i områder med sådanne redoxforhold være begrænset.

Vurdering ud fra redoxzonering

Som det ses i afsnit 5.3.2, findes de mest reducerede forhold på Drejøgade centralt på grunden, ved hot spot, og de aerobe og svagt reducerede forhold opstrøms for kilden og på de nordøstlige og sydvestlige dele af lokaliteten. Der må altså på denne baggrund forventes at være et potentiale for reduktiv dechlorering af PCE centralt på lokaliteten, mens muligheden for PCE-nedbrydning på de sydvestlige og nordøstlige dele af lokaliteten må forventes at være begrænset. På disse dele af lokaliteten er der potentiale for anaerob eller aerob oxidation af de lavere chlorerede ethener (DCE og VC) og muligvis en ufuldstændig dechlorering.

Wiedemeiers pointsystem

I /Ref.10/ er der udviklet et screeningsværktøj, som kan opdele forurenede lokaliteter operationelt. Værktøjet er udformet som et pointsystem til at vurdere, om der foregår nedbrydning i en forureningsfane. Pointsummen indikerer sandsynligheden for, at der sker reduktiv dechlorering i de enkelte boringer. Pointsummen er udregnet for samtlige boringer i hvidt filter på Drejøgade i bilag 9. På figur 5.3 er grunden inddelt i to områder ud fra pointsystemet: Et område i hot spot og den nedstrøms fane, hvor der er fundet stærk eller tilstrækkelig indikation af reduktiv dechlorering, samt resten af grunden, hvor der fundet svag eller utilstrækkelig indikation af reduktiv dechlorering.

Afgrænsningen vha. pointsystemet stemmer nogenlunde overens med afgrænsningen ud fra redoxforholdene. Der er potentiale for nedbrydning ved reduktiv dechlorering i hot spot og fanen, og der er utilstrækkeligt nedbrydningspotentiale på resten af grunden.



Indikation af reduktiv dechlorering

Utilstrækkelig indikation af reduktiv dechlorering

Figur 5.3 Reduktiv dechlorering ifølge Wiedemeier

6 Nedbrydningsprocesser

6.1 Oliekomponenter

6.1.1 Generel beskrivelse af observeret fane

Som det fremgår af afsnit 4.1 samt af kortene i bilag 3 og det vertikale profil i bilag 6, er der et olie-hot spot centralt på lokaliteten omkring boringerne MB1, MB2, MB5, MB6 og MB7 med fri fase af terpentin oven på grundvandet og høje koncentrationer af total kulbrinter og BTEX. I nedstrøms retning falder koncentrationerne markant over en strækning på 50-60 meter i strømningsretningen. Ved selve hot spot når den kraftige forurening ned i det røde filterniveau. I de samme boringer er der i det blå filterniveau væsentlig lavere koncentrationer.

Grundet oliekomponenternes nedbrydelighed vurderes koncentrationsnedgangen at være forårsaget af mikrobielle nedbrydningsprocesser. Dette underbygges af bikarbonatproduktionen, der ses i hot spot, svarende til, at der her foregår en nedbrydning af organisk stof. Omsætningen er årsag til de sulfatreducerende/methanogene forhold, der findes i området ved hot spot.

6.1.2 **TMB**

Som nævnt i afsnit 2.5 anses TMB for at være svært nedbrydelige under anaerobe forhold. Data fra Drejøgade viser imidlertid det modsatte, idet der observeres en markant koncentrationsnedgang over en ganske kort strækning i strømningsretningen, som ikke kan forklares alene ved fortynding eller sorption. Der tegner sig således det samme billede for disse stoffer som for total kulbrinter og BTEX'erne.

6.2 Chlorerede opløsningsmidler

6.2.1 Generel beskrivelse af observerede faner

I nærværende afsnit angives koncentrationerne af chlorerede ethener i mol/l af hensyn til massebalancebetragtningerne, idet stofferne på molbasis umiddelbart kan adderes. Lokaliseringen af PCE-kilderne er vurderet ud fra summen af chlorerede ethener (side 7, bilag 4), idet PCE er den eneste kilde til chlorerede forbindelser på lokaliteten og da stoffet nedbrydes successivt til de øvrige chlorerede ethener.

På denne baggrund, vurderes der at være adskillige PCE-kilder på lokaliteten: En i området ved MB6 og MB7 i olie-hot spot, en ved MB10 og MB15, en mindre kilde ved MB13 og muligvis en kilde under bygningerne mellem MB10 og MB11. Kildestyrken er størst i MB6 og MB7 (40-50 μ mol/1), kraftig ved MB10 og MB15 (25 og 13 μ mol/1) og mindst ved MB13 (4 μ mol/1). I boringerne MB6 og MB7 er der kun fundet lave koncentrationer af PCE og til dels TCE, men derimod høje koncentrationer af både cDCE og VC. 99,5% af PCE er omdannet til nedbrydningsprodukter, heraf er 96,2% omdannet til DCE og VC og 3,25% er fuldstændigt nedbrudt til ethen. Der er altså sket en reduktiv dechlorering i denne stærkt reducerede zone.

I modsætning hertil er der i MB10 og MB15 et langt højere niveau af PCE end af TCE og cDCE og slet intet VC. I MB10 er 4,9% PCE omdannet til nedbrydningsprodukter, hvoraf 0,6% er omdannet til DCE og VC. Der er ikke foregået en fuldstændig reduktiv dechlorering til ethen i dette område.
Nedbrydningen forløber altså her i langt mindre omfang og ikke så fuldstændigt som i området med BTEX'er, hvilket stemmer overens med, at reduktiv dechlorering ikke kan foregå under aerobe forhold.

Der fremstår således tre parallelle faner af chlorerede alifater: En fane (1) ud fra MB5, MB6 og MB7 af nedbrydningsprodukter, der falder sammen med fanen af BTEX, som skaber de stærkt reducerede forhold, der giver mulighed for, at den reduktive dechlorering kan forløbe. Derudover de to andre faner (benævnes her fane 2) af moderprodukter, der ikke overlappes af BTEX, hvorfor der i disse faner er aerobe eller svagt reducerede forhold, som derfor ikke giver et lige så højt potentiale for nedbrydning. De to fane-typer er afbildet på figur 6.1.

I fane 1 er der tilnærmelsesvis massebevarelse af de chlorerede ethener, hvilket peger på, at det er reduktiv dechlorering, der er den betydeligste nedbrydningsmekanisme. Massebevarelsen er kun omtrentlig, idet totalindholdet af chlorerede ethener plus ethen og ethan (regnet i mol) falder fra 49 μ M i MB7 til 43 μ M i MB14, trods en mulig PCE-tilførsel, indikeret af en betydelig stigning i PCE-koncentrationen mellem disse to boringer. Dette peger på, at reduktiv dechlorering ikke er den eneste nedbrydningsmekanisme, men at også oxidation er ansvarlig for en del af stoffjernelsen.

6.3 Sammenfatning af observerede nedbrydningsprocesser

I det følgende sammenholdes den observerede nedbrydning med det, der forventes ud fra litteraturen, og der beregnes nedbrydningsrater for hhv. BTEX'erne og de chlorerede ethener, som ligeledes sammenholdes med litteraturværdier. Det bør bemærkes, at der er en betydelig usikkerhed forbundet med rateberegningerne, da porevandshastigheden er beregnet ud fra en række estimater af den hydrauliske ledningsevne og dermed i sig selv er behæftet med en anseelig usikkerhed. De forskellige usikkerheder er endvidere omtalt i afsnit 6.4. Som det fremgår af afsnit 2.6 inkluderer de beregnede nedbrydningsrater afdampning af forureningskomponenter, og kan derfor være overestimerede.

6.3.1 BTEX

Som forventet fra litteraturen nedbrydes BTEX'erne hurtigt. Såfremt nedbrydningen antages at følge en 1. ordens kinetik, kan nedbrydningsraterne beregnes til følgende (tabel 6.1):

Stof Vp	Total kul- brinter	Total BTEX	Benzen	Ethylbenzen og xylener	Toluen
1 m/år	0,0001	0,0002	0,00009	0,0003- 0,0004	0,0002
50 m/år	0,005-0,007	0,008-0,01	0,0044	0,015-0,021	0,009-0,011
115 m/år	0,012-0,016	0,019-0,022	0,01	0,035-0,049	0,022-0,026

Nedbrydningsrater

BTEX

Observeret nedbrydning af

Tabel 6.1

1.ordens-nedbrydningsrater for nedbrydning af oliekomponenter for en porevandshastigheder på 1, 50 og 115 m/år. Enhed: dag⁻¹.

Der regnes med porevandshastigheder på hhv. 1, 50 og 115 m/år. For de enkelte BTEX'er ses det, at toluen, ethylbenzen og xylenerne nedbrydes hurtigere end benzen.

Beregningen er udført for strækningerne mellem de to boringspar MB6 og MB11 samt MB7 og MB14, da det med boringernes indbyrdes placering og variabiliteten i koncentrationerne ikke har været muligt at projicere flere boringer ind på samme strømlinie.

Sammenlignes med litteraturværdier, som angivet i afsnit 5.4.1, stemmer de for Drejøgade beregnede rater fint overens med de anaerobe forhold. Som nævnt tidligere, inkluderer raterne gasfasetransport/afdampning.

Årlig mængde nedbrudt olie

I det følgende beregnes den totale mængde oliekomponenter, der er omsat vha. naturlig nedbrydning i hhv. kilden og fanen.

I kildezonen regnes med, at der ligger fri fase oven på grundvandet, som giver et kontinuert bidrag af opløst olie til grundvandet. Bredden af den fri fase, på tværs af strømningsretningen, antages at være 15 meter, og der regnes med, at koncentrationerne er ens i hvert tværsnit i de øverste 2 meter af magasinet; fra grundvandsspejlet ned til bunden af det hvide filter. Der regnes med en porevandshastighed på 50 m/år og med to forskellige mængder fjernet kulstof i hht. de to anvendte metoder (afsnit 5.4.2).

Fjernelsen i fanen er beregnet vha. en massebalancebetragtning. Længden og bredden af fanen antages at være hhv. 50 og 15 meter. Igen betragtes de øverste 2 meter af magasinet, hvor der antages uniform koncentrationsfordeling i hvert tværsnit. Der regnes i fanen alene med et opstrøms input.

	Kilden	Fanen
Kulstofmetode*	82 kg olie/år	
Redoxmetode*	25 kg olie/år	
Massebalancemetode		17 kg olie /år

Tabel 6.2

Total årlig mængde fjernet olie i hhv. kilden og fanen. *se afsnit 5.4.2.

Som det fremgår af ovenstående tabel 6.2 er den mikrobielle nedbrydning ansvarlig for en stoffjernelse af størrelsesorden 25-75 kg /år i kilden og ca. 17 kg/år i fanen.

6.3.2 Chlorerede opløsningsmidler

De observerede nedbrydningsforhold er i god overensstemmelse med teorien og den observerede redoxkemi, idet der ses en omfattende dechlorering, hvor der er stærkt reducerede forhold og en begrænset dechlorering, hvor der er svagt reducerede eller aerobe forhold. Som nævnt i afsnit 6.2.1, er der indikationer på, at den væsentligste nedbrydningsmekanisme er reduktiv dechlorering, men at der tillige foregår en oxidation i aquiferen.

> Ved udregning af fjernelsesraterne (nedbrydning samt sorption og fortynding) er der antaget en porevandshastighed på 50 m/år, vurderet ud fra beregningerne, beskrevet tidligere i afsnit 2.3. Nedbrydningen af de chlorerede stoffer antages at følge en 1. ordens kinetik. Fjernelsesrater for de chlorerede ethener er beregnet for de to fanetyper i /Ref.1/ og angivet i nedenstående tabel 6.3.

Nedbrydning af opløsningsmidler

Nedbrydningsrater

	Stof	PCE	TCE	cDCE	VC
Fane 1	Rate, d ⁻¹	-	-	0,0006-0,0085	0,001-0,017
Fane 2	Rate, d ⁻¹	(0,006)	(0,01-0,23)	0,06	-

Tabel 6.3

1.ordens-fjernelsessrater for de chlorerede ethener i de to fanetyper /Ref.1/. Fane 1 er fanen med både chlorerede forbindelser og oliekomponenter, mens der i fane 2 kun er chlorerede stoffer.-: ikke beregnet. (): meget usikker beregning.

Sammenholdes ratekonstanterne med litteraturværdier ses, at raterne i fane 1 for cDCE og VC stemmer overens med rapporterede værdier, mens samtlige ratekonstanter i fane 2 ligger noget over rapporterede værdier.

6.3.3 BTEX sammenholdt med chlorerede opløsningsmidler

Det vurderes altså at være to fanetyper på lokaliteten, som illustreret på figur 6.1:





Figur 6.1 To fanetyper Fane 1: Chlorerede ethener og olieforbindelser

Fane 2: Chlorerede ethener En fane(1) med både chlorerede ethener og oliekomponenter, hvor der er stærkt reducerede forhold, og hvor der foregår en omfattende nedbrydning både af BTEX'erne og af de chlorerede forbindelser. BTEXkoncentrationerne reduceres med 2 størrelsesordener inden for 30 m i nedstrøms retning. De højere chlorerede forbindelser (PCE og TCE) er stort set væk i hot spot, hvor der til gengæld ses høje koncentrationer af nedbrydningsprodukterne; de lavere chlorerede stoffer cDCE og VC samt til dels ethen. Der sker således en anseelig omdannelse af PCE i denne fane, fortrinsvist vha. reduktiv dechlorering men også vha. anaerob oxidation. Nedstrøms i fanen, i MB14, stiger PCE-koncentrationen, hvilket kan skyldes tilstedeværelsen af endnu en kilde i området umiddelbart opstrøms herfor.

I den anden fane (2) er der alene chlorerede forbindelser og ikke BTEX, hvorfor der her er aerobe og nitratreducerende forhold. I denne fane er koncentrationerne af PCE og TCE høje og koncentrationerne af cDCE og VC modsat lave. Her foregår en vis nedbrydning, men den reduktive dechlorering forløber ikke nær så fuldstændigt og i nær så stort omgang som i den fane, hvor der tillige er BTEX. Dette skyldes, at der i fanen, som indeholder BTEX, er methanogenese, sulfat- og jernreduktion.

I området ved olie-hot spot, hvor der forekommer den kraftigste PCE-kilde, sker der altså den største omsætning af begge typer forurening. Der er således ingen indikationer på, at mikroorganismerne hæmmes af de høje koncentrationer af chlorerede forbindelser. Flere forsøg /Ref. 14,15/ har vist, at de dechlorerende bakteriers nedbrydningseffektivitet ikke påvirkes af koncentrationer, der er højere end de, der er observeret på Drejøgade. Således er der ikke forekommet inhibering af de dechlorerende bakterier ved koncentrationer på 91 mg PCE/l, /ref. 14/, hhv. 830 mg PCE/l og 3670 mg TCE/l, /ref. 15/. Sidstnævnte koncentrationer svarer til 3-4 gange stoffernes mætningskoncentrationer.

6.4 Usikkerheder på ratebestemmelse

Hydraulisk ledningsevne	I beregningerne af 1.ordens nedbrydningsrater er raterne direkte proportio- nale med porevandshastigheden og dermed den hydrauliske ledningsevne. En usikkerhed på den hydrauliske ledningsevne vil derfor overføres direkte på de beregnede rater. Der er på den aktuelle lokalitet beregnet porevandsha- stigheder, der varierer med en faktor 100 fra 1-115 m/år. Som følge heraf er der en betydelig usikkerhed knyttet til de udregnede rater, idet porevandsha- stigheden er valgt til 50 m/år. Porevandshastigheden er beregnet på baggrund af estimerede K-værdier og en skønnet porøsitet.
Stationaritet i fanen Konstant udslip	Udover at have en tilstrækkelig sikker bestemmelse af hydrauliske parame- tre, er det en forudsætning for en pålidelig ratebestemmelse, at forurenings- fanen er stationær, f.eks. skal udslippet være konstant over tiden /Ref.9/. Det er forbundet med store usikkerheder at antage, at udslippet er konstant, da dette vil afhænge af infiltrationsmængden, dispersionen, vandets strømning omkring den eventuelle fri fase samt af den fri fases fordeling i jorden.
Boringsplacering	For de chlorerede ethener er det desuden væsentligt, at boringerne, der dan- ner grundlag for ratebestemmelsen, ligger på en strømlinie. Dette skyldes, at stofferne trinvist nedbrydes til hinanden, så et stof på samme tid kan være både moder- og nedbrydningsprodukt. I dette tilfælde ligger boringerne spredt og der er en relativt stor koncentrationsvariation. Det har derfor ikke været muligt at projicere flere boringer ind på samme strømlinie. Det kunne

	endvidere være ønskeligt, at have en boring midt i fanen nedstrøms, tættere på kilden. Dette har dog ikke været muligt pga. bygningerne beliggenhed. Ydermere dækker de nedstrøms boringer MB11 og MB14 en afstand på ca. 30 på tværs af strømningsretningen. En boring herimellem ville give yderli- gere information om fanens bredde.
Sammenligning med litte- ratur	Ved sammenligning med litteraturen skal det erindres, at de beregnede rater ikke korrigeres for fortynding, sorption eller gasfasetransport, hvilket kan medføre overestimering af raterne.
	Det skal desuden bemærkes, at temperaturen på lokaliteten er 3-9°C højere end normale forhold i danske grundvandsmagasiner.

Effekten af nedbrydning under 7 naturlige forhold

Et interessant spørgsmål er, om den naturlige nedbrydning ville være i stand til at nedbringe koncentrationsniveauet af de chlorerede ethener og kulbrinter til under grundvandskvalitetskriteriet /ref. 23/ for de enkelte stoffer, som er til stede, såfremt vakuum ventilering/airsparging ikke var igangsat. Miljøstyrelsens risikovurdering baseres på, at grundvandskvalitetskriterierne skal kunne overholdes i en nedstrøms afstand svarende til 1 års porevandsstrømning, dog 100 m nedstrøms, hvis porevandshastigheden overstiger 100 m/år.

I denne sammenhæng skal det dog huskes, at der er konstateret indeklimaproblemer på lokaliteten som følge af forureningen.

7.1 To fanetyper på Drejøgade

I det konkrete tilfælde kan PCE-nedbrydningen opdeles i to problemstillinger: Fanen, der falder sammen med BTEX-fanen og fanerne, der er uberørt af BTEX-forureningen. I den første fane er der klare beviser for, at der foregår en omfattende dechlorering (99,5% omdannelse af PCE, heraf 3,25% fuldstændig nedbrudt til ethen). For denne fanes vedkommende ville det være relevant at indsamle data fra boringer længere nedstrøms og foretage en vurdering af fanens udvikling med det formål at evaluere, om der er mulighed for yderligere omsætning af nedbrydningsprodukter eller om de vil akkumuleres.

> Det bemærkes, at såfremt fane 1 udvaskes for terpentin før den udvaskes for PCE, vil der kunne ske et skift mod mindre reducerede forhold og dermed en reduktion i omdannelsen af PCE og TCE.

Fane 2 I de andre faner (~fane 2) begrænses dechloreringen tydeligvis af tilgængeligheden af elektrondonorer, idet der i disse faner ikke optræder BTEX'er. Dechloreringen forløber ikke lige så fuldstændigt som i fanen med BTEX'er (4,9% omdannelse af PCE, hvoraf intet er nedbrudt fuldstændigt til ethen). De grundvandskemiske forhold i disse faner tillader ikke dechloreringen at forløbe så omfattende og fuldstændigt, at PCE og TCE forsvinder i nævneværdigt omfang på den del af lokaliteten.

7.2 Grundvandskvalitetskriterier

Sammenholdes forureningskoncentrationerne i kilden med koncentrationerne i de nedstrøms boringer ses, at nedbrydningen har reduceret koncentrationsniveauet med flere størrelsesordener.

Sammenholdes de nedstrøms koncentrationer af BTEX med grundvandskvalitetskriteriet (1 µg benzen/l), ses, at kvalitetskriteriet overskrides ca. 50 gange i MB11 (48,4 µg BTEX/l) og ca. 3,5 gange i MB14 (3,5 µg BTEX/l). Nedbrydningen af BTEX på denne lokalitet har således ikke været tilstrækkelig til at imødese grundvandskvalitetskriteriet inden for en nedstrøms afstand på ca. 60 m. Med en porevandshastighed på 50 m/år skal grundvandskvalitetskriterierne ifølge /ref. 23/ være overholdt i en nedstrøms afstand af 50 m. Det fremgår således, at Miljøstyrelsens grundvandskvali-

Fane 1

tetskriterier overskrides for chlorerede opløsningsmidler og kulbrinter. Da det tyder på, at redoxforholdene bliver svagt reducerede/aerobe nedstrøms for lokaliteten vil der være sandsynlighed for, at grundvandskvalitetskriteriet kan overholdes længere nedstrøms.

Sammenholdes de nedstrøms koncentrationer af chlorerede opløsningsmidler med grundvandskvalitetskriteriet (1 µg/l for summen af chlorerede forbindelser, dog 0,3 µg/l for vinylchlorid), ses, at kvalitetskriteriet overskrides ca. 300 gange i MB11 med 295 µg/l, hvoraf 243 µg/l er DCE og VC, og ca. 4000 gange i MB14 med 4117 µg/l, hvoraf 1400 µg/l er PCE og 2537 µg/l er DCE og VC. Nedstrøms for MB11 vil der således være mulighed for at DCE og VC nedbrydes aerobt, mens det store PCE-indhold i MB14 ikke muliggør en nedstrøms, aerob fjernelse af de chlorerede forbindelser. Inden for en nedstrøms afstand på ca. 30 m fra kilden er grundvandskvalitetskriterierne således ikke overholdt, og pga. sammensætningen af chlorerede opløsningsmidler i MB14 vil kriteriet sandsynligvis fortsat overskrides længere nedstrøms.

8 Konklusion

Metoder til vandprøvetag- ning og -analyser	På basis af data fra Drejøgade gives følgende anbefalinger vedr. vandprøve- tagning:
	Der bør ved prøvetagning af flygtige komponenter anvendes metoder, der forhindrer, at vandprøven kommer i kontakt med atmosfærisk luft (eksem- pelvis venojectglas eller tedlarposer). Desuden er det vigtigt, at iltmåling foretages i felten i en flowcelle, samt at prøver til bestemmelse af jern(II) filtreres i felten direkte fra boringen. Måling af den opløste brintkoncentrati- on bør foretages i felten.
	Kvaliteten af prøvetagnings- og analysemetoderne har direkte indflydelse på resultater fra rateberegning og kvantificering af omsætningen.
Metode til redoxzonering	Det vurderes, at redoxforholdene i Drejøgade-aquiferen kan beskrives ud fra redoxparametre. Brintkoncentrationen er velegnet som supplement til denne vurdering.
Observeret forureningsud- bredelse, redoxforhold og nedbrvdning	Der er observeret mindst fire forureningskilder på lokaliteten: En oliekilde og en PCE-kilde, der falder sammen centralt på lokaliteten samt to PCE- kilder på grundens sydvestlige del.
	Der er på Drejøgade fundet stærkt reducerede forhold (sulfatreduktion og methanogenese) ved olie-hot spot, jern- og sulfatreduktion i fanen nedstrøms herfor samt aerobe og nitratreducerende forhold på den øvrige del af lokali- teten.
	Oliekomponenterne nedbrydes fra 12 mg/l til 0,5 mg/l total kulbrinter i en nedstrøms afstand på ca. 60 meter fra kilden. Omsætningen forårsager de sulfatreducerende og methanogene forhold, der observeres ved olie-hot spot.
	Den totale omsætning af oliekomponenter er beregnet til 163 mgC/l ved kulstofmetoden hhv. 45 mgC/l ved redoxmetoden. Dette svarer til en årlig olieomsætning på hhv. 82 og 25 kg/år i kilden med en porevandshastighed på 50 m/år. Det anbefales, at benytte begge metoder parallelt til kvantificering af den totale olieomsætning.
	I fanen fra den første PCE-kilde foregår der en omfattende reduktiv dechlo- rering, idet 99,5% af PCE omdannes til nedbrydningsprodukter. 3,25% af PCE nedbrydes fuldstændigt til ethen.
	Dechloreringen i fanerne fra de andre to PCE-kilder forløber ikke lige så fuldstændigt og i så stort et omfang; her omdannes kun 4,9% af PCE til ned- brydningsprodukter. Intet PCE nedbrydes fuldstændigt til ethen. Forskellen mellem de to fanetyper er mængden af tilgængeligt reaktivt organisk stof.
	Undersøgelserne på Drejøgade har tydeligt bekræftet den formodede sam- menhæng mellem redoxkemien og nedbrydningspotentialet for chlorerede ethener i aquiferen. I den stærkt reducerede zone nedbrydes mest PCE og fuldstændig dechlorering forekommer. I den svagt reducerede zone nedbry- des der kun lidt PCE og der forekommer ikke fuldstændig dechlorering.

Både olie- og PCE-forureningen samt de stærkt reducerede forhold findes fortrinsvist i den øverste del af grundvandsmagasinet. På baggrund af de vertikale koncentrationsforskelle anbefales det at udtage niveauspecifikke vandprøver til vertikal kortlægning af forurenings- og redoxforhold.

Den hydrauliske ledningsevne og porevandshastigheden er beregnet vha. empiriske formler ud fra kornstørrelsesfordelingen i tre boringer. Den hydrauliske ledningsevne varierer mellem 0,5*10⁻⁵-55*10⁻⁵ m/s. Porevandshastigheden varierer mellem 1-115 m/år. Bestemmelsen af de hydrauliske parametre er således stadig behæftet med betydelig usikkerhed.

Ved beregning af fjernelsessrater for BTEX og de chlorerede ethener er porevandshastigheden sat til 50 m/år. Fjernelsesraterne inkluderer nedbrydning såvel som fortynding og sorption. De fundne 1.ordens nedbrydningskonstanter ligger mellem 0,004 og 0,025 dag⁻¹ for BTEX, og omkring 0,005-0,007 dag⁻¹ for total kulbrinter. For de chlorerede ethener er der beregnet rater på 0,0006-0,0085 dag⁻¹ for cDCE og 0,001-0,017 dag⁻¹ for VC i fanen, der overlappes af BTEX-fanen. I fanen, hvor der kun er chlorerede forbindelser, er der fundet følgende rater: 0,006 dag⁻¹ for PCE, 0,01-0,23 dag⁻¹ for TCE og 0,06 dag⁻¹ for cDCE. Sidstnævnte rater er forbundet med betydelig usikkerhed.

Det er vigtigt at bestemme de hydrauliske parametre med en tilstrækkelig nøjagtighed. Raterne afhænger af porevandshastigheden, og usikkerheden på denne vil da overføres til nedbrydningsraterne. Desuden vil processer som fortynding, sorption og gasfasetransport være inkluderet i raterne, såfremt der ikke korrigeres for disse. Ovenstående rater skal således tages med forbehold.

Det er endnu ikke belyst, hvor stor betydning gasfasetransport har for tilførsel af ilt og fjernelse af methan og forureningskomponenter, og der er derfor endnu ikke udviklet metoder til at korrigere for denne proces. Det anbefales, at gasfasetransportens rolle i nedbrydning og ikke-destruktiv forureningsfjernelse kortlægges.

Trimethylbenzenerne (TMB) er ikke fundet egnede som tracer på Drejøgade, idet stofferne nedbrydes på linie med BTEX:

Perspektiv i naturligPå Drejøgade er naturlige nedbrydningsprocesser i stand til at reducere for-
ureningsniveauet af olie og BTEX, idet der årligt fjernes mellem 25 og 75 kg
olie i kilden og ca. 17 kg olie i fanen vha. nedbrydning. Til sammenligning
er der i løbet af de første 10 måneders drift fjernet ca. 800 kg oliekompo-
nenter vha. vakuum ventilering og airsparging.

For de chlorerede forbindelser er der som nævnt en tæt sammenhæng mellem hvor reducerede forhold, der er i aquiferen og hvor fuldstændigt dechloreringen forløber. Hvis der ikke er nok organisk stof tilgængeligt for bakterierne, vil nedbrydningen kun forløbe delvist, og der vil akkumuleres toksiske nedbrydningsprodukter (særlig VC). Da PCE og TCE ikke eller kun langsomt nedbrydes aerobt, er det en forudsætning for at anvende naturlig nedbrydning over for chlorerede ethener, at disse to stoffer er nedbrudt, når de stærkt reducerede forhold ophører.

Nedbrydningen af PCE på Drejøgade er begrænset i den fane, hvor der ikke er olie/BTEX. Derfor er der høje koncentrationer af både PCE og TCE ved udgangen af den sulfatreducerende/methanogene zone.

Nedbrydningsrater og

hydrauliske parametre

9 Referencer

- /Ref 1/ Riis, C., 1999: Naturlig nedbrydning af klorerede ethener i grundvand: kortlægning af redoxforhold og nedbrydning. Eksamensprojekt. Institut for Miljøteknologi og Institut for Geologi og Geoteknik, Danmarks Tekniske Universitet.
- /Ref 2/ Hoehler, T.M., 1998: Thermodynamics and the role of Hydrogen in anoxic sediments. Ph.D. Thesis. University of North Carolina.
- /Ref 3/ Lovley, D.R. & S. Goodwin, 1988: Hydrogen Concentrations as an indicator of the predominant terminal electron accepting reactions in aquatic sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 52, pp. 2993-3003.
- /Ref 4/ Chapelle, F.H., P.B. McMahon, N.M. Dubrovsky, R.F. Fujii, E.T. Oaksford & D.A. Vroblesky, 1995: Deducing the distribution of terminal electron-accepting processes in hydrologically diverse groundwater systems. Water Resources Research, vol. 31, no. 2, pp. 359-371.
- /Ref 5/ Heron, G., P.L. Bjerg, P. Gravesen, L. Ludvigsen & T.H. Christensen, 1998: Geology and sediment geochemistry of a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark). Journal of Contaminant Hydrology, vol. 29, pp.301-317.
- /Ref 6/ Ludvigsen, L., H.-J. Albrechtsen, G. Heron, P.L. Bjerg & T.H. Christensen, 1998: Anaerobic microbial redox processes in a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark). Journal of Contaminant Hydrology, vol. 33, pp.273-291.
- /Ref 7/ Postma, D. & R. Jakobsen, 1996: Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 60, no. 17, pp. 3169-3175.
- /Ref 8/ Jakobsen, R., H.-J. Albrechtsen, M. Rasmussen, H. Bay, P.L. Bjerg & T.H. Christensen, 1998: H₂ concentrations in a Landfill Leachate Plume (Grindsted, Denmark): In Situ Energetics of Terminal Electron Accepting Processes. Environmental Science & Technology, vol. 32, pp. 2142-2148.
- /Ref 9/ Bjerg, P.L. & E. Arvin, 1998: Intern rensning af benzinforureninger i grundvand. Amternes Videnscenter for Jordforurening. Teknik & Administration. Nr. 6.
- /Ref 10/ Wiedemeier, T.H., M.A. Swanson, D.E. Moutoux, E.K. Gordon, J.T. Wilson, B.H. Wilson, D.H. Kampbell, J.E. Hansen, P. Haas & F.H. Chapelle, 1996: Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons in Ground Water. For: Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, San Antonio, Texas.

- /Ref 11/ Miljøstyrelsen, 1998. Miljøprojekt nr. 408. Naturlig nedbrydning af miljøfremmede stoffer i jord og grundvand. Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Af: Kjærgaard, M., J.P. Ringsted, H.-J. Albrechtsen & P.L. Bjerg.
- /Ref 12/ Wiedemeier, T.H., J.T. Wilson, D.H. Kampbell, R.N. Miller & J.E. Hansen, 1995 : Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater – volume 1. For: Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, San Antonio, Texas.
- /Ref 13/ Kristensen, T.H., 1999: Naturlig nedbrydning af olie og benzin i grundvand – et praktikophold hos NIRAS A/S. Institut for Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet.
- /Ref 14/ DiStefano, T.D., J.M. Gossett & S.H. Zinder, 1991: Reductive Dechlorination of High Concentrations of Tetrachloroethene to Ethene by an Anaerobic Enrichment Culture in the Absence of Methanogenesis. Applied and Environmental Microbiology, vol. 57, no. 8, pp. 2287-2292.
- /Ref 15/ Nielsen, R.B & J.D. Keasling, 1999: Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethene DNAPLs by a Culture Enriched from Contaminated Groundwater. Biotechnology and Bioengineering, vol. 62, no. 2, pp. 160-165.
- /Ref 16/ Aktor, H., 1998: Naturlig nedbrydning hvor langt og hvor godt? ATV-møde om olie- og benzingrunde. ATV-komiteen vedrørende grundvandsforurening. Schæffergården, 7. oktober 1998.
- /Ref 17/ Knudsen, M.E. & T. Rivad: Rapport om jord og grundvandsforurening. Depot nr. 101-116, Drejøgade 3-5, København Ø. Geologisk Institut, KU, 1997.
- /Ref 18/ Miljøstyrelsen / Københavns Kommune, Miljøkontrollen. Teknologiudviklingsprojekt. Airsparging og jordventilation med vandrette boringer. Rapportering af drift og monitering for perioden 16.03-03.11.1998 (Statusrapport nr.1). NIRAS. 10. marts 1999.
- /Ref 19/ Madigan, M.T., J.M. Martinko & J. Parker, 1997: Brock Biology of Microorganisms, Eighth Edition. Prentice Hall, Inc.
- /Ref 20/ Gossett, J.M. & S. Zinder, 1996: Microbiological aspects relevant to natural attenuation of chlorinated ethenes. In: Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, Dallas, Texas, sept. 11-13, 1996. US EPA. EPA 540/R-97/504, pp. 10-13.
- /Ref 21/ Lorah, M.M. & L.D. Olsen, 1998: Anaerobic and aerobic biodegradation of chlorinated solvents in a freshwater wetland. In: Natural attenuation. Chlorinated and recalcitrant compounds. Eds: Wickramanayake & Hinchee. Proceedings from the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, California, May 18-21, 1998. Battelle Press.

- /Ref 22/ Butler, B.J. & J.F. Barker, 1996: Chemical and Microbiological Transformations and Degradation of Chlorinated Solvent Compounds. In: J.F. Pankow & J. A. Cherry: Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater: History, Behaviour, and Remediation. Waterloo Press.
- /Ref 23/ Miljøstyrelsen 1998: Oprydning på forurenede lokaliteter Hovedbind. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 6, 1998.

Analysemetoder for laboratorieanalyser

STOF	LABORATORIUM	METODE	
Indikatorparametre			
Ilt	AnalyCen	DS 277	
Nitrat	AnalyCen	KD 26	
Mangan	AnalyCen	KM 9	
Jern	AnalyCen	DS 219	
Sulfat	AnalyCen	KD 26	
Methan	AnalyCen		GC-FID
	Miljø Kemi		GC-FID
Bicarbonat	AnalyCen	DS 253	
Aggr. Kuldioxid	AnalyCen	DS 236	
pH	AnalyCen	DS 287	
Klorid	AnalyCen	KD 26	
Jern (filt)	AnalyCen	DS 219	
Olieprodukter			
Total kulbrinter	AnalyCen	KG. 14	GC-FID
Benzen	AnalyCen	KG. 2	GC-FID
Toluen	AnalyCen	KG. 2	GC-FID
Ethylbenzen	AnalyCen	KG. 2	GC-FID
m + p xylen	AnalyCen	KG. 2	GC-FID
o xylen	AnalyCen	KG. 2	GC-FID
Trimethylbenzener			
1,2,5-trimethylbenzen	AnalyCen	KG. 1-MS	GC-MS
1,2,4-trimethylbenzen	AnalyCen	KG. 1-MS	GC-MS
1,2,3-trimethylbenzen	AnalyCen	KG. 1-MS	GC-MS
Chl. alifater			
PCE	AnalyCen	KG. 4	GC-ECD
TCE	AnalyCen	KG. 4	GC-ECD
PCM	AnalyCen	KG. 4	GC-ECD
TCA	AnalyCen	KG. 4	GC-ECD
TCM	AnalyCen	KG. 4	GC-ECD
Nedbrydningsprod. af chl. alifater			
VC	Miljø Kemi	MK-2241	GC-MS-SIM
cis-1,2 DCE	Miljø Kemi	MK-2241	GC-MS-SIM
trans-1,2 DCE	Miljø Kemi	MK-2241	GC-MS-SIM
1,1 DCE	Miljø Kemi	MK-2241	GC-MS-SIM
Alifater			
Ethen	Miljø Kemi		GC-FID
Ethan	Miljø Kemi		GC-FID
Propan	Miljø Kemi		GC-FID
Andre stoffer			
NVOC	AnalyCen	SS028199	
Brint	Miljø Kemi		GC-TCD (varmetrådsdetektor)

Boring		B10	B12		MB-1			MB-2			MB-3			MB-4			MB-5			MB-6			MB-7	
Filter		~Hvid	~Hvid	Hvid	Rød	Blå	Hvid	Rød	Blå	Hvid	Rød	Blå	Hvid	Rød	Blå	Hvid	Rød	Blå	Hvid	Rød	Blå	Hvid	Rød	Blå
Feltparametre Temperatur It pH Ledningsevne Redcxpotentiale Brint Svovlbrinte Lattergas	oC mg/l - μS/cm mV nM mgS/l ug/l	11,30 1,70 1,07 2,13	8,90 0,60 6,68 1783 0,54 0,13	13,40 0,00 6,76 1836,00 -182,00 0,14 0,07 0,00	13,10 0,00 7,15 1533,00 -190,00	13,30 0,00 7,04 1871,00 -172,00	14,00 0,08 6,78 1515,00 -165,00 0,24 0,08	13,10 0,00 6,83 1751,00 -169,00	14,00 0,00 6,90 1685,00 95,00 0,11 106,00	17,50 3,57 6,97 1262,00 75,00 0,23 124,00	15,80 0,00 6,92 1822,00 50,00 0,44 91,00	16,20 0,00 6,77 2190,00 53,00 0,15 0,00	12,60 4,65 7,02 1297,00 32,00	12,70 0,00 6,88 1690,00 63,00			13,10 0,00 7,22 1370,00 -200,00 0,64 4,41	12,70 0,00 6,99 1929,00 -113,00	13,30 0,00 6,63 1895,00 -142,00 1,20 0,06 0,00		12,50 0,00 6,94 1802,00 -1,00	13,40 0,00 6,57 1954,00 -159,00 0,86 0,03 0,00	12,90 0,00 6,93 1786,00 -116,00 148,00	13,00 0,00 6,95 1731,00 -30,00 63,00
Indikatorparametre It Nitrat Mangan Jem Sulfat Methan Bicarbonat Aggr. Kuldioxid pH Klorid Jern (filt)	mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l	<0,5 29,00 0,14 3,70 80,00 6,000 516,00 <2 6,80 3,06	53,00	1,30 <1 0,46 5,00 24,00 3,50 780,00 <2 6,80 220,00 75,23	11,00 <1 0,12 0,60 85,00 0,06 440,00 <2 7,40 250,00 0,51	1,40 38,00 0,11 0,36 288,00 0,03 430,00 <2 7,30	0,26 <1 0,50 24,00 38,00 5,40 790,00 6,30 7,00 120,00 22,00	0,38 17,00 0,66 2,80 95,00 0,89 600,00 <2 7,10 250,00 0,28	0,39 3,70 0,34 0,45 350,00 0,07 450,00 <2 7,20 180,00 0,18	5,40 53,00 <0,01 5,70 78,00 0,06 360,00 3,20 7,30 180,00 1,20	3,00 66,00 0,34 3,90 130,00 0,12 280,00 9,70 7,30 360,00	0,64 <1 0,44 1,10 170,00 <0,01 340,00 <2 7,20 490,00	8,90 34,00 0,01 1,20 40,00 <0,01 520,00 <2 7,20 160,00	1,30 49,00 0,01 5,50 270,00 <0,01 400,00 <2 7,30 210,00 1,10			3,40 12,00 0,42 6,80 120,00 0,12 510,00 3,60 6,80 190,00 1,11	12,00 82,00 0,09 0,76 210,00 0,13 390,00 <2 7,40 310,00 1,70	<0,2 <1 1,80 47,00 6,30 17,00 870,00 14,00 6,90 220,00 45,00		0,48 37,00 0,45 310,00 0,03 440,00 <2 7,30 250,00 0,45	<0,2 <1 2,70 32,00 2,10 15,00 980,00 8,60 6,60 190,00 24,90	0,62 95,00 0,11 2,40 110,00 0,04 430,00 <2 7,30 270,00 0,53	1,20 19,00 0,11 0,93 296,00 0,03 430,00 <2 7,30 220,00
Organiske stoffer Olieprodukter Total kubrinter Benzen Toluen Ettrylbenzen m + p xylen o xylen BTEX C9 - aromater 1,2,5-trimethylbenzen 1,2,3-trimethylbenzen 1,2,3-trimethylbenzen	ug/l ug/l ug/l ug/l ug/l ug/l ug/l ug/l			4800,00 10,00 78,00 260,00 1200,00 1200,00 2748,00	7200,00 13,00 150,00 400,00 1900,00 1900,00 4363,00	160,00 0,15 0,62 4,30 28,00 23,00 56,07	4800,00 83,00 68,00 380,00 1400,00 700,00 2631,00	75,00 2,60 1,00 1,60 0,44 3,10 8,74	110,00 1,50 2,90 1,70 5,70 3,10 14,90	3,00 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,5	5.00 0,25 0,80 <0,1 0,15 <0,1 1,20	2,00 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,5	8,30 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,5	5,00 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,5			11000,00 16,00 180,00 200,00 1100,00 1200,00 2696,00	5400,00 13,00 170,00 240,00 1200,00 1200,00 2823,00	12000,00 17,00 600,00 82,00 410,00 640,00 1749,00 580,00 930,00 510,00		170,00 1,70 7,90 3,20 11,00 6,80 30,60	11000,00 53,00 210,00 520,00 570,00 1388,00 220,00 770,00 600,00	15,00 <0,1 <0,1 <0,1 0,25 0,12 <0,7	10,00 <0,1 0,27 0,14 0,31 0,19 0,91
Chl. alifater PCE TCE PCM TCA TCM Sum "opr." Chl. Alifater VC dis-1,2 DCE trans-1,2 DCE 1,1 DCE Sum af nedbr. Prod. Sum Chl. Alifater Alifater	ug/l ug/l ug/l ug/l ug/l ug/l ug/l ug/l	15,00 2,60		2,10 2,10 0,03 <0,02 0,06 4,29 6,60 49,00 0,22 0,10 55,92 60,21	$\begin{array}{c} 1,30\\ 0,36\\ <0,02\\ <0,02\\ 0,04\\ 1,70\\ 0,35\\ <0,1\\ <0,1\\ <0,1\\ <0,7\\ 2,05 \end{array}$	3,00 1,20 <0,02 <0,02 4,20 0,67 <0,1 <0,1 <0,1 <0,1 0,67 4,87	2,70 0,70 <0,02 0,53 3,93 <0,2 10,00 <0,1 <0,1 10,00 13,93	7,20 0,74 0,35 0,05 0,38 8,72 1,60 15,00 0,38 <0,1 16,98 25,70	4,90 3,00 <0,02 <0,02 0,18 8,08 <0,2 0,30 <0,1 <0,1 <0,7 8,38	9,60 0,79 0,02 0,79 0,15 11,35 <0,2 <0,1 <0,1 <0,1 <0,5 11,35	2,50 0,61 <0,02 0,08 0,41 3,60 <0,2 <0,1 <0,1 <0,1 <0,5 3,60	0,37 2,20 <0,02 <0,02 2,79 <0,2 2,79 <0,2 <0,1 <0,1 <0,6 3,04	31,00 1,70 0,08 0,07 <0,02 32,85 <0,2 <0,1 <0,1 <0,1 <0,5 32,85	0,75 0,11 0,14 0,07 0,14 1,21 <0,2 <0,1 <0,1 <0,1 <0,5 1,21			7,30 390,00 <0,02 0,33 397,63 <0,2 37,00 0,44 0,27 37,71 435,34	6,70 89,00 <0,02 <0,02 1,10 96,80 7,40 150,00 3,50 1,20 162,10 258,90	3,70 2,10 <0,02 <0,02 1,70 7,50 14,00 3700,00 8,80 9,50 3732,30 3739,80		9,20 1,70 <0,02 0,04 10,94 <0,2 4,30 <0,1 <0,1 4,30 15,24	39,00 6,20 <0,02 2,90 48,10 1800,00 1800,00 11,00 1,40 3657,40 3660,50	18,00 1,60 0,06 0,15 0,17 19,98 0,20 0,93 <0,1 <0,1 1,13 21,11	31,00 2,00 <0,02 0,11 33,11 <0,2 0,65 <0,1 <0,1 0,65 33,76
Ethen Ethan Propan Sum - alifater NVOC	ug/l ug/l ug/l ug/l mg C/l	6,70		38,00	3,80		7,50	3,80	1,80	3,40	1,80	2,00	2,20	2,00			4,90	2,60	16,00		2,80	45,00 <3 <0,6 45,00 15,00	2,20	2,10

Naturlig nedbrydning i Drejøgade: Geokemiske data og forureningskomponenter - 1. Analyserunde

- ·												•••••			••								
Boring		MB-8			MB-9			MB-10			MB-11			MB-12			MB-13		MB-14			MB-15	
Filter		Hvid Rød	Blå	Hvid	Rød	Blå	Hvid	Rød	Blå	Hvid	Rød	Blå	Hvid	Rød	Blå	Hvid	Rød Blå	Hvid	Rød	Blå	Hvid	Rød	Blå
Feltparametre																							
Temperatur	oC	15,5	15	12,3	12,4	13,7	13,1	13,7		15,6	15,2	15,5	15,7	14,9	14,4	12,8	13	16	16	15,8	13,1		12,9
llt	mg/l	0	0	3,73	2,7	0	3,8	0,89		0	0	0	0,43	0	0	0	0	0	0	0	0		0
pH	-	6,86	6,89	6,87	6,68	6,91	6,83	6,9		6,65	6,66	6,68	6.84	7,03	7	7,06	6,89	6,73	6,8	6,85	7,07		6,97
Ledningsevne	μαισι	1651	1676	1369	1909	1806	1520	1905		1734	1678	1869	1264	1660	1861	1192	1550	1710	1957	1923	1014		1845
Redoxpotentiale	mV	72	80	59	91	89	60	93		-12	-212	-133	146	-73	-61	142	137	161	151	147	-132		-42
Brint	nM				0.088	0 208	0 144			0.14	1 136			0.12	0.2		2.6	0.95	0.336	0.552	0.0336		
Svovlbrinte	maS/l				0,000	0,200	0,111			0,11	1,100			0,12	0,2		2,0	0,00	0,000	0,002	0,0000		
Lattorgan	ug/l				210	95	97			0	0		56	472			156	46	140	140	0		141
Lattergas	P9/1				215		0/			0	0		50	472			150	-0	140	140	Ŭ		141
																					<u> </u>		
Indikatorparametre																							
llt	ma/l	1.3	0.65	4.8	4.7	0.94	8.5	2		0.99	0.73	1.9	2.3	0.64	1.3	0.64	2	1.5	0.85	1.1	1.9		0.67
Nitrat	mg/l	33	11	35	210	51	44	180		8.2	<1	97	32	31	97	15	60	8.3	96	141	18		130
Mangan	mg/l	0.58	0.66	<0.01	0.017	0.22	0.04	<0.01		3.2	0.59	0.42	0.034	1.6	0.68	2.1	0.23	2.4	0.47	0.48	0.37		0.48
lom	mg/l	4.2	0.25	1.9	2.7	2.7	6.0	4.4		0,2	6.2	0,42	1.0	2	0,00	6.2	1.1	0.90	11	2.2	0,00		0,41
Sulfet	mg/l	4,3	200	74	3,7	2,1	0,9	4,4		0,1	110	0,13	1,5	50	100	0,2	1,1	40	107	2,2	0,55		220
Sullat	mg/i	170	300	74	110	250	90	120		41	110	210	100	52	100	02	90	40	107	150			230
Methan	mg/l	0,19	0,55	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		5	2,8	0,13	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,32	<0,01	<0,01	0,047		<0,01
Bicarbonat	mg/l	330	430	440	410	400	690	420		670	510	390	550	700	500	540	430	710	530	450	410		410
Aggr. Kuldioxid	mg/l	14	<2	7,3	2,4	<2	<2	<2		<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2		<2
pH	-	7,2	7,2	7,3	7,3	7,3	6,9	7,3		7,1	7,2	7,3	7,1	7	7,2	7,2	7,3	7	7,1	7,2	7,4		7,5
Klorid	mg/l	270	200	190	280	260	199	290		250	260	260	69	225				220	318	279	100		270
Jern (filt)	mg/l			0,86			1	0,92		5,1							0,11	0,08			0,49		0,24
Organiske stoffer																							
Olieprodukter						_																	
l otal kulbrinter	µg/i	4	<1	67	4		490	41	5	530	32	<1	99	220	32	34	6	490	79	3	88		6
Benzen	µg/l	0,14	<0,1	<0,1	0,1	0,42	<0,1	<0,1	<0,1	44	0,14	<0,1	<0,1	0,13	0,12	0,83	<0,1	3,5	1	<0,1	0,14		0,13
Ioluen	µg/i	0,74	0,12	<0,1	<0,1	0,14	<0,1	<0,1	<0,1	4,4	<0,1	<0,1	0,11	<0,1	0,56	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		0,13
Ethylbenzen	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		<0,1
m + p xylen	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,18	0,13	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		<0,1
o xylen	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,12	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		<0,1
BTEX	µg/l	0,88	<0,5	<0,5	<0,5	<0,8	<0,5	<0,5	<0,5	48,4	<0,5	<0,6	<0,5	<0,5	<0,7	0,83	<0,5	3,5	1	<0,5	<0,5		<0,5
00																							
C9 - aromater																							
1,2,5-trimethylbenzen	µg/i						0,068			0,011			0,32					0,03					
1,2,4-trimethylbenzen	µg/l						0,013			0,013			0,57					0,07					
1,2,3-trimethylbenzen	µg/l						0,39			<0,01			1,2					0,026					
Chl. alifater												. –											
PCE	µg/l	6,1	1,1	670	64	35	3900	350	24	38	0,46	1,7	1000	2400	130	290	28	1400	830	39	2200		15
TCE	µg/l	0,91	2,2	23	1,1	2,6	140	19	1,5	14	0,21	2,6	19	47	7,5	270	8,9	180	700	3,1	11		1,6
PCM	µg/l	<0,02	<0,02	0,02	0,14	<0,02	<0,02	0,19	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02		0,052
TCA	µg/l	0,23	0,03	0,02	0,04	<0,02	0,044	0,074	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	0,05	0,02	0,021	0,036	<0,02	0,039	0,036	0,031		<0,02
TCM	µg/l	0,22	0,27	0,21	0,13	0,11	0,71	<0,02	0,067	0,06	0,03	0,25	0,09	0,4	0,17	0,17	0,14	11	0,53	0,18	<0,02		0,053
Sum "opr." Chl. Alifater	µg/l	7,46	3,6	693,25	65,41	37,71	4040,754	369,264	25,57	52,06	0,7	4,55	1019,12	2447,45	137,69	560,191	37,076	1591	1530,569	42,316	2211,031		16,705
VC	µg/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	82	22	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1200	0,97	0,32	<0,2		
cis-1,2 DCE	µg/l	<0,1	0,19	1,9	<0,1	<0,1	14	<0,1	<0,1	130	0,56	0,54	6,7	1,5	0,76	17	0,25	1300	6,7	4,3	0,12		
trans-1.2 DCE	ua/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	27	<0.1	<0.1	0.17	<0.1	<0.1	0.26	<0.1	36	4.1	0.33	<0.1		
1.1 DCE	ug/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.47	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.3	0.42	<0.1	<0.1		
Sum af nedbr. Prod	ug/l	<0.5	<0.6	1.9	<0.5	<0.5	14	<0.5	<0.5	242 57	22.56	0.54	6.87	1.5	0.76	17.26	<0.7	2537.3	12 19	4 95	<0.5		
Sum Chl. Alifater	µg/1	7.46	3 70	695 15	65.41	37 71	4054 754	369.264	25.57	201 53	23.26	5.09	1025.00	2//8 05	138.45	577.451	37 326	/128.3	15/2 750	47 266	2211 151		16 705
Cull Chi Audo	P9/1	1,10	0,10	000,10	00,11	07,71	1001,101	000,201	20,01	201,00	20,20	0,00	1020,00	2110,00	100,10	011,101	01,020	1120,0	1012,700	11,200	2211,101		10,700
Alifater																							
Ethen	ua/l						<2			3.1			<2					<2					
Ethan	ua/l						<3			<3			<3					<3			1		
Propan	ug/									1						1		<0.2			1		
Sum - alifater	ug/						<5			4.1			<5			I		<5.2			1		
Sum anator	P97									.,.								-0,2			1		
NVOC	mg C/I	2,2	2,3	2,7	2,3	1,8	2,3	2,3		3,6	1,9	2,1	2,9	3,3				2,7	2,1	2,5	1,8		2,6
						-								-									

Naturlig nedbrydning i Drejøgade: Geokemiske data og forureningskomponenter - 1. analyserunde

I bilag 3 findes følgende isokoncentrationskurver

- 1 Total kulbrinter
- 2 BTEX
- 3 Trimethylbenzener





Bilag 3 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af oliekomponenter



Rødt filter (kote -0,4)



Blåt filter (kote -2,9)



Bilag 3 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af oliekomponenter

Hvidt filter (kote 2,1)







Isokoncentrationskurve 2: BTEX (µg/l)



Bilag 3 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af oliekomponenter



Hvidt filter (kote 2,1) 1,2,4-Trimethylbenzen



Isokoncentrationskurve 3: Trimethylbenzener (μ g/l)

I bilag 4 findes følgende isokoncentrationskurver

- 4 PCE
- 5 TCE
- 6 VC, DCE, ethen, ethan
- 7 Molær sum af PCE, TCE, DCE, VC, ethen og ethan.



Bilag 4 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af chlorerede opløsningsmidler



Hvidt filter (kote 2,1)





Isokoncentrationskurve 4: PCE (µg/l)

Bilag 4 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af chlorerede opløsningsmidler





Rødt filter (kote -0,4)





Isokoncentrationskurve 5: TCE (µg/l)



Bilag 4 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af chlorerede opløsningsmidler







Isokoncentrationskurve 6: Nedbrydningsprodukter (VC, DCE, ethen, ethan) (µg/l)



Bilag 4 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af chlorerede opløsningsmidler

Hvidt filter (kote 2,1)







Isokoncentrationskurve 7: Molær sum af PCE, TCE, DCE, VC, ethen og ethan (µmol/l)

I bilag 5 findes følgende isokoncentrationskurver

- 8 Temperatur
- 9 Felt-pH
- 10 Bicarbonat
- 11 Ledningsevne
- 12 Redoxpotentiale
- 13 NVOC
- 14 Aggressivt kuldioxid
- 15 Chlorid
- 16 Ilt
- 17 Nitrat
- 18 Lattergas
- 19 Jern filtreret
- 20 Jern ufiltreret
- 21 Mangan
- 22 Sulfat
- 23 Svovlbrinte
- 24 Methan
- 25 Brint

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre





Rødt filter (kote -0,4)



Isokoncentrationskurve 8: Temperatur (C)

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre





Rødt filter (kote -0,4)

Blåt filter (kote -2,9)



Isokoncentrationskurve 9: Felt-pH(-)

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre





Rødt filter (kote -0,4)



Isokoncentrationskurve 10: Bicarbonat (mg/l)

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre





Rødt filter (kote -0,4)



Isokoncentrationskurve 11: Ledningsevne (mS/cm)

656114.01\tegn\iso-8.cdr

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre





Rødt filter (kote -0,4)



Isokoncentrationskurve 12: Redoxpotentiale (mV), målt med gel-elektrode m. fast KCl-elektrolyt

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre





Rødt filter (kote -0,4)



Isokoncentrationskurve 13: NVOC (mgC/l)

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre



Hvidt filter (kote 2,1)



€<2 DREJØGADE 10 m < 2 <2 JA G W EJ **₽** <2 • •<2 **≜** < 2 < 2 < 2 •<2 < 2 • • HESSELØGADE

Blåt filter (kote -2,9)

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre





Rødt filter (kote -0,4)





Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre









Blåt filter (kote -2,9)

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre





Rødt filter (kote -0,4)



Isokoncentrationskurve 17: Nitrat (mg/l)

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre



100 •140 DRE JØG ADE _____10 m___ 0 1 • 91 472 LA GTV EJ **♦**156 ♦ 219 •148 • • ٠ HESSELØGADE

Rødt filter (kote -0,4)



Blåt filter (kote -2,9)




Rødt filter (kote -0,4)



Isokoncentrationskurve 19: Jern (Fe^{2+}) (filtreret) (mg/l)

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre





2.2 DREJØGADE 10 m 0,25 1,1 0 JAGNEJ **₽** 0,4 2,7 ● 0,45 •0.93 0,36 0,41 ∕• • -HESSELØGADE

Rødt filter (kote -0,4)

Blåt filter (kote -2,9)

Isokoncentrationskurve 20: Jern (Fe²⁺) (ufiltreret) (mg/l)





Rødt filter (kote -0,4)



Blåt filter (kote -2,9)

 $Isokoncentrationskurve \ 21: \ Mangan(Mn^{2+}) \ (ufiltreret) \ (mg/l)$

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre





Rødt filter (kote -0,4)

Blåt filter (kote -2,9)



Isokoncentrationskurve 22: Sulfat (mg/l)





Rødt filter (kote -0,4)



Blåt filter (kote -2,9)

Bilag 5 – Vurderet horisontal koncentrationsfordeling af feltparametre og naturlige kemiske parametre





DREJØG ADE 0,1 Ċ, 0,01 10 m 0,13 4 0,5 0,12 <0,01 JAGNEJ 0,1 **.** 0,17 ٠ ♦ ● 0,9 0,028 🕈 • 0,26 •____ 0,13 • 0,034 •0,13 • • e HESSELØGADE

Rødt filter (kote -0,4)

Hvidt filter (kote 2,1)

Blåt filter (kote -2,9)

Isokoncentrationskurve 24: Methan (mg/l)





Rødt filter (kote -0,4)



Blåt filter (kote -2,9)

Isokoncentrationskurve 25: Brint (nM)



Sum af chlorerede moderprodukter (µg/l)



Sum af chlorerede nedbrydningsprodukter (µg/l)



Vertikale profiler i strømningsretningen



Vertikale vandkemiske og forureningsprofiler i hot spot (MB7)



Moniteringsboringens opbygning

Bilag 8 – Kvantificering af den naturlige omsætning af BTEX ud fra kulstofmetoden

Kvantificering af den naturlige omsætning af BTEX ud fra kulstofmetoden

Formål

At kvantificere den naturligt forekommende omsætning af organisk stof i en aquifer

Metode

Kulstofmassebalancen, som udgøres af uorganisk kulstof (TUC), ikke-flygtigt organisk kulstof (NVOC) samt flygtigt organisk kulstof (VOC), betragtes.

Nedenstående er baseret på /Ref.16/

Definitioner

<u>TUC (mol/l eller mg C/l)</u> Uorganisk kulstof 8	$[CO_2] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] + [CO_3^{2-}] = [CO_2] + [HCO_3^{2-}], \text{ ved } pH < 0$
<u>NVOC (mol/l eller mg C/l)</u> Ikke flygtigt organisk kulstof	$[C_6H_{12}O_6]$ mv.
<u>VOC (mol/l eller mg C/l)</u> Flygtigt organisk kulstof	$[PCE] + [VC] + [BTEX] + [CH_4] mv.$
<u>ALK (mekv/l)</u> Alkalinitet [HCO ₃ ⁻] + [CO ₃ ²⁻] +	$[OH^{-}] + [H^{+}] \cong [HCO_{3}^{-}]$, da man for pH-værdier i normale danske grundvandsmagasiner kan se bort fra $[OH^{-}]$ og $[H^{+}]$, samt $[CO_{3}^{2-}]$ for pH < 8

Flowdiagram



Massebalance

 $(NVOC + TUC + VOC)_{ind} = (NVOC + TUC + VOC)_{ud} \Leftrightarrow$ $\Delta(NVOC + TUC + VOC) = 0$ $\Delta TUC = \Delta NVOC + \Delta VOC$ (ligning 1)

Antagelse

En forøgelse af TUC (samt CH₄) er forårsaget af omsætning af organisk stof.

Kommentarer

TUC-forøgelsen, og dermed den naturlige omsætning af organisk stof, vil undervurderes, hvis:

- der sker en afgasning af CO₂ (og CH₄) til den umættede zone
- der sker en opblanding på tværs af strømningsretningen med uforurenet grundvand

TUC-forøgelsen, og dermed den naturlige omsætning af organisk stof, vil overvurderes, hvis:

- der sker en opløsning af carbonatholdige forbindelser
- der sker alkalinitets-øgende processer (andre end oxidation af organisk stof, som f.eks. oxidation af jern)

Beregninger

 $TUC = ALK (1+10^{(pK1-pH)})$

(ligning 2)

 pK_1 er første dissociationskonstant for H_2CO_3 (=6,48 ved 9° og ionstyrke 0)

I denne beregning er der imidlertid ikke taget hensyn til, at CO_2 , dannet ved oxidation af NVOC og VOC, reagerer med jordens indhold af carbonatholdige mineraler som f.eks. kalk.

 $CO_2 + CaCO_3 + H_2O = Ca^{2+} + 2*HCO_3^{-}$

Herved sker der en forøgelse af TUC, som ikke skyldes oxidation af organisk stof, men som er en følge af en forskydning i carbonatsystemet. 1 mol C (CO₂) fra oxidation af organisk stof, er nu blevet til 2 mol C $(2*HCO_3^-)$, hvilket der bør korrigeres for, da det kun er C, som stammer fra redoxprocessen, hvor NVOC og VOC oxideres, der ønskes medregnet.

 $\Delta TUC^{redox} = \Delta TUC - \frac{1}{2} \Delta ALK^{*1} \text{ mmol/mekv}$

(ligning 3)

Beregning

Følgende er målt:

	Enhed	Opstrøms	I kilden	I fanen
Benyttede boringer		MB3	MB6	MB14
pH	-	7	6,63	6,7
$[HCO_3]$	mg/l	360	870	710
CH ₄	mg/l	0,16	17	0,64
NVOC	mgC/l	3,4	16	2,7
Total kulbrinter	mg/l	3	12	0,5

Følgende er beregnet:

	Enhed	Opstrøms	I kilde	I fanen
$ALK = [HCO_3^-]/(61 \text{ mg/mmol})*(1 \text{ mekv/mmol})$	mekv/l	5,9	14,3	11,6
ΔALK	mekv/l		8,4	5,6
$TUC = ALK (1+10^{(pK1-pH)})$	mmol/l	7,7	24,4	18,3
ΔTUC	mmol/l		16,7	10,6
$\Delta TUC^{redox} = \Delta TUC - \frac{1}{2} \Delta ALK^{*1} \text{ mmol/mekv}$	mmol/l		12,5	7,8
$\Delta TUC^{redox} = \Delta TUC^{redox} (mmol/l)* 12 mg/mmol$	mgC/l		150	94

	Enhed	Opstrøms	I kilde	I fanen
ΔCH_4	mg/l		17	0,64
$\Delta CH_4 = \Delta CH_4 (mg/l) * 12/(12+4*1)$	mgC/l		12,75	0,48

Molarmassen af $HCO_3^- = 61$ g/mol Molarmassen af C = 12 g/mol Molarmassen af H = 1 g/mol

Wiedemeiers pointsystem: Beregning af pointsum for hvidt filter

Potentialet for reduktiv dechlorering er vurderet for alle filtre i henhold til pointsystemet fra /ref. 10/ og indtegnet på figur 5.3. Pointsummen for filtrene og de tilhørende kategorier er angivet i nedenstående tabel 1.

Boring	Pointsum	Kategori	Boring	Pointsum	Kategori
MB1	22	4	MB9	1	1
MB2	22	4	MB10	4	1
MB3	-1	1	MB11	18	3
MB4	0	1	MB12	10	2
MB5	19	3	MB13	10	2
MB6	27	4	MB14	14	2
MB7	26	4	MB15	9	2

Tabel 1. Pointsum og kategori for alle boringer i hvidt filterniveau i henhold til Wiedemeier et al. (1996), dvs. /ref. 10/.

I nedenstående tabel 2 ses et eksempel på udregning af potentialet i de to kildecentre; MB6 og MB10:

Parameter	Koncentration i mest		Koncentration i forhold til		Tildelte points	
	forurenet zone	e	Wiedemeiers krav			
	MB6	MB10	MB6	MB10	MB6	MB10
Ilt	0 mg/l	3,8 mg/l	<1 mg/l	>1 mg/l	3	-3
Nitrat	0 mg/l	44 mg/l	<1 mg/l	>1 mg/l	2	0
Jern(II)	45 mg/l	1 mg/l	>1 mg/l	>1 mg/l	3	3
Sulfat	6,3 mg/l	96 mg/l	<20 mg/l	>20 mg/l	2	0
Sulfid	0,06 mg/l	i.m.	>1 mg/l	-	0	-
Methan	17 mg/l	0,15 mg/l	>0,5 mg/l	<0,5 mg/l	3	0
Redox-						
potentiale	-142 mV	60 mV	<-100 mV	>50 mV	2	0
рН	6,63	6,83	5 <ph<9< td=""><td>5<ph<9< td=""><td>0</td><td>0</td></ph<9<></td></ph<9<>	5 <ph<9< td=""><td>0</td><td>0</td></ph<9<>	0	0
Temperatur	13,3 ⁰ C	13,1 °C	<20 °C	<20 °C	0	0
Alkalinitet	14,3 meq/l	11,3 meq/l	>2×(6-8meq/l)	<2×(6-8meq/l)	1	0
Klorid	220 mg/l	199 mg/l	<2×175 mM	<2×175 mM	0	0
Brint	1,2 nM	0,14 nM	>1 nM	<1 nM	3	0
BTEX	1,7 mg/l	0 mg/l	>0,1 mg/l	<0,1 mg/l	2	0
PCE	3,7 μg/l	3900 µg/l			0	0
TCE	2,1 µg/l	140 µg/l			2	2
DCE	3718 µg/l	14 µg/l			2	2
VC	14 µg/l	0			2	0
Ethen/ethan	0	0	<0,01 mg/l	<0,01 mg/l	0	0
Pointsum					27	4

Tabel 2. Udregning af dekloreringspotentiale ved hjælp af Wiedemeier et al.s pointsystem.

For MB6 er pointsummen 36, hvilket ifølge /ref. 10/ svarer til, at der stærkt bevis for nedbrydning af chlorerede forbindelser. MB6 ligger i et område, der ifølge /ref. 10/ kan karakteriseres som en fanetype I med højt indhold af både chlorerede forbindelser og antropogent kulstof. Der vil i dette område ske en omfattende og hurtig nedbrydning af de højere chlorerede stoffer (PCE, TCE og DCE).

For MB10 er pointsummen 6, hvilket ifølge kriterierne i /ref. 10/ svarer til, at der er utilstrækkeligt bevis for nedbrydning af chlorerede forbindelser. MB10 ligger i et område af fanetypen III, der kan karakteriseres ved utilstrækkeligt indhold af organisk kulstof og iltkoncentrationer større end 1 mg/l. I dette område vil der ikke foregå reduktiv dechlorering eller denne vil være begrænset.