

Miljøprojekt Nr. 872 2003  
Teknologiudviklingsprogrammet for  
jord- og grundvandsforurening.

## Orensning af PCE ved kemisk oxidation med kaliumpermanganat

Torben Højbjerg Jørgensen, Jarl Dall Jepsen og  
Niels Erik Bordum  
COWI A/S

Hans Skou  
Fyns Amt

Poul Løgstrup Bjerg  
Danmarks Tekniske Universitet;

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.

# Indhold

FORORD	5
1 SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
2 SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
3 INDLEDNING	15
3.1 BAGGRUND FOR AFVÆRGEPROJEKTET	15
3.2 FORMÅL	16
4 BESKRIVELSE AF LOKALITETEN OG TIDLIGERE OPRENSNING	17
4.1 HISTORISK BESKRIVELSE AF LOKALITETEN	17
4.2 GEOLOGISKE OG HYDROGEOLOGISKE FORHOLD	18
4.3 VANDINDVINDING OG RECIPIENTER	18
4.4 FORURENINGSBESKRIVELSE	19
4.5 TIDLIGERE OPRENSNING VED TERMISK ASSISTETERET VAKUUMEKSTRAKTION	20
5 AFVÆRGEFORANSTALTNINGER OG OPRENSNINGSSTRATEGI	23
5.1 STRATEGI FOR AFVÆRGEFORANSTALTNINGER	23
5.2 KEMISK OXIDATION MED KALIUMPERMANGANAT	24
6 PROJEKTERING AF AFVÆRGEFORANSTALTNINGER	27
6.1 DIMENSIONERINGSGRUNDLAG	27
<b>6.1.1 Laboratorieforsøg</b>	<b>27</b>
<b>6.1.2 Hydrauliske vurderinger</b>	<b>28</b>
6.2 VURDERING AF MILJØEFFEKTER	29
<b>6.2.1 Påvirkning af recipienter</b>	<b>29</b>
<b>6.2.2 Dybereliggende grundvand</b>	<b>29</b>
6.3 TILFØRSELSMETODER AF KALIUMPERMANGANAT TIL JORDEN	30
6.4 PRODUKTBESKRIVELSE AF KALIUMPERMANGANAT	30
6.5 ARBEJDSMILJØFORHOLD	31
6.6 UDBUDSFORM	32
6.7 MONITERINGSPROGRAM	32
7 ETABLERING AF AFVÆRGEFORANSTALTNINGER	35
7.1 INJEKTION AF KALIUMPERMANGANAT	35
<b>7.1.1 Blanding af kaliumpermanganat</b>	<b>35</b>
<b>7.1.2 Injektion af kaliumpermanganat</b>	<b>36</b>
<b>7.1.3 Tilsætning af bromidtracer</b>	<b>37</b>
<b>7.1.4 Oppumpning af grundvand</b>	<b>37</b>
7.2 PROBLEMER VED INJEKTION AF KALIUMPERMANGANAT	37
8 MONITERING AF AFVÆRGEFORANSTALTNINGER	39
8.1 PRØVETAGNING	39
8.2 UDVIKLING I GRUNDVANDSPOTENTIALER	40
8.3 HORISONTAL UDBREDELSE AF KALIUMPERMANGANAT	41

<b>8.3.1 Bromidtracer</b>	<b>42</b>
<b>8.3.2 Farvetjek</b>	<b>43</b>
<b>8.3.3 Ledningsevnmålinger</b>	<b>45</b>
8.4 VERTIKAL UDBREDELSE AF KALIUMPERMANGANAT	46
<b>9 EFFEKT AF AFVÆRGEFORANSTALTNINGER</b>	<b>49</b>
9.1 PÅVIRKNING AF DEN UORGANISKE GRUNDEVANDSKVALITET	49
<b>9.1.1 Redoxforhold</b>	<b>49</b>
<b>9.1.2 Uorganiske makroioner</b>	<b>50</b>
<b>9.1.3 Spormetaller</b>	<b>52</b>
9.2 OPRENSNINGSEFFEKT OVER FOR CHLOREREDE OPLØSNINGSMIDLER	54
<b>9.2.1 Vertikal oprensningseffekt</b>	<b>57</b>
<b>9.2.2 Restforurening i mættet zone på Vesterbro 28-30</b>	<b>58</b>
<b>9.2.3 Risikovurdering mod indeklima</b>	<b>58</b>
<b>10 DISKUSSION OG ERFARINGER</b>	<b>59</b>
10.1 LABORATORIEFORSØG	59
10.2 INJEKTIONSSTRATEGI OG BLANDING AF KEMIKALIER	59
10.3 ARBEJDSMILJØMÆSSIGE FORHOLD	60
10.4 MONITERINGS- OG PRØVETAGNINGSPROCEDURE	61
10.5 ELLOG-SONDERINGER MED GEOPROBE	62
10.6 TILSÆTNING AF TRACER	62
10.7 NIVEAUSPECIFIKKE PRØVER	62
10.8 UDBREDELSE AF KALIUMPERMANGANAT	62
10.9 FRIGIVELSE AF SPORMETALLER	63
10.10 OPRENSNINGSEFFEKT	63
10.11 VURDERING AF MILJØEFFEKTER	64
10.12 VURDERING AF ANVENDELSESMULIGHEDER I DANMARK	64
<b>11 ØKONOMI FOR AFVÆRGEPROJEKTET</b>	<b>67</b>
<b>REFERENCELISTE</b>	<b>69</b>
<b>BILAG 1 MONITERINGSPROGRAM</b>	<b>71</b>
<b>BILAG 2 MONITERINGSRESULTATER</b>	<b>73</b>
BILAG 2.1 PEJLINGER	73
BILAG 2.2 FARVETJEK	74
BILAG 2.3 FELTMÅLINGER, GRUNDEVAND	75
BILAG 2.4 BORINGSKONTROLANALYSER	76
BILAG 2.5 BROMIDANALYSER	77
BILAG 2.6 LEDNINGSGEVNMÅLINGER I FORTYNDINGSRÆKKE	78
BILAG 2.7 RESULTATER AF GEOPROBE MÅLINGER	79
<b>BILAG 3 BOREPROFILER</b>	<b>81</b>
<b>BILAG 4 ELLOGSONDERINGER</b>	<b>85</b>
<b>BILAG 5 GEOLOGISKE TVÆRSNIT</b>	<b>87</b>

# Forord

I Danmark findes der ca. 14.000 forurenede grunde. Mange af disse grunde er forurenede med chlorerede opløsningsmidler, der bl.a. anvendes til affedtning af metalemner og rensning af tøj. Opløsningsmidlerne udgør en af de væsentligste forureningstrusler mod vores drikkevand og indeklime. Oprensning af chlorerede opløsningsmidler i grundvandet med traditionelle metoder har vist sig at være meget vanskelig med lange oprensningstider - og restforurening har vist sig at være et problem i finkornede jordlag, som findes næsten overalt i Danmark.

Det har derfor i flere år været stadigt mere presserende at finde nye metoder, som kan fjerne forureningen hurtigere og mere effektivt. En af de helt nye afværgemetoder, som afprøves i disse år, er kemisk oxidation med anvendelse af kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) i den mættede zone.  $\text{KMnO}_4$  er et meget kraftigt oxidationsmiddel med en meget karakteristisk rød farve, der effektivt og hurtigt i løbet af timer kemisk nedbryder chlorerede forbindelser som tetrachlorethylen og trichlorethylen fuldstændigt. Selve oxidationsprocessen foregår i vandfasen og sker derfor mest effektivt i den mættede zone.

Metoden er blevet afprøvet på et renseri i Odense, hvor der tidligere er gennemført en in-situ-oprensning af tetrachlorethylen i den umættede zone ved termisk assisteret vakuumeekstraktion - kombineret med oppumpning af grundvand til fanekontrol. Efter godt 1 år med oppumpning af forurenede grundvand var det vanskeligt at komme længere ned i forureningsniveau. Restforureningen i grundvandet er derfor efterfølgende blevet forsøgt oprenset med tilsætning af kaliumpermanganat som oxidationsmiddel.

Denne rapport belyser resultaterne af oprensningen med kaliumpermanganat i den mættede zone på rensriet.

Afværgeprojektet er udført af COWI A/S for Fyns Amt. Projektet er et led i Miljøstyrelsens Teknologiuudviklingsprogram for jord- og grundvandsforurening. Danmarks Tekniske Universitet har ligeledes deltaget i projektet.



# 1 Sammenfatning og konklusioner

Dette projekt er udført under Miljøstyrelsens Teknologiprogram for jord- og grundvandsforurening i samarbejde med Fyns Amt.

På et renseri i Odense, er tidligere er gennemført en in-situ-oprensning af tetrachlorethylen i den umættede zone ved termisk assisteret vakuumeekstraktion - kombineret med oppumpning af grundvand til fanekontrol. Forureningen i den umættede zone var efter 1 år stort set oprenset. Derimod var der stadig en relativ kraftig restforurening i grundvandet nedstrøms kildeområdet, som det var vanskeligt at oprense ved afværgepumpning. Restforureningen i grundvandet er derfor efterfølgende blevet forsøgt oprenset med tilsætning af kaliumpermanganat som oxidationsmiddel.

## Formål

Formålet med afværgeforanstaltningerne har været at oprense den mættede zone i kildeområdet, således at grundvandsforureningen ikke udgør nogen risiko mod indeklimaet i overliggende boliger. Formålet med Teknologiprogrammet har været at skaffe dokumentation for metodens effektivitet for oprensning af chlorerede opløsningsmidler i den mættede zone.

## Geologi og hydrogeologi

Jordlagene på lokaliteten består øverst af 1-2 m fyld, herunder ca. 8 m sand med siltindslag, der underlejres af moræneler. Grundvandsspejlet er frit og står 6-7 m u.t.

## Forurening

I grundvandet blev der før oprensningen med kaliumpermanganat målt indhold af tetrachlorethylen (PCE) på op til 2000 µg/l.

## Afværgestrategi

Strategien ved oprensningen har været at injicere kaliumpermanganat opstrøms kildeområdet omkring grundvandsspejlet. For at få en bedre horisontal spredning i det forurenede område, er der gennemført afværgepumpning i nedstrøms retning for at trække kaliumpermanganaten i denne retning. Der er tilsat 60 m<sup>3</sup> 5% kaliumpermanganat.

## Monitering

For at undersøge oprensningseffekten og udbredelsen med kaliumpermanganat i grundvandet, er der udtaget vandprøver til undersøgelse af farveændringer, redoxforhold, chlorerede opløsningsmidler, uorganiske makroioner, spormetaller og bromidtracer.

## Injektionsstrategi og blanding af kemikalier

Kaliumpermanganaten blev injiceret under tryk gennem jernspyd med borede huller. Den anvendte metode viste sig at være velegnet.

Der blev anvendt en 5% opløsning som er lidt højere end den anbefalede i udlandet - hvor der anbefales en maksimal koncentration af kaliumpermanganat på 4%. Den anvendte koncentration på 5% på Vesterbro gav dog ikke nogen nævneværdige problemer under injektionen. COWI har

på to senere projekter anvendt en koncentration på 2,5%, da egne laboratorieforsøg og erfaringer fra udlandet viser, at denne koncentration er rigelig til nedbrydning af PCE.

På dette projektet blev hele den anvendte  $\text{KMnO}_4$ -mængde injiceret på én gang, hvilket ikke længere anbefales i udlandet. Erfaringen fra oprensningssager i USA viser at det ofte er mere effektivt at injicere over flere gange, og hvis muligt gerne med recirkulation af oppumpet grundvand indeholdende oxidationsmiddel. Reinfiltration vil dog ofte give uoverskuelige driftproblemer.

#### Tilsætning af tracer

Den tilsatte bromidtracer har vist sig at være velegnet til vurdering af både den horisontale og vertikale påvirkning med kaliumpermanganat. Sammen med måling af ledningsevnen og farvetjek har det været muligt at give en god beskrivelse af både den horisontale og vertikale udbredelse af kaliumpermanganat. Uden brug af tracer kan det være vanskeligt at følge injektionsvæsken og dermed effekten af oprensningen. Det kan derfor anbefales i fremtidige projekter, at tilsætte en tracer til injektionsvæsken.

#### Udbredelse af kaliumpermanganat

Den horisontale udbredelse af kaliumpermanganat skete noget hurtigere end forventet. Allerede få dage efter injektionen var væsken spredt mere end 15 m nedstrøms injektionsområdet. Der blev observeret en transporttid som var mere end dobbelt så hurtigt som tidligere skønnet. Årsagen til den hurtigere spredning skyldes den forøgede gradient, som opstår, da der både pumpes og injiceres samtidig og sandsynligvis en hurtigere strømning i de mere grovkornede lag i magasinet.

Udbredelsen i opstrøms retning har været relativt begrænset, hvilket sandsynligvis skyldes afværgepumpningen nedstrøms injektionsområdet og evt. at injektionsdyserne var rettet i nedstrøms retning.

Kaliumpermanganaten har været udbredt i både top og bund af magasinet. Den vertikale udbredelse er primært sket i de sandede aflejringer og mindre i de siltede lag. Den noget højere vægtfylde for den injicerede væske (ca. 1,07 kg/l), har sandsynligvis haft en væsentlig betydning for nedsynkningen i magasinet.

#### Effekt af oprensning

Oprensningsforsøget viser, at PCE-indholdet er faldet markant både i kildeområdet og i nedstrøms retning. I kildeområdet tæt på væskespildtanken er forureningsindholdet nu under 10  $\mu\text{g/l}$ . Det vurderes, at der her er sket en næsten fuldstændig oprensning både horisontalt og vertikalt.

I baggården til renseriet er der også sket en væsentlig oprensning, men der er stadig en restforurening knyttet til de mere finkornede lag.

De niveauspecifikke vandprøver viser, at den øverste del af magasinet er oprenset til niveau under 20  $\mu\text{g/l}$  på kildegrunden, hvorfor restforureningen ikke udgør nogen risiko mod indeklimaet. Formålet med oprensningen er derfor opfyldt.

#### Frigivelse af spormetaller

Der er fundet forhøjet indhold af krom i grundvandet efter injektion med kaliumpermanganat, svarende til en faktor ca. 100 gange i forhold til



baggrundsniveauet. For de øvrige spormetaller er der ikke fundet nogen forøgelse - bortset fra en mindre stigning i indholdet af aluminium.

I forhold til grænseværdierne for drikkevand er der fundet overskridelse for krom med op til faktor 5,5. For de øvrige spormetaller er der ikke fundet overskridelse af grænseværdierne.

Forklaringen på det forhøjede indhold af krom kan skyldes mobilisering som følge af kaliumpermanganaten eller urenheder i den injicerede kaliumpermanganat. Det vurderes at urenheder i den anvendte kaliumpermanganat kan forklare en del af det forhøjede kromindhold.

Det anbefales, at forhold vedr. påvirkning med spormetaller belyses nærmere ved fremtidige projekter, herunder belysning af eventuelle urenheder i den injicerede kaliumpermanganat.

#### Vurdering af miljøeffekter

En af bekymringerne ved projektet var, om kaliumpermanganaten kunne spredes til Odense Å, der kun ligger 250 m nedstrøms lokaliteten. Der blev derfor forud for oprensningen udført en risikovurdering for at vurdere om der kunne strømme permanganat til Odense Å. Kaliumpermanganat er på grund af de stærkt oxiderende egenskaber et farligt stof i det akvatiske miljø. Der er fastsat et kvalitetskriterium for vandområder på 1 µg/l.

Ved risikovurderingen blev det vurderet, at kaliumpermanganaten maksimalt ville spredes 70 m fra injektionsområdet og det blev sammenfattende vurderet, at det var meget usandsynligt, at kaliumpermanganaten kunne sprede sig til Odense Å.

Den reelle udbredelse af det rødfarvede grundvand var ca. 40 m fra injektionsområdet, og den kraftigste rødfarvning var afgrænset til ca. 25 m fra injektionsområdet. Projektet gav derfor som forventet ingen påvirkning af Odense Å.

#### Vurdering af anvendelsesmuligheder i Danmark

Projektet viser, at anvendelsen af  $\text{KMnO}_4$  er et effektivt oprensningssupplement i den mættede zone, som i forhold til traditionel afværgepumpning kan være mere omkostningseffektivt og hurtigere. Den tilgængelige del af forureningen nedbrydes meget effektivt.

I forhold til andre oxidationsmetoder, som f.eks. Fentons reagens, kan  $\text{KMnO}_4$  eksistere og virke i sedimentet i mange måneder. På projektet var der stadig svag farvereaktion op til 10½ måneder efter injektionen. Det betyder, at metoden også kan anvendes i sedimenter med en lavere permeabilitet, som f.eks. moræneler. I disse sedimenter vil det være vanskeligt at opnå en fuldstændig oprensning i ler, men den mest tilgængelige del i sprækker og sandlinser vil kunne oxideres og sænke ligevægtskoncentrationerne i grundvandet.

Den overordnede konklusion for projektet er, at anvendelse af kaliumpermanganat i den mættede zone bør indgå som et seriøst afværgealternativ på linie med hyppigt anvendte metoder, som f.eks. afværgepumpning og air sparging. Det forventes derfor, at der i fremtiden kommer flere projekter i Danmark med anvendelse af  $\text{KMnO}_4$ , svarende til den kraftigt stigende anvendelse, som ses i USA.



## 2 Summary and Conclusions

This project is financed by the Technology Development Programme for Soil and Groundwater Contamination, Danish EPA. The county of Funen was the EPA representative in this project.

Prior to the project an in-situ remediation of tetrachloroethylene (PCE) in the unsaturated zone was accomplished at a dry cleaning facility in the city of Odense. The remediation technique used was thermally assisted soil vapour extraction combined with groundwater pumping for contaminant plume control. The unsaturated zone was successfully remediated within one year. However, the saturated zone was still contaminated and the groundwater pumping did not indicate any significant contaminant removal. Remediation of the saturated zone was therefore initiated by in-situ chemical oxidation using potassium permanganate.

### Purpose of the Project

The purpose of the remediation activity was to remediate the groundwater contamination in order to eliminate the environmental impact of volatile contaminant transport to the residential areas above the source area. The objective of the Danish EPA technology innovation program has been to collect documentation regarding the effectiveness of the technology for remediating chlorinated solvents in the saturated zone.

### Geology and Hydrogeology

The upper quaternary sequence consists of 1-2 meters of fill material, approximately 8 meters of fluvio glacial sand with parts of silty areas and below this, glacial till. The groundwater aquifer is unconfined with a groundwater level 6-7 meters below ground level.

### Level of Contamination

Before the remediation activity, concentrations of up to 2,000 µg PCE/l were measured in the groundwater.

### Remediation Strategy

The strategy of the remediation activity was to inject liquid potassium permanganate into the groundwater aquifer at groundwater level upstream the source area. To improve the horizontal distribution of oxidant, groundwater pumping was established downstream the contaminated area in order to pull the oxidant in this direction. A total of 60 m<sup>3</sup> 5% potassium permanganate solution was injected.

### Monitoring

To evaluate the efficiency of the remediation and the distribution of potassium permanganate in the groundwater aquifer, water samples were analysed for chlorinated solvents and their degradation products, inorganic macro ions, trace metals, bromide tracer and redox conditions. Furthermore, the groundwater colour and changes in colour were noted.

### Injection Strategy and Mixing of Chemicals

Liquid solution of potassium permanganate was injected under pressure by using perforated iron lances. This injection method proved successful at the

site. A 5% solution of potassium permanganate was used, which is slightly higher than the maximum 4% recommended abroad. However, using the 5% solution did not cause any problems during injection. In more recent projects, COWI has chosen to use a 2.5% solution, which in bench scale testing is assessed to be sufficient to degrade PCE. Experience from abroad also indicates this.

In this project, all 60 m<sup>3</sup> of potassium permanganate were injected as a single batch, but recent experience from abroad suggests the injection to be pulsed injections, preferably with recirculation of pumped up groundwater containing excess oxidant. Reinfiltration might, however, present operational difficulties.

#### Tracer Addition

The added bromide tracer was assessed to be suitable to evaluate both the horizontal and vertical influence of the oxidant. Together with conductivity measurements and colour observations it has been possible to give a good description of the horizontal and vertical distribution of the oxidant. Without the use of a tracer, it can be difficult to follow the distribution of the oxidant and the effectiveness of the remediation. Therefore, it is recommended to add a tracer to the oxidant solution in future projects.

#### Distribution of Potassium Permanganate

The horizontal distribution was observed earlier than expected. Only a few days after the injection potassium permanganate had spread more than 15 meters downstream the injection area, which was twice as fast as the estimated oxidant transportation time. The reason for the fast spreading of the oxidant was the downstream groundwater pumping combined with the upstream injection, which increases the gradient. Furthermore, the flow in the more coarse parts of the sandy aquifer was increased.

The distribution of oxidant in the upstream direction was limited due to the downstream groundwater pumping and the injection jets pointing in downstream direction only.

The potassium permanganate was observed spread in both the top and bottom of the aquifer. The vertical distribution occurred primarily in the sandy deposits and to a less degree in the silty parts. The higher density of the injected oxidant solution (app. 1.07 kg/l) has probably had a sinking effect as well.

#### Remediation Results

The remediation attempt showed a distinctive decrease in the PCE concentrations in both the source area and in the downstream direction. In the source area, the present PCE concentration is less than 10 µg/l, and it is assessed that the remediation has resulted in an almost complete clean up both horizontally and vertically.

Downstream, the dry cleaning facility remediation was a success as well, but remaining contamination is, however, still observed in the silty and fine grained deposits.

Water samples taken in the upper part of the saturated zone show PCE concentrations less than 20 g/l in the affected area, which consequently do not constitute any risk regarding the indoor climate in the above apartments. The aim of the project is therefore fulfilled.

### Release of Trace Metals

An increased level of chromium was found in the groundwater after the potassium permanganate injection. The increase corresponds to 100 times the normal background level or 5.5 times the regulatory value for chromium in potable groundwater. No other trace metals exceed the regulatory values, but a slight increase in aluminium concentrations was seen due to the injection.

The explanation of the increased chromium concentrations can typically be mobilised metal concentrations due to the oxidation, or impurities in the potassium permanganate product. In this case, it is assessed that impurities caused some of the increase in chromium levels.

It is recommended that the question of trace metal should to be investigated in future projects, also including a study of the impurities of the potassium permanganate product.

### Environmental Assessment

In the project, it gave rise to concern whether the potassium permanganate could spread to the nearby stream (Odense Å), which is situated only 250 meters downstream the site. Because of its strong oxidizing capacity, potassium permanganate is harmful to aquatic organisms, and the regulatory value for water recipients is 1 µg/l.

Therefore a risk assessment was made prior to the remediation actions. The assessment indicated that the maximum horizontal distribution of potassium permanganate was 70 meters from the injection point. In short, it was assessed that it was most unlikely that potassium permanganate would reach Odense Å.

The actual distribution of purple coloured groundwater was observed to be app. 40 meters from the injection point, and the strongest purple colour (highest concentration of potassium permanganate) was limited to app. 25 meters from the injection point. The actual observations verify that the injection did not affect the recipient.

### Assessment of Applications in Denmark

This project illustrates that remediation using  $\text{KMnO}_4$  is an effective supplementary remediation operation in the saturated zone and can be more cost effective and faster than traditional pump and treat activities. The accessible part of the contamination is shown to be degraded very effectively.

Compared to other oxidants such as Fenton's Reagent,  $\text{KMnO}_4$  will exist and work actively in the sediment for many months. The project illustrated evidence of potassium permanganate by coloured groundwater 10½ months after the injection. This suggests that the method can be used in sediments with lower permeability, e.g. in glacial till deposits. In these sediments, it will be more difficult to obtain a complete clean up, but the most accessible part of the contamination situated in fissures and sand lenses will be oxidised and thereby lower the aqueous equilibrium concentrations in the groundwater.

The overall conclusion from this project is that the use of potassium permanganate as remediation measure in the saturated zone ought to be a serious alternative to other remediation techniques such as pump and treat and air-sparging. It is expected that more projects using  $\text{KMnO}_4$  will emerge in Denmark in the future, as seen in USA.



# 3 Indledning

## 3.1 Baggrund for afværgeprojektet

På et tidligere renseri på Vesterbro 28 i Odense, er der tidligere gennemført oprensning af en kraftig forurening med tetrachlorethylen (PCE) i den umættede zone med vakuumeekstraktion, suppleret med en opvarmning af kildeområdet ved hjælp af dampinjektion. I forbindelse med dampinjektionen blev der oppumpet grundvand nedstrøms kildeområdet for at sikre, at der ikke skete nogen spredning af forurening med grundvandet. Denne oprensning blev gennemført af Fyns Amt med støtte fra Miljøstyrelsens Teknologipulje og er afrapporteret i Miljøprojekt nr. 823-2003 (hovedrapport) og nr. 824-2003 (bilagsrapport) /6/.

Ved oprensningen blev der efterladt en relativt kraftig restforurening i grundvandet. Denne forurening er efterfølgende oprenset med kemisk oxidation ved injektion af kaliumpermanganat. Oprensningen er gennemført af Fyns Amt med støtte fra Miljøstyrelsens Teknologipulje. COWI har forestået undersøgelser, projektering og monitorering af oprensningen. Ove Arkil A/S har forestået entreprenørarbejdet ved injektionen med kaliumpermanganat. Danmarks Tekniske Universitet har udført måling af bromid. Placering af oprensningsområdet fremgår af figur 1.1.



Grundmateriale © copyright Kort & Matrikelstyrelsen. Reproduceret i henhold til tilladelse G11-98.

Figur 1.1 Oversigtskort. Målestok ca. 1:12.500

### 3.2 Formål

Formålet med afværgeforanstaltningerne har været at oprense den mættede zone i kildeområdet, således at grundvandsforureningen ikke udgør nogen risiko mod indeklimaet i overliggende boliger. Formålet med Teknologiprogrammet har været at skaffe dokumentation for metodens effektivitet for oprensning af chlorerede opløsningsmidler i den mættede zone.



## 4 Beskrivelse af lokaliteten og tidligere oprensning

### 4.1 Historisk beskrivelse af lokaliteten

Vesterbro 28 er beliggende på matr. nr. 785 g og 787, Odense Bygrunde. Vesterbro 28 har fungeret som vaskeri fra 1929-1944, som vaskeri og renseri fra 1944 til 1950 og som renseri fra 1950 til i dag. Vesterbro 28 er registreret som forurenede lokalitet nr. 461-129 som følge af forurening fra renseridriften.

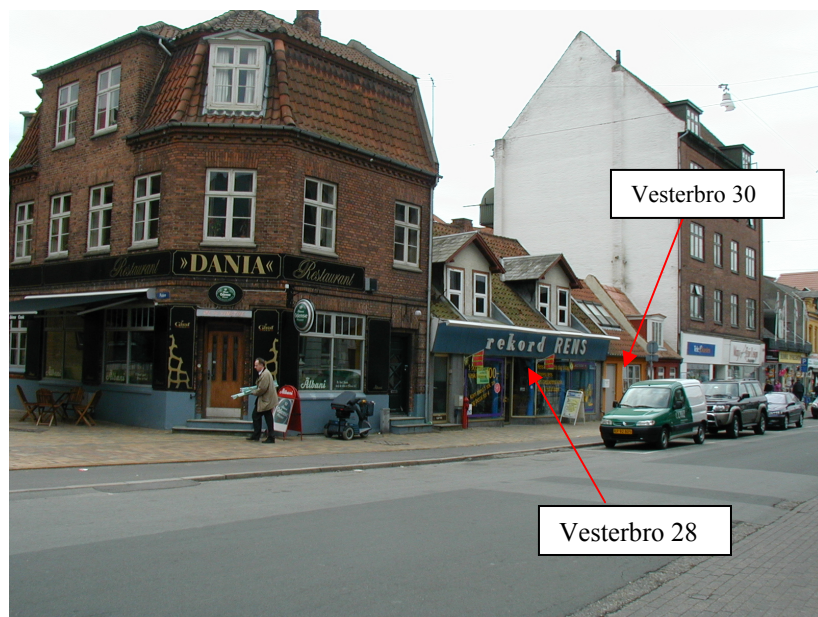
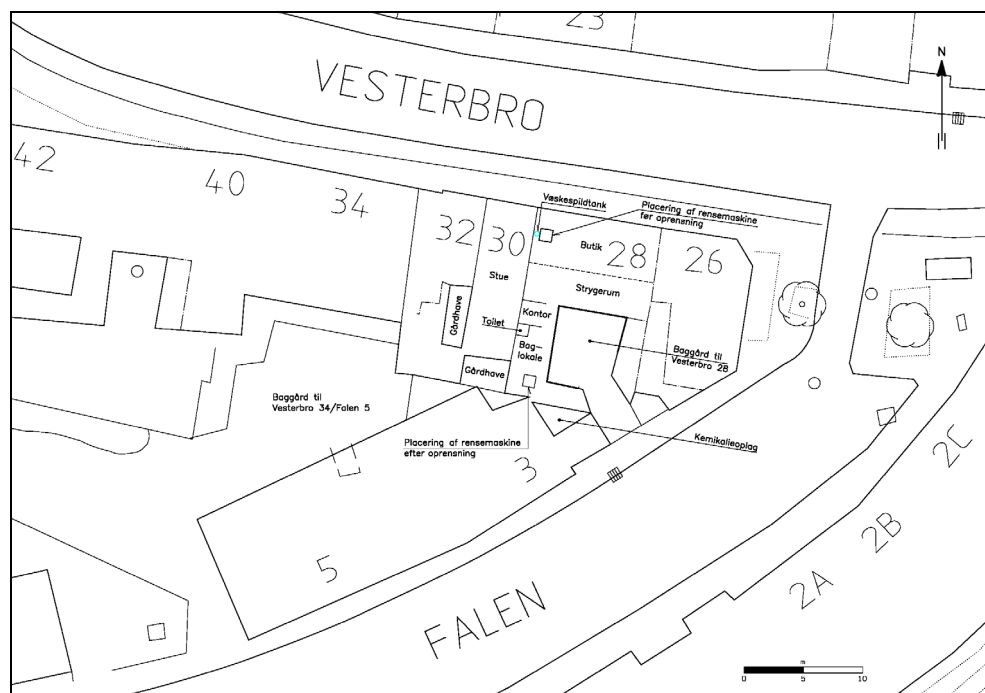


Foto af Vesterbro med Rekord rens

Vesterbro 30 er et byhus, som anvendes til beboelse. Som følge af jordforureningen fra Vesterbro 28 er ejendommen registreret som forurenset lokalitet. Indretning af renseriet og Vesterbro 30 fremgår af figur 2.1.



Figur 2.1 Situationsplan

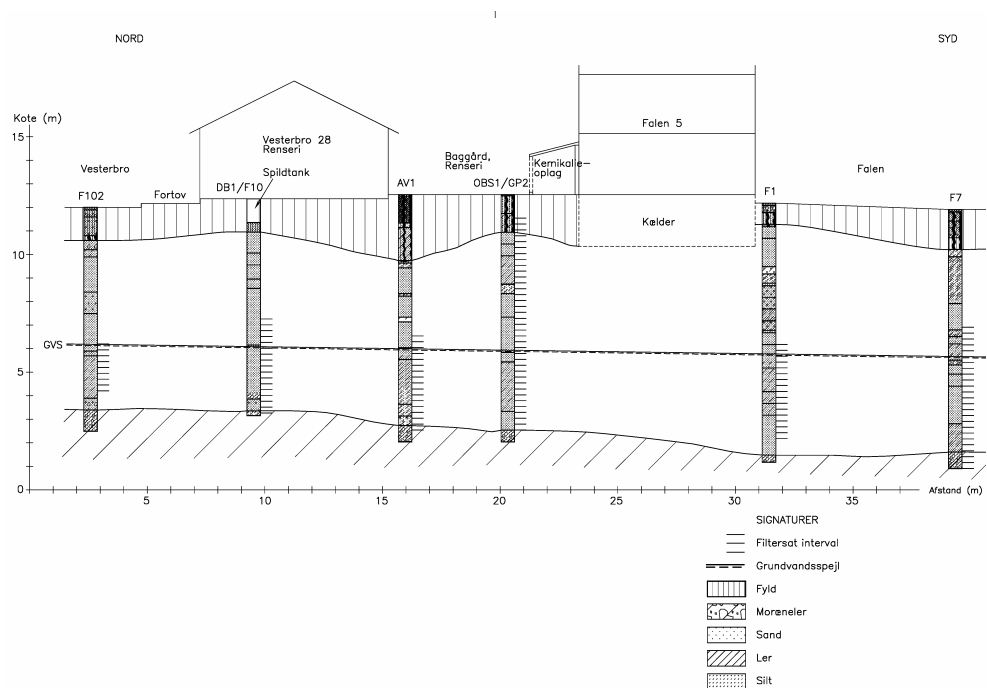
#### 4.2 Geologiske og hydrogeologiske forhold

Terrænkoten på Vesterbro 28 er ca. +12 m. Uden for grunden falder terrænet let mod syd. Jordlagene på lokaliteten består øverst af 1-2 m fyld, herunder ca. 8 m sand med siltindslag, der underlejres af moræneler. Sandlaget udgør et udbredt sekundært magasin i den centrale del af Odense. Grundvandsspejlet ved Vesterbro 28 står 6-7 m u.t. (frit grundvandsspejl). Strømningsretningen er syd-sydøstlig, og afvanding sker til Odense Å. Den hydrauliske ledningsevne for sandmagasinet er i størrelsesordenen  $1-5 \times 10^{-5}$  m/s, og gradienten på grundvandsspejlet varierer fra 5 til 25 promille. Geologisk tværsnit gennem kildeområdet fremgår af figur 2.2 og bilag 5 (større målestok). Udvalgte boreprofiler fremgår af bilag 4. Placering af boringer fremgår af figur 5.1.

#### 4.3 Vandindvinding og recipienter

Området ved Vesterbro er i Fyns Amts regionplan udpeget som et område med almindelige drikkevandsinteresser. Nærmeste kildeplads er Eksercermarken, som ligger ca. 1100 m sydvest for Vesterbro. Hovedværket, der ligger ca. 100 m sydvest for lokaliteten, foretager p.t. ikke indvinding til drikkevandsformål pga. forurening med chlorerede opløsningsmidler. Vesterbro 28 ligger inden for indvindingsoplandet til Hovedværket, men uden for indvindingsoplandet til Eksercermarken.

Den nærmeste recipient er Odense Å, som løber ca. 250 m sydøst for det undersøgte område.



Figur 2.2 Tolket geologisk tværsnit (nord-syd). Der er ikke fundet rene silt lag, men nogle af sandaflejringerne er meget siltede. Dette er vist ved en kombination af sandsignatur og skrå stiplede linjer. Dette ses eksempelvis i OBS1 i den mættede zone.

#### 4.4 Forureningsbeskrivelse

De gennemførte undersøgelser i 1999-2000 viste en kraftig forurening med chlorerede opløsningsmidler i jord, poreluft og grundvand /1, 2, 3/. Hovedkilden til den konstaterede forurening var udsivning af rensesvæske på Vesterbro 28 fra en opsamlingskammer for spildte rensesvæsker (væskespildtank). Tanken var placeret i selve renseseriet. Herudover var der i baggården sket udsivning fra kloaker og overfladisk spild med rensesvæsker.

I kildeområdet blev der i jorden fundet fri fase med PCE-indhold op til 26.000 mg/kg TS. De højeste koncentrationer var knyttet til de mere siltede lag fra 1-5 m's dybde. I poreluften var der ligeledes fundet meget højt indhold af PCE med koncentrationer op til 66.000 mg PCE/m<sup>3</sup>.

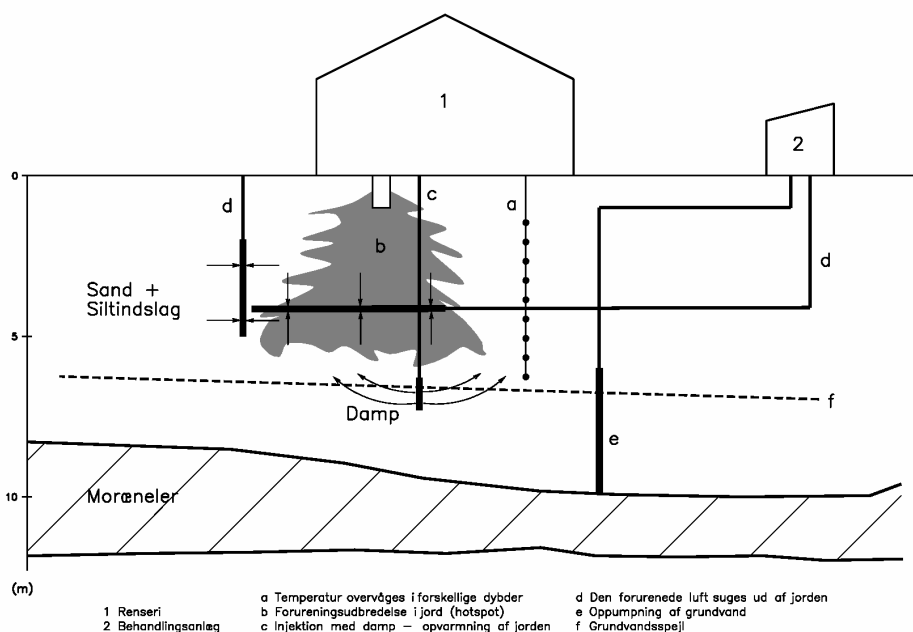
I det sekundære magasin fra 6-10 m's dybde blev der fundet PCE-indhold op til 13.000 µg/l. Forureningen i grundvandet blev ikke afgrænset, men var udbredt i et større område syd for Vesterbro 28. Det højeste forureningsindhold blev fundet i toppen af magasinet. Der blev ikke fundet fri fase i grundvandsmagasinet, men det kunne ikke afvises, at der kunne findes residual fri fase under væskespildtanken i den mættede zone.

Grundvandsmagasinet er iltet med højt indhold af nitrat og ilt. Der er derfor ikke sket nogen betydende nedbrydning af PCE i grundvandet. PCE-indholdet udgør således typisk over 99% af forureningskomponenterne.

Forureningen fra renseseriet påvirkede indeklimaet i flere hundrede lejligheder i den centrale del af Odense med PCE-indhold på op til 3-4000 µg/m<sup>3</sup>. Til sammenligning er kvalitetskriteriet på 6 µg/m<sup>3</sup>.

#### 4.5 Tidligere oprensning ved termisk assisteret vakuumelekstraktion

Fyns Amt gennemførte fra januar 2001 til juni 2002 en intensiv oprensning af forureningen i den umættede zone ved vakuumentilering. For at få en hurtigere frigivelse af PCE fra de finkornede lag blev oprensningen suppleret med en opvarmning af jorden ved dampinjektion. Til den injicerede damp blev der tilsat luft for at reducere eventuel kondensation af PCE til et minimum. I den mættede zone blev der gennemført oppumpning af forurenede grundvand til fanekontrol under dampoprensningen. Figur 2.3 viser et tværsnit af den overordnede afværgestrategi for dampoprensningen.



Figur 2.3 Overordnet princip af afværgestrategi ved oprensning af den umættede zone

Oprensningen blev indledt med en traditionel ”kold” ventilation over 5 måneder. Herefter skete der opvarmning af damp over 3½ måneder, og der blev efterfølgende gennemført en traditionel ventilation på ca. 6 måneder. Dvs. en samlet oprensningstid på godt et år.

Forureningsindholdet i jordluften i kildeområdet blev reduceret meget effektivt. Fra et indhold af tetrachlorethylen i jordluften på op til 66.000 mg/m<sup>3</sup> luft i kildeområdet var indholdet efter 1 års drift under 1-2 mg/m<sup>3</sup>. Forureningen i jorden faldt fra et niveau på op til 26.000 mg/kg jord til maksimalt 1-2 mg/kg jord. Oprensningen har medført, at indeklimaproblemerne i hele området på Vesterbro nu er løst.

Målinger efter oprensningen har vist, at der nu kun er 1-2 procent af forureningen tilbage i den umættede zone, som nu håndteres ved en begrænset ventilation under husene. Ved en tilsvarende traditionel oprensning uden damp ville der være efterladt mindst 10 procent tilbage i de finkornede jordlag - og dette ville medføre driftstider på måske 10 - 20 år.

I grundvandet under kildeområdet var forureningsindholdet faldet fra 10-15.000 mikrogram/l til under 100 mikrogram/l. I baggården til renseriet, der ligger nedstrøms hotspotområdet, havde afværgepumpningen haft en begrænset oprensningseffekt, bl.a. på grund af at forureningen her var knyttet til mere finkornede jordlag. I dette område blev der stadig målt

forureningsindhold på ca. 2000 µg/l. Da det var vanskeligt at komme længere ned med traditionel afværgepumpning, blev det derfor besluttet at standse afværgepumpningen og forsøge at oprense restforureningen med kemisk oxidation ved tilsætning af kaliumpermanganat som oxidationsmiddel.

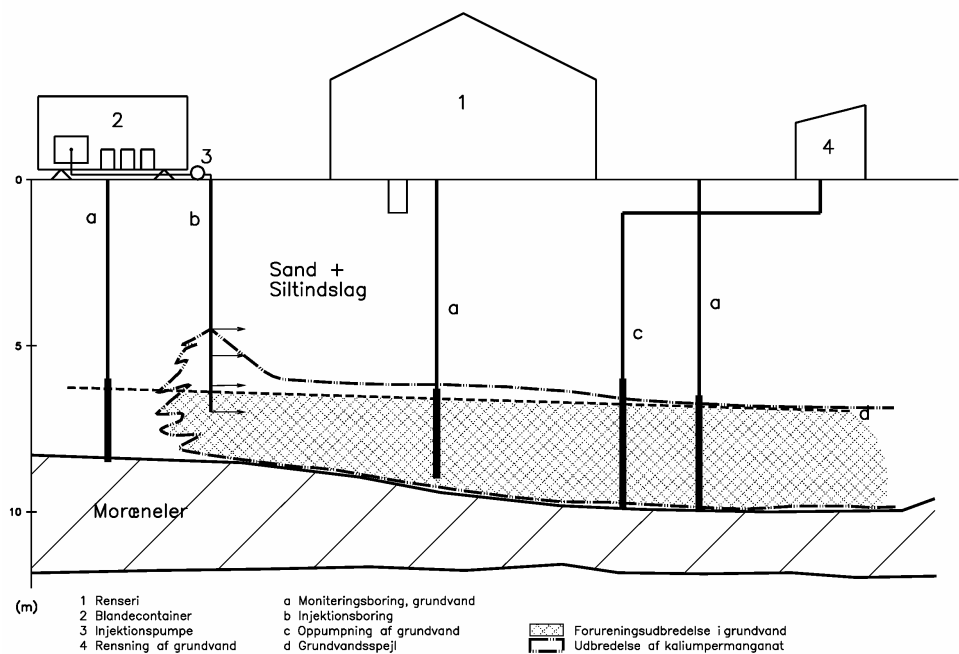


# 5 Afværgeforanstaltninger og oprensningsstrategi

## 5.1 Strategi for afværgeforanstaltninger

Princip af oprensningen fremgår af figur 3.1. Strategien ved projektet har været følgende:

- Injektion af kaliumpermanganat opstrøms kildeområdet omkring grundvandsspejlet. Hele den beregnede mængde injiceres på én gang
- Afværgepumpning i nedstrøms retning for at trække kaliumpermanganaten i denne retning
- Stop af afværgepumpningen ved gennembrud af kaliumpermanganat
- Løbende monitorering på farveudbredelse og forureningsniveau
- Måling af oprensningseffekt, når farven er aftaget.



Figur 3.1 Strategi for oprensning med kemisk oxidation

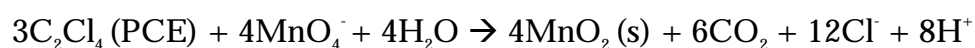
Det blev forventet, at kaliumpermanganaten ville spredes horisontalt hen over forureningen i nedstrøms retning. Da den injicerede kaliumpermanganat har en massefylde på ca. 1,07 kg/l, blev det også forventet, at kaliumpermanganaten ville trænge ned i selve magasinet. Da der lå et siltlag

ca. ½ m under grundvandsspejlet, blev det på forhånd vurderet, at det ville blive vanskeligt at nå en fuldstændig oprensning i hele magasinets tykkelse. Men da oprensningens primære formål var at sikre afdampningen fra grundvandet, blev det vurderet, at det var tilstrækkeligt at oprense den øverste del af magasinet.

## 5.2 kemisk oxidation med kaliumpermanganat

In-situ kemisk oxidation er et innovativt afværgetiltag, der bygger på direkte oxidation af forureningskomponenter. Metoden er effektiv over for flere slags forureninger, især med chlorerede opløsningsmidler. Oxidationen destruerer opbygningen af f.eks. et PCE-molekyle via brydning af kulstof dobbeltbindingen, hvorved uskadelige og ustabile mellemprodukter dannes, for til sidst at nedbrydes til kuldioxid, vand og chloridioner. Ved oxidationen dannes der ikke vinylchlorid, hvilket ses ved biologisk anaerob nedbrydning. Som oxidationsmidler benyttes typisk permanganat (i form af kalium- eller natriumpermanganat), Fenton's Reagens (hydrogenperoxid og ferrojern) eller persulfat.

En reaktionsligning for den fuldstændige nedbrydning af PCE ved oxidation med permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) er vist nedenfor.



Tilsætningen af et kraftigt oxidationsmiddel vil resultere i oxidation af både organiske og reducerede uorganiske forbindelser. Organisk stof i grundvandet og i jordmatricen vil blive oxideret, og forbruget af oxidationsmiddel afhænger primært af indholdet af organisk kulstof. Til nedbrydning af f.eks. PCE kræves der 1,27 g  $\text{KMnO}_4$ /g PCE, mens oxidationen af det naturlige organiske stof kræver ca. 2-20 g  $\text{KMnO}_4$ /kg sediment. Der bør derfor udtages sedimentprøver fra behandlingsområdet til estimering af det totale oxidationsforbrug. Dette kan gøres ved laboratorieforsøg, hvor forbruget af kaliumpermanganat bestemmes.

I et reduceret magasin vil der endvidere forbruges oxidationsmiddel til at ændre de reducerende forhold til oxiderende, hvor oxidation af uorganiske forbindelser foregår. Metaller kan oxideres fra stabile forbindelser til mere mobile forbindelser, og der bør for hver lokalitet vurderes, hvorvidt mobilisering af metaller udgør et problem i nærområdet. Metallerne forventes at henfalde til de normale oxidationstrin, når de naturlige og mere reducerende forhold genetableres på lokaliteten efter endt behandling samt ved nedstrøms transport til mere reducerede områder.

Permanganat er et kemisk stabilt oxidationsmiddel med en lang levetid (månedes-år). Desuden er det upåvirket af geokemiske forhold, såsom akviferens karbonatindhold og pH, hvilket negativt påvirker andre kendte oxidationsmidler, såsom Fenton's Reagens. Der kan forekomme permeabilitetsforringelser i behandlingsområdet forårsaget af udfældninger af manganoxider, men dette ses generelt kun, hvis der forekommer større ansamlinger af fri fase. På Vesterbro er der ikke konstateret betydelige mængder af fri fase i den mættede zone.





Rødfarvning af jorden ved injektion af kaliumpermanganat.

Oxidationsmidlet permanganat fås typisk som enten kaliumpermanganat eller natriumpermanganat, hvor kaliumpermanganat leveres på fast form og natriumpermanganat i opløsning. Natriumpermanganat er dyrere som kemikalie, og transportomkostningerne er højere, men opløseligheden er ca. 10 gange højere end kaliumpermanganat (400 g/l). Permanganat tilsættes dog sjældent i koncentrationer over 50 g/l. Permanganat-ionen er den aktive del af oxidationsmidlet, hvor kalium-ionen spaltes fra og indgår typisk efterfølgende i ionbytningsreaktioner med andre kationer i jordmatricen.



# 6 Projektering af afværgeforanstaltninger

Da metoden er meget ny i Danmark, var der på forhånd en række forhold, som skulle undersøges under forberedelsen til oprensningen:

1. Dimensioneringsgrundlag
2. Vurdering af miljøeffekter
3. Tilførselsmetoder af kaliumpermanganat til jorden
4. Vurdering af teknisk kvalitet af kaliumpermanganat
5. Arbejdsmiljøforhold
6. Monitering og effektkontrol

## 6.1 Dimensioneringsgrundlag

### 6.1.1 Laboratorieforsøg

I projekteringen er det vigtigt at fremskaffe det korrekte dimensioneringsgrundlag for at kunne beregne den nødvendige opløsningsprocent og tilsætningsmængde samt træffe valg af tilførselsmetode. Dette gøres ved simple laboratorieforsøg med indsamlet akvifermateriale fra lokaliteten.

Som oxidationsmiddel er  $\text{KMnO}_4$  så kraftigt, at langt det meste naturligt forekommende organiske stof bliver oxideret. De fleste danske kvartære sedimenter indeholder typisk 0,1% (smeltevandssand) til 3% (moræneler) af naturlige organiske forbindelser. Omsat til jordkoncentrationer svarer det til 1.000-30.000 mg/kg, hvilket betyder, at når der er tale om forurening med chlorerede forbindelser, så er det naturlige organiske indhold som regel væsentlig højere end forureningsindholdet. Det naturlige organiske indhold er derfor dimensionsgivende for  $\text{KMnO}_4$ -forbruget og dermed den nødvendige mængde, der skal tilsættes for at gennemføre oprensningen.

Forud for oprensningen blev der på Danmarks Tekniske Universitet (DTU) udført laboratorieforsøg med PCE-forurenede grundvand og akvifermateriale fra Vesterbro 28 /4/. Adskillige batchforsøg blev udført for bestemmelse af den optimale sammensætning og mængde af oxidationsmiddel, der skulle tilsættes for effektiv nedbrydning af PCE. Der blev eksperimenteret med to forskellige koncentrationsstyrker, 1,5% og 5% (vægt) kaliumpermanganatopløsninger, hvor 5%-opløsningen viste sig at være mest effektiv. Desuden blev der eksperimenteret med mængden af oxidationsmiddel, hvor der gradvist blev tilsat mere, indtil fuld nedbrydning blev observeret. Med den rette mængde og koncentrationsstyrke viste forsøgene en effektiv nedbrydning af PCE i den vandige fase med op til 99% reduktion af den initiale koncentration (2,6 mg/l) på ca. 30 minutter.

Batchforsøgene viste tydeligt effektiviteten af den kemiske oxidation, især i den vandige fase. Det blev vurderet at tilsætning af kaliumpermanganat i hotspot-området, med erfaringerne fra laboratorieforsøgene, med stor sandsynlighed kunne fjerne hovedparten af restforureningen i den mættede zone.

Sedimentets totale forbrug af oxidationsmiddel, hvilket er oxidation af naturligt organisk kulstof, forureningskomponenten og uorganiske forbindelser, blev bestemt ved en standardmetode hvor kaliumdichromat blev benyttet som oxidationsmiddel. Forbruget blev bestemt til 1-1,3 g O<sub>2</sub>/kg sediment, hvilket omregnet svarer til 4-5 g KMnO<sub>4</sub>/kg sediment.

Efterfølgende er der ved laboratorieforsøg på 3 andre lokaliteter /11,12,13/ benyttet kaliumpermanganat til bestemmelse af sedimentets naturlige oxidationsforbrug. Metoden er en iodometrisk titrering (bestemmelse af permanganattallet), der bestemmer den resterende kaliumpermanganatkoncentration i væskefasen efter nedbrydningsforsøget. Forsøgene viser, at oxidationen af naturligt organisk stof kræver ca. 2-10 g KMnO<sub>4</sub>/ kg sediment for sandede magasiner og 8-20 g KMnO<sub>4</sub>/ kg sediment for lerede jorde (ud fra en kaliumpermanganatopløsning på ca. 1-2 %). Disse resultater passer fint med den omregnede værdi for kaliumpermanganatforbruget på Vesterbro.

På baggrund af laboratorieforsøgene blev det beregnet, at der skulle injiceres ca. 60 m<sup>3</sup> 5% kaliumpermanganatopløsning i behandlingsområdet, hvilket svarer til 3.000 kg kaliumpermanganat. Behandlingsområdet vurderedes at udgøre ca. 250 m<sup>3</sup> af akviferen.

### 6.1.2 Hydrauliske vurderinger

Grundvandsmagasinet hydrauliske ledningsevne er beregnet ud fra tilbagepejlinger, som blev udført i forbindelse med forureningsundersøgelsen i 1999 /2/. Herudover blev der i 2001 udført en egentlig prøvepumpning i baggården til Vesterbro 28 og i Falen ved boring F7.

Tilbagepejlingerne i området omkring renseriet viste T-værdier i størrelsesordenen 1-6 x 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>/s med en hydraulisk ledningsevne i intervallet 2-16 x 10<sup>-5</sup> m/s. Prøvepumpninger i maj/juni 2001 i baggården til Vesterbro 28 viste en transmissivitet i størrelsesordenen 5-10 x10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s med en hydraulisk ledningsevne på 3 x 10<sup>-5</sup> m/s. Med en gradient på grundvandsspejlet på gennemsnitligt 15 promille svarer det til strømningshastigheder i størrelsesordenen 75 meter om året. I de mere finkornede materialer kan strømningshastigheden lokalt være betydeligt lavere og i de grovkornede materialer større.

Det fremgår af pumpeforsøgene, at transmissiviteten var noget større i 1999 end under afværgepumpningen i 2001. Det skyldes, at der er sket et fald i grundvandsspejlet i denne periode, hvor et velydende sandlag på ca. ½ m er overgået fra mættet til umættet zone. Prøvepumpningerne viser således, at det sekundære magasin er lagdelt. I den umættede zone er den horisontale permeabilitet ca. en faktor 10 gange større end den vertikale permeabilitet, og denne forskel i permeabilitet vurderes også at være dækkende for den mættede zone.

## 6.2 Vurdering af miljøeffekter

### 6.2.1 Påvirkning af recipienter

En af bekymringerne ved projektet var, om kaliumpermanganaten kunne spredes til Odense Å, der kun ligger 250 m nedstrøms lokaliteten. Der blev derfor forud for oprensningen udført en vurdering af, om der kunne strømme permanganat til Odense Å. Kaliumpermanganat er på grund af de stærkt oxiderende egenskaber vævsødelæggende og er derved et farligt stof i det akvatiske miljø. Der er fastsat et kvalitetskriterium for vandområder på 1 µg/l.

I forbindelse med vurderingen blev det samlede iltforbrug i grundvandsmagasinet vurderet til ca. 1 g ilt pr. kg jord, svarende til ca. 1,7 kg pr. m<sup>3</sup> jord. Dette forbrug blev vurderet ud fra laboratorieforsøg, som var udført i forbindelse med projektet /4/. Dette forbrug var konservativt, idet der blev regnet med forbruget af ilt og ikke kaliumpermanganat. Ved den efterfølgende omregning til 4-5 g KMnO<sub>4</sub>/kg jord er resultatet af den nedenstående estimerede spredningsudbredelse dermed overestimeret.

Ud fra forbruget på 1,1 g O<sub>2</sub>/kg blev den maksimale udstrækning af kaliumpermanganaten i det sekundære magasin vurderet.

Den planlagte injektion blev vurderet til at give en fanebredde af kaliumpermanganatopløsning på ca. 10 m. Samtidigt blev det antaget, at der skete en opblanding til 2 m under grundvandsspejlet, hvilket gav et samlet faneareal på ca. 20 m<sup>2</sup>. Med en injektion på 3.000 kg kaliumpermanganat og et forbrug på 1,1 g/kg jord blev det beregnet, at kaliumpermanganaten kunne oxidere et volumen på 1.500 m<sup>3</sup> jord, svarende til en fanelængde på ca. 75 m. Beregningerne viste således, at den injicerede kaliumpermanganat ville blive forbrugt, inden den nåede ud i en afstand på 75 m fra injektionsområdet. Overestimeringen gør derved, at denne afstand kan være op til 4 gange mindre. Modsat forudsætter beregningen fuld kontakt i tværsnittet, hvilket sandsynligvis ikke helt er tilfældet, selvom mediet er sand.

Med en beregnet strømningshastighed i størrelsesordenen 50-100 m/år kunne fanen med kaliumpermanganat spredes til denne afstand i løbet af ca. et år. Det blev sammenfattende vurderet, at det var meget usandsynligt, at kaliumpermanganaten kunne sprede sig til Odense Å.

Det blev ligeledes undersøgt, om der var mulighed for, at kaliumpermanganaten kunne sive ind i afløbsledninger og derved blive spredt til Odense Å eller renseanlæg. Gennemgang af relevante ledningsføringer i området viste dog, at alle kendte ledninger var placeret over grundvandsspejlet. Der var derfor ingen risiko for spredning af kaliumpermanganat hertil. I tilfælde af indsivning til kloakledninger ville kaliumpermanganaten dog hurtigt blive forbrugt ved oxidationen af organisk stof.

### 6.2.2 Dybereliggende grundvand

Lokaliteten ligger i et område med begrænsede drikkevandsinteresser og uden for eksisterende indvindingsoplande. Det primære magasin optræder fra ca. 30-40 m's dybde. Undersøgelserne på og omkring grunden viser, at nedsivningen til det primære magasin er meget begrænset, og at langt det meste af vandet i det sekundære magasin, hvor kaliumpermanganaten injiceres

til, strømmer mod Odense Å. Det blev derfor vurderet, at risikoen for det primære magasin var ubetydelig.

### 6.3 Tilførselsmetoder af kaliumpermanganat til jorden

Som ved så mange andre in-situ-metoder er udfordringen ved kemisk oxidation vanskeligheden ved at få fordelt oxidationsmidlet i jorden og få kontakt til forureningen. Det blev derfor på forhånd vurderet, hvordan kaliumpermanganaten skulle injiceres til grundvandsmagasinet. Som udgangspunkt blev det planlagt at injicere ved gravitation gennem eksisterende borer med  $\varnothing 63$  mm PEH-filtre. Erfaringer fra et lignende injektionsforsøg på en lokalitet i Vejle Amt viste dog, at injektionen tog 3 gange så lang tid som forventet, sandsynligvis på grund af tilstopning af borerne med den del af permanganaten, der ikke opløses helt, samt brunstensudfældninger omkring injektionsboringerne. Andre metoder blev derfor overvejet, herunder mulighederne for at injicere under tryk, eksempelvis gennem hulsnegl eller ved brug af Geoprobe.

### 6.4 Produktbeskrivelse af kaliumpermanganat

Den anvendte kaliumpermanganat er af teknisk kvalitet, hvilket betyder at mindre end 1 % er urenheder. Urenhederne består bl.a. af metallerne cadmium, arsen, krom, kviksølv og bly. Kaliumpermanganaten blev indkøbt af entreprenøren hos firmaet Brenntag Nordic.

Indholdet af spormetaller er angivet i tabel 4.1. Den maksimalt opløste mængde af tungmetaller ved injektionen af de  $60 \text{ m}^3$  5 % opløsning fremgår ligeledes.

De angivne koncentrationer overskrider alle kvalitetskravene til drikkevand, men efter injektionen bliver opløsningen fortyndet ved opblandingen med grundvandet. Mængdemæssigt er der tale om relativt lave stofmængder. Kromindholdet udgør op til 22 gram.

Det anvendte produkt er godkendt til drikkevandsbehandling, dog anvendes sandsynligvis betydeligt lavere doseringskoncentrationer, hvorved grænseværdierne kan overholdes.

Tabel 4.1 Indhold af tungmetaller i den anvendte kaliumpermanganatopløsning

Metal	Indhold i 1 liter ren $\text{KMnO}_4$ (fast stof) (mg/l)	Maksimal koncentration i 5% opløsning ( $\mu\text{g/l}$ ) <sup>1)</sup>	Maksimal stofmængde i 3000 kg kaliumpermanganat (g)	Kvalitetskrav i drikkevand ( $\mu\text{g/l}$ )
Cadmium	<0,5	17	<1	2
Arsen	< 5,0	172	11	5
Krom, total	< 10	345	21	20
Kviksølv	< 0,3	10	<1	1
Bly	< 1	52	<1	5

Note:

- <sup>1)</sup> Beregnet med en massefylde for ren kaliumpermanganat på 1,45 kg/l  
<sup>2)</sup> Vandkvalitetskrav. Værdi ved indgang til ejendom.

## 6.5 Arbejdsmiljøforhold

Kaliumpermanganat er optaget på Miljøstyrelsens liste over farlige stoffer. Kaliumpermanganat som fast stof eller i stærke opløsninger er farlig ved indtagelse (vævsødelæggende). Det kan virke ætsende, og kan medføre hudskader med dannelse af små blærer i huden. Symptomerne er svie, smerter, rødme og følelseløshed i det berørte område. Fortyndende opløsninger virker kun mildt irriterende på huden, hvor denne får en gullig farve, og skindet bliver hårdt.

Hvis uheldet er ude, fjernes tøjet, og huden skylles grundigt med vand. Hvis det kommer i øjnene skal der straks skylles med vand, derfor skal øjenskylleflasker være let og hurtigt tilgængelige ved arbejde med kaliumpermanganat.

Ved indånding kan det medføre irritation eller ætsninger af luftvejene. Symptomer vil være hoste, brændende fornemmelse og åndenød. Den tilskadedekomne skal omgående bringes ud i frisk luft og holdes varm, indtage vand og hurtigst muligt videre til skadestue eller læge.

Ved arbejde med kaliumpermanganat skal der anvendes personlige værnemidler, der effektivt sikrer mod kemikalier, det vil sige:

- Beskyttelsesdragt og -handsker
- Sikkerhedsgummistøvler
- Støvmaske, evt. friskluftforsynet åndedrætsværn
- Sikkerhedsbriller.

Da injektionen skulle gennemføres i et meget befærdet område, skulle arbejdet indrettes således, at der ikke skete nogen eksponering af fodgængere o.l. Efter aftale med Arbejdstilsynet blev arbejdsområdet afspærret, og blandingen af kemikalierne blev udført i en lukket container.



Blanding af kemikalier med beskyttelsesdragt og åndedrætsværn

## 6.6 Udbudsform

Afværgeforanstaltningerne blev udbudt til 2 entreprenører som underhåndsbud. I udbudsmaterialet var der en kort beskrivelse af:

- Entreprisens omfang
- Indretning og drift af arbejdsplads
- Krav til kvalitet af kaliumpermanganat
- Blanding af kaliumpermanganat
- Injektion af kaliumpermanganat
- Arbejds miljøforhold.

Da der var uklarhed om, hvilken injektionsmetode som var mest velegnet, blev det op til entreprenøren at vælge metode.

## 6.7 Monitoringsprogram

En monitoring og dokumentation af oprensningseffekten rummer en del udfordringer, da den er meget anderledes end ved traditionelle in-situ-metoder. Udbredelsen af permanganaten er med de rette boringer relativt nem og billig at dokumentere, idet permanganaten har en meget karakteristisk og kraftig rødlig farve. Oprensningseffekten kan derimod først rigtig vurderes, når den injicerede permanganat er bortreageret og der atter er en naturlig grundvandskemi.

Forud for oprensningen blev der opstillet et monitoringsprogram. Formålet med monitoringsprogrammet var dels at undersøge oprensningseffekten med kaliumpermanganat og dels at undersøge udbredelsen af kaliumpermanganat i grundvandet, bl.a. for at sikre at der ikke skete en u hensigtsmæssig spredning til Odense Å.



Moniteringen blev udført ud fra tidligere etablerede undersøgelsesboringer. Oplysning om boringer fremgår af tabel 4.2. Placering af boringer fremgår af figur 5.1.

Tabel 4.2 Oplysning om grundvandsmoniteringsboringer

Boring	Filtersætning (m u.t.)	Grundvandsspejl den 29. april 2002 (m u.mp.)
F101	5,8-7,8	5,87
F102	5,8-7,8	5,70
F103	5,2-7,2	5,64
F1	6,0-10,0	6,13
F4	6,0-10,0	6,26
B1	6,5-8,5	5,71
OBS1	1,5-10,0	6,47
F7	5,0-11,0	5,54
F8	4,75-13,75	5,54
AV1-l <sup>1)</sup>	6,0-10,0	5,94
AV1-s <sup>1)</sup>	6,0-10,0	5,94
AV2	6,0-10,0	5,91

Note

<sup>1)</sup>

AV1-l og AV1-s er placeret i samme brøndring med en indbyrdes afstand på ca. 0,5 m. Placering angivet på figurerne som AV1.

Til vurdering af den vertikale oprensningseffekt blev der tillige udført 3 Geoprobeboringer til udtagning af niveauspecifikke vandprøver og ledningsevnelogs i jorden, jf. tabel 4.3. Disse boringer blev udført den 23. og 24. oktober 2002, dvs. ca. 5½ måneder efter injektion af kaliumpermanganat. Omfang af feltobservationer og laboratorieanalyser fremgår af tabel 4.4. I bilag 1 er der en detaljeret oversigt over monitoringsprogram, herunder prøvetagningstidspunkter.

Der er tilsat kaliumbromid som tracer, da bromid er en konservativ tracer, der ikke påvirkes af geokemiske processer.

Tabel 4.3 Oplysning om Geoprobe boringer

Boring	Placering	Prøvenr.	Vandprøvetagning (m u.t.)	Vurdering af jordtype
GP1	Injektionsområde, placeret tæt ved F102	1	8,5-9,0	Moræneler
		2	7,7-8,2	Sand: fin-grov
		3	7,0-7,5	Sand: fin-siltet
		4	6,3-6,8	Sand: fin-siltet
GP2	15 m nedstrøms, placeret tæt på OBS1	1	9,3-9,8	Sand: fin-mellem
		2	8,4-8,9	Sand: fin-siltet
		3	7,8-8,3	Sand: fin-siltet
		4	7,2-7,7	Sand: fin-siltet
		5	6,7-7,2	Sand: mellem
GP3	30 m nedstrøms, placeret mellem F1 og F7	1	9,6-10,1	Sand: fin-siltet
		2	8-8,5	Sand: mellem-groft
		3	7,1-7,6	Sand: fin-mellem
		4	6,2-6,7	Sand: fin-siltet

Tabel 4.4 Monitoringsprogram

Aktivitet	Formål	Stationære monitoringsboringer 1)	Geoprobe boring
Pejling	Vurdering af strømningsretning	Alle <sup>1)</sup> :	Pejlet under borearbejde
Farvetjek	Udbredelse af kaliumpermanganat	Alle <sup>1)</sup>	GP1, GP2, GP3 (13 filtre)
Ledningsevne, pH, temperatur, ilt, redox	Beskrivelse af redoxforhold samt ionstyrke	AV1-I, AV1-s, AV2, OBS1, F102, B1, F1, F7, F8	GP1, GP2, GP3 (13 filtre)
Chlorerede opløsningsmidler	Vurdering af oprensningseffekt	AV1-I, AV1-s, AV2, OBS1, F102, B1, F1, F7, F8	GP1, GP2, GP3 (13 filtre)
Boringskontrol	Vurdering af den uorganiske grundvandskvalitet	AV1-I, OBS1, F102, F7	Ingen
Bromid	Tracer. Vurdering af strømningshastighed samt horisontal og vertikal påvirkning med kaliumpermanganat.	AV1-I, OBS1, F101, F103 F102, F1, F4, F7	GP1, GP2, GP3 (13 filtre)
Tungmetaller	Vurdering af mobilisering af tungmetaller	F4, AV1-I, OBS1	Ingen

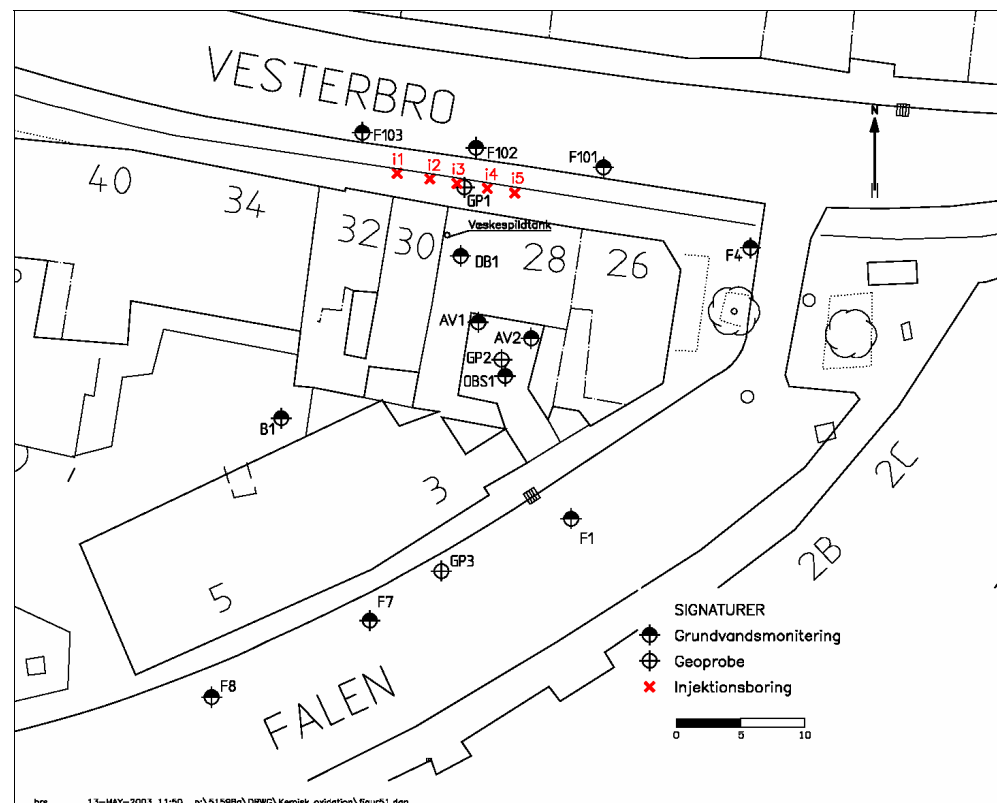
Noter:

<sup>1)</sup> F101, F102, F103F1, F4, F7, F8, B1, AV1-I, AV1-s, AV2, OBS1

# 7 Etablering af afværgeforanstaltninger

## 7.1 Injektion af kaliumpermanganat

Injektionen med kaliumpermanganat blev gennemført i perioden fra 29. april til den 4. maj 2002. Der blev i alt injiceret 60 m<sup>3</sup> 5% kaliumpermanganatopløsning fra 5 borer (i1-i5). Placering af injektionsboringer fremgår af figur 5.1.



Figur 5.1 Oversigtskort med injeektions- og monitoringsboringer

### 7.1.1 Blanding af kaliumpermanganat

Kaliumpermanganaten blev leveret i metalbeholdere med 25 kg produkt. Blanding af kaliumpermanganaten skete i en container, således at blandingen foregik i et lukket miljø for at minimere spredning af kaliumpermanganat til omgivelserne.

Som blandekar blev anvendt 2 stk. 1 m<sup>3</sup> lukkede plastbeholdere. 50 kg kaliumpermanganat blev blandet med 950 l vand, som på forhånd var opvarmet til ca. 30 grader. Omrøringen skete med luftindblæsning for at få så god en opblanding som mulig.



Blanding af kaliumpermanganat

### 7.1.2 Injektion af kaliumpermanganat

Kaliumpermanganaten blev injiceret under tryk gennem 5 stk. 1" rør af stål. Rørene var etableret med ca. 4 mm borede huller, ca. 1 hul pr. 30 cm over en 2 m strækning. Hullerne var kun borede i den ønskede injektionsretning, dvs. mod syd ind under renseriet. Injektionsrørene blev etableret i 6" borer til ca. 7 m's dybde. Filterstrækningen blev gruskastet med filtersand. For at hindre at kaliumpermanganaten strømmede op til terræn under injiceringen, blev boringen afproppet med cementstabiliseret bentonit fra top af filterstrækning til terræn.

Der blev etableret et fordelsystem til alle 5 injektionsboringer. Herved var det muligt at injicere gennem alle borer samtidig. Der blev opsat vandmålere til registrering af ydelse på de enkelte filtre. Injektionen skete typisk med  $\frac{1}{2}$ -1 bars overtryk, og der blev injiceret op til 2 m<sup>3</sup> i timen. Injektionsmængder og injektionsniveau fremgår af tabel 5.1.



Injektion med lansemetode. Der ses 4 injektionspunkter. Det fremgår at arbejdsplads er afspærret i forhold til fortov

Tabel 5.1 Injektionsdybde og mængder.

Boring	Dybde (m u.t.)	Injektionsniveau (m u.t.)	Injektionsmængder, kaliumpermanganat (m <sup>3</sup> )	Injektionsmængder, bromid (m <sup>3</sup> ) <sup>1)</sup>
i1	6,7	5,2-6,7	11,5	2
i2	6,9	5,4 - 6,9	9,5	2
i3	7,2	5,7 - 7,2	18,5	2
i4	6,9	5,4 - 6,9	16	3
i5	6,7	5,2 - 6,7	4,5	1
I alt			60	10

Note:

<sup>1)</sup> Blev tilsat kaliumpermanganatopløsningen med en bromidkoncentration på 120 g/m<sup>3</sup>

### 7.1.3 Tilsætning af bromidtracer

Til vurdering af både den horisontale og vertikale udbredelse af kaliumpermanganat samt til vurdering af de hydrauliske forhold blev der tilsat en tracer af kaliumbromid. Det blev beregnet, at en koncentration på ca. 100 mg bromid/l i den tilsatte kaliumpermanganat ville være optimalt.

På forhånd var der dog en vis bekymring for at kaliumpermanganaten kunne oxidere den tilsatte bromid til bromat. Det blev derfor valgt kun at tilsætte bromid i de første 10 m<sup>3</sup> kaliumpermanganatopløsning, med en koncentration af bromid på 120 g bromid/m<sup>3</sup>, i alt 1,2 kg. Dette svarer til en gennemsnitlig koncentration på ca. 20 mg bromid/l i de 60 m<sup>3</sup> kaliumpermanganatopløsning. Til sammenligning er baggrundsindholdet af bromid ca. 0,1 mg/l. Resultaterne af bromidanalyser er vist i bilag 2.5.

### 7.1.4 Oppumpning af grundvand

De første 3 dage under injektionen blev der oppumpet grundvand fra de 2 nedstrøms borer AV1 og AV2 (ca. 0,5 m<sup>3</sup>/h). Formålet med oppumpningen var at få en hurtig fordeling af kaliumpermanganaten i nedstrøms retning. Efter 3 dages injektion kom der gennembrud af kaliumpermanganat i det oppumpede grundvand, og pumperne blev standset og taget op.

## 7.2 Problemer ved injektion af kaliumpermanganat

Indledningsvist blev kaliumpermanganaten forsøgt injiceret gennem hulsnegl fra 5-6,5 m's dybde. Kaliumpermanganaten blev nedpumpet i bunden af den hule snegl gennem små ventiler, som åbnede under tryk. Injektionen skete ved 1,5 bars overtryk. Den første dag blev der nedpumpet 2 m<sup>3</sup> svarende til en injektionsrate på ca. 200 l/h, hvilket var noget under det forventede. Da der samtidig var problemer med opstrømmende kaliumpermanganat til terræn, blev denne injektionsmetode opgivet, og lanseinjektionen blev igangsat.

Efter 4 dages injektion steg modtrykket markant i de fleste injektionsboringer. Det viste sig, at vandmålerne var tilstoppet med bundfald fra kaliumpermanganaten. Vandmålerne blev efterfølgende rensede – og der var derefter ingen problemer med forhøjet modtryk.



Injektion med hul snegl . Blev opgivet pga. ringe ydelse og optrængning af væske til terræn

## 8 Monitering af afværgeforanstaltninger

Injektionen med kaliumpermanganat blev afsluttet den 4. maj 2002. Til vurdering af oprensningseffekten og til undersøgelse af udbredelsen af kaliumpermanganaten blev der iværksat et monitoringsprogram med opstart den 7. maj 2002, dvs. umiddelbart efter stop af injektionen.

### 8.1 Prøvetagning

Udtagning af vandprøver til farvetjek er udført med gennemsigtig bailer, som er nedsænket i boringen. Udtagning af vandprøver til felt- og/eller laboratorieanalyser er udtaget med almindelige whale-dykpumper. I forbindelse hermed blev farven på det oppumpede grundvand ligeledes noteret. Oppumpet grundvand som var rødfarvet blev opsamlet i kemikalieresistente tønder og efterfølgende sendt til Kommunekemi til destruktion.



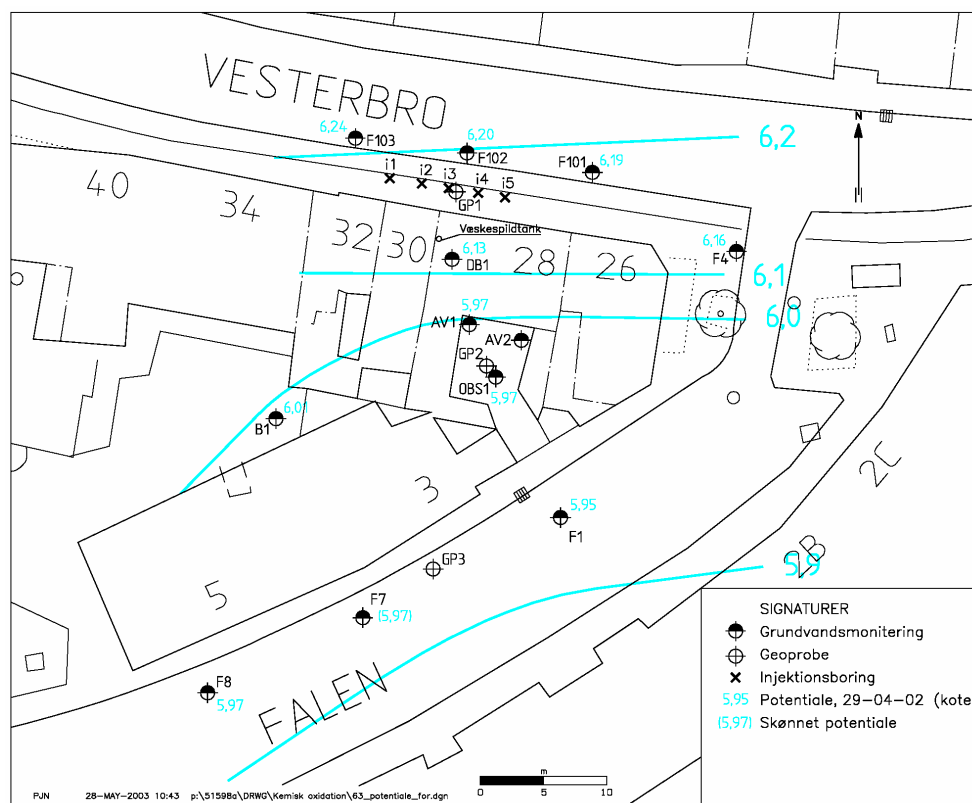
Farvetjek med bailer

Rødfarvede vandprøver, som skulle analyseres for chlorerede opløsningsmidler ved akkrediteret laboratorieanalyse, blev (bortset fra prøver fra 1. prøvetagningsrunde) konserveret i felten ved tilsætning af natriumthiosulfat indtil rødfarvningen forsvandt. Til en 100 ml grundvandsprøve blev der ca. tilsat 10-20 ml natriumthiosulfat. Formålet var at sikre, at der ikke skete en fortsat nedbrydning af de chlorerede opløsningsmidler under transporten til laboratoriet, da natriumthiosulfat neutraliserer og udfælder resterende indhold af oxidationsmiddel.

## 8.2 Udvikling i grundvandspotentiale

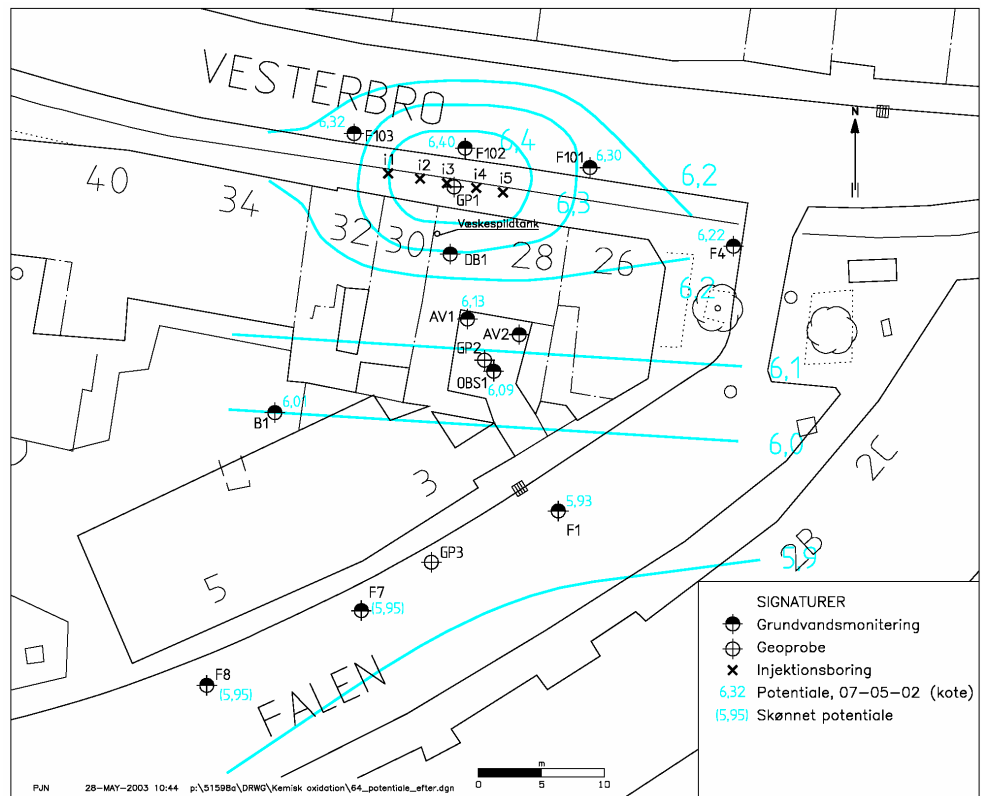
Grundvandspotentialet før og umiddelbart efter injektionen er vist på figur 6.1 og 6.2. Før injektionen ses en syd-sydøstlig strømning med en gradient, der varierer mellem 5 og 25 promille.

2 dage efter injektion af 60 m<sup>3</sup> kaliumpermanganatopløsning blev der observeret en markant ændring af potentialebilledet med en stigning på ca. 20 cm i injektionsområdet. I boring OBS1, der lå ca. 15 m nedstrøms injektionsområdet, sås en stigning på ca. 12 cm. I boring F4, der lå ca. 20 m sidestrøms injektionsområdet, sås en stigning i vandspejlet på ca. 6 cm.



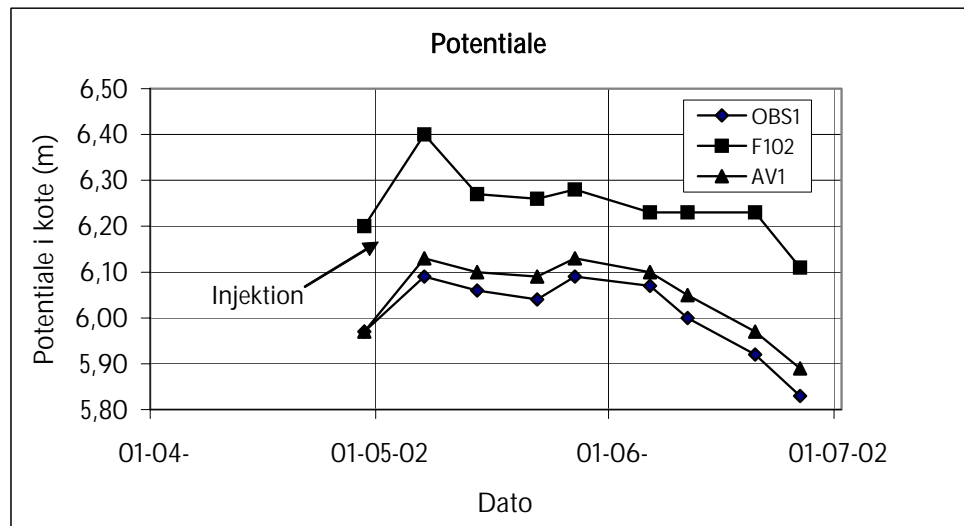
Figur 6.1 Grundvandspotentiale før injektion med kaliumpermanganat (29. april 2002).





Figur 6.2 Grundvandspotentiale efter injektion med kaliumpermanganat (7. maj 2002)

Udviklingen i potentialet i udvalgte boringer er vist på figur 6.3. Det fremgår at potentialet er tilbage på udgangsniveauet før injektionen efter ca. 1 måned.



Figur 6.3 Udvikling i grundvandspotentiale i boring OBS1, F102 og AV1.

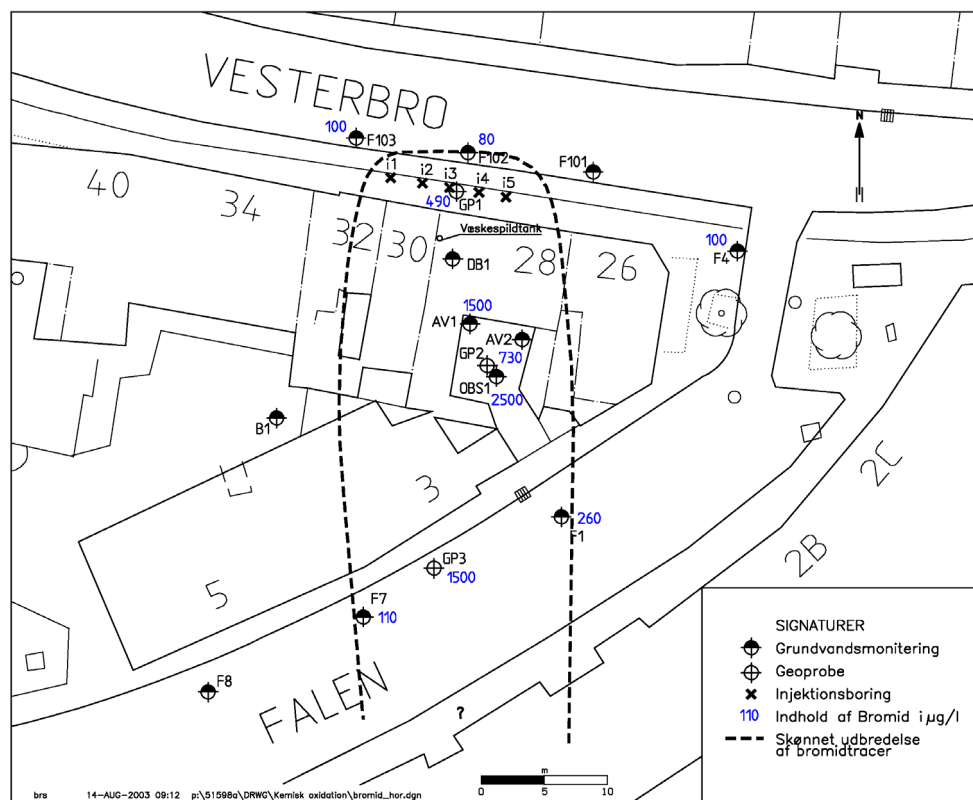
### 8.3 Horisontal udbredelse af kaliumpermanganat

Undersøgelse af den horisontale udbredelse af kaliumpermanganat er baseret på farvetjek med bailer, feltmålinger af ledningsevnen og analyse af bromidtracer.

### 8.3.1 Bromidtracer

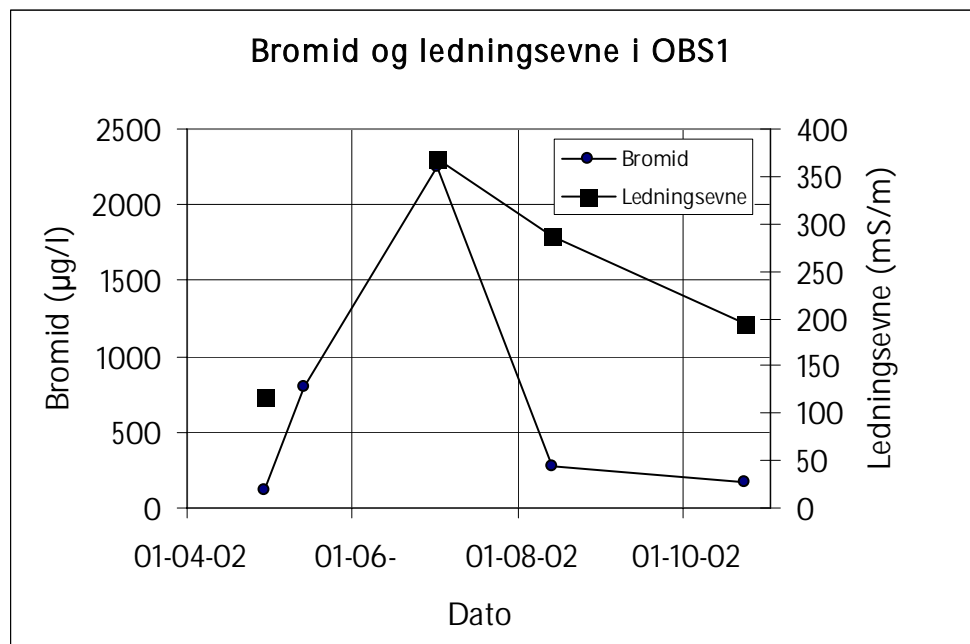
Det højeste indhold af bromid er målt i OBS1 med et indhold på 2500  $\mu\text{g/l}$ , svarende til en faktor 25 større end baggrunds niveauet og en faktor 8 under injektionskoncentrationen.

Den skønne udbredelse af bromidtraceren samt de højst målte indhold af bromid i de enkelte borer er vist på figur 6.4. Figuren giver et fingerpeg om den horisontale udbredelse af den injicerede kaliumpermanganat.



Figur 6.4 Skønnet udbredelse af bromidtracer samt angivelse af de højeste målte indhold af bromid

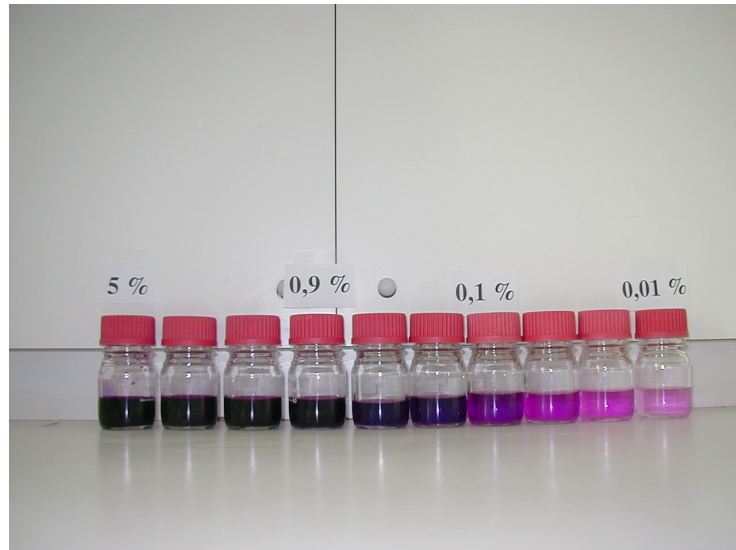
Den tidsmæssige udvikling i bromidindholdet i boring OBS1 er vist på figur 6.5. Der ses en påvirkning med bromid efter ca. 14 dage, og bromidindholdet topper 2 måneder efter injektionen. Til sammenligning er ledningsevnen ligeledes vist på figuren. Der ses god overensstemmelse mellem bromid og ledningsevnen. Der findes dog ikke sammenhørende data for alle prøvetagningstidspunkter.



Figur 6.5 Udviklingen i bromidindholdet og ledningsevne i OBS1.

### 8.3.2 Farvetjek

Til vurdering af farvestyrke blev der udført en fortyndingsrække med kendte koncentrationer. Herudfra kunne koncentrationen af kaliumpermanganat i grundvandsprøverne vurderes. Fortyndingsrækken fremgår af nedenstående foto.

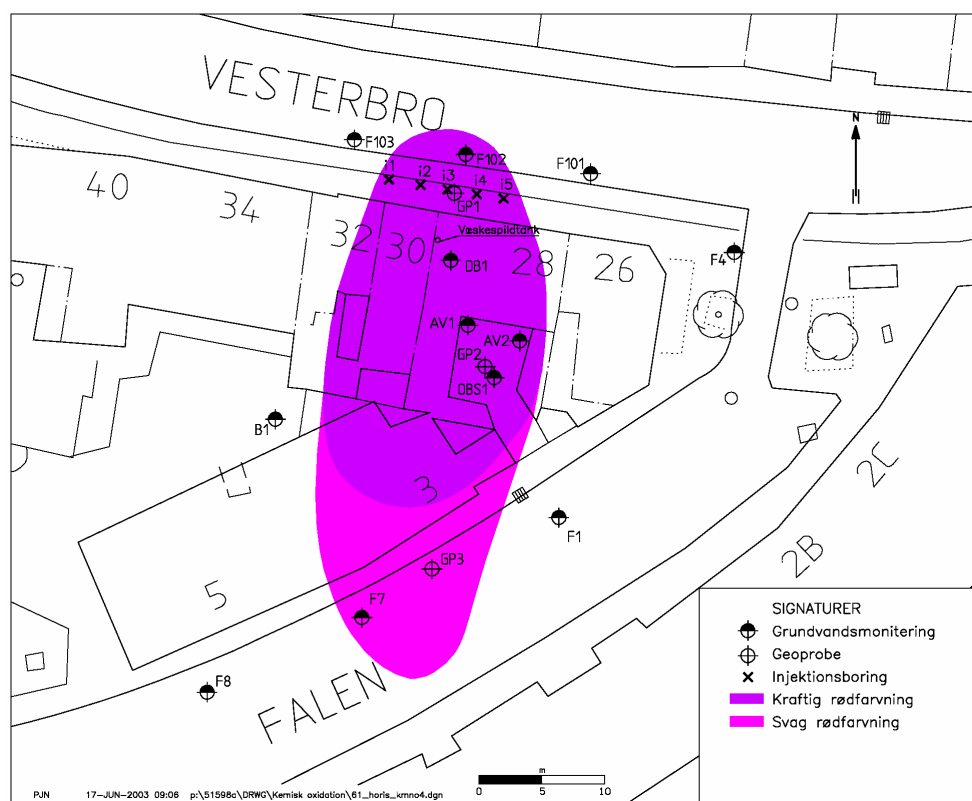


Fortyndingsrække med kaliumpermanganat

Farveobservationer i de enkelte målerunder fremgår af bilag 2.2. Den maksimale horisontale rødfarvning af grundvandet er vist på figur 6.6. Det fremgår at den kraftigste rødfarvning er sket inden for en afstand på ca. 25 m fra injektionsområdet. Herudover vurderes der at være sket en svagere rødfarvning op til ca. 40 m fra injektionsområdet.

Farvetjek i boring F101, F102 og F103 viser, at der kun er sket en rødfarvning få meter opstrøms injektionsområdet. Den påviste rødfarvning i F102 skyldes

primært, at der ved en fejl blev hældt en mindre mængde kaliumpermanganat ned i denne boring under injektionen. Forklaringen på den forholdsvis lille farveudbredelse i opstrøms retning skyldes sandsynligvis den gennemførte grundvandsoppumpning og evt. det forhold, at dyserne i injektionsboringerne var rettet i nedstrøms retning.



Figur 6.6 Skønnet maksimal udbredelse af rødfarvet grundvand

Den sidestrøms udbredelse er også begrænset. Der er således ikke fundet nogen rødfarvning i B1 og F1.

Den horisontale udbredelse af kaliumpermanganaten skete noget hurtigere end forventet. Allerede efter få dages injektion blev der påvist rødfarvet grundvand i boring DB1, AV1, AV2 og OBS1, dvs. en udbredelse på over 15 m.

Den kraftigste rødfarvning er konstateret frem til 11. juni 2002, dvs. efter knap 1½ måned efter injektionen. De efterfølgende farvemålinger viser, at der herefter sker en lagdeling af farveudbredelsen med en markant lysere farve i toppen af filteret. Det tyder således på, at kaliumpermanganaten synker til bunds i magasinet, sandsynligvis pga. densitetsforskelle.

Ved farvemålingerne i oktober måned, 5½ måneder efter injektionen, blev der under oppumpningen til vandprøvetagningen konstateret en svag rødfarvning (pink farve) i AV1 og OBS1. Ved den sidste prøvetagning i marts 2003 blev der under forpumpningen konstateret en svag rødfarvning i det oppumpede vand. Farven aftog hurtigt. I de øvrige boringer blev der ikke konstateret nogen rødfarvning.

I flere boringer (OBS1, F102, GP2, GP3) er der ved prøvetagningen observeret bruntfarvede kolloider, hvilket sandsynligvis er udfældning af manganoxid.

### 8.3.3 Ledningsevnmålinger

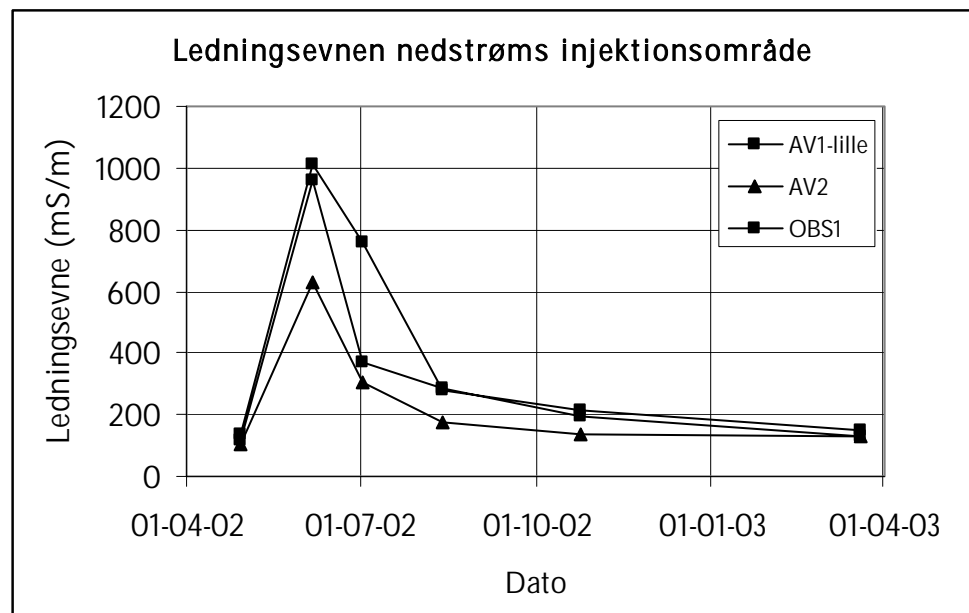
Påvirkningen med kaliumpermanganat er indirekte undersøgt ved måling af ledningsevnen i grundvandet.

På forhånd var der lavet en fortyndingsrække med sammenhørende målinger af kaliumpermanganat og ledningsevnen jf. bilag 2.6. Ved fortyndingsrækken blev der anvendt alm. vandværksvand. Resultaterne viser fin overensstemmelse mellem målingerne. Det ses, at den anvendte injektionskoncentration med kaliumpermanganat på 5% (50.000 mg/l) giver en ledningsevne på ca. 3200 mS/m.

Figur 6.7 viser udviklingen i ledningsevnen i 3 borer, som ligger 10-15 m umiddelbart nedstrøms injektionsområdet. Efter 1 måned efter injektionen ses en kraftigt forhøjet ledningsevne på 1000 mS/m i boring AV1 og OBS1. Dette svarer ifølge figur 6.7 til en koncentration af kaliumpermanganat på 1,5%. 3 måneder efter injektionen er ledningsevnen under 300 mS/m, svarende til en koncentration af kaliumpermanganat på under ½%. Efter 10½ måneder er ledningsevnen stadig lidt forhøjet. I den nedstrøms liggende boring F7 ses ingen klar stigning i ledningsevnen, hvilket indikerer, at den kraftigste fane med kaliumpermanganat strømmer uden om denne boring. Derimod blev der i GP3 fundet markant forhøjet ledningsevne, hvilket indikerer, at fanen med kaliumpermanganat er udbredt i dette område.

Gennemgående ses en god overensstemmelse mellem farvemålinger af grundvandet og de udførte ledningsevnmålinger i kildeområdet. Ved rødfarvning ses en markant højere ledningsevne.

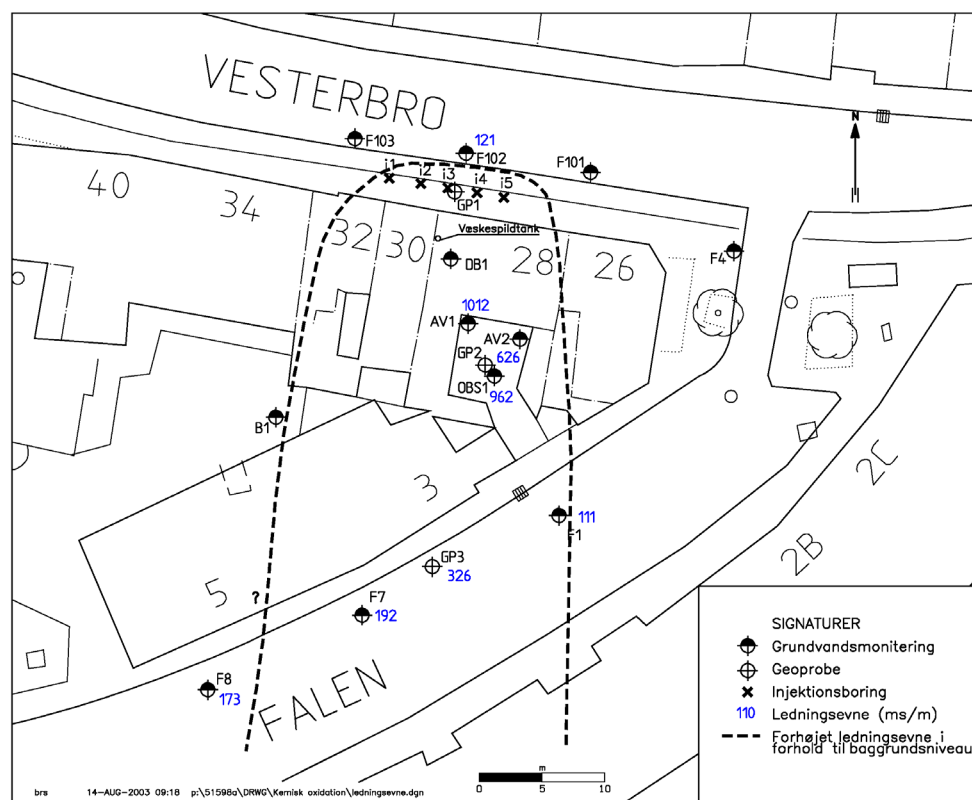
Forhøjet ledningsevne er dog ikke ensbetydende med rødfarvning. I den nedstrøms boring GP3 var der en markant forhøjet ledningsevne men ingen rødfarvning: Dette tyder på, at permanganationen er opbrugt, men at ledningsevnen er forhøjet pga. indholdet af kaliumioner.



Figur 6.7 Ledningsevnmålinger i grundvand nedstrøms injektionsområdet

Den skønnede udbredelse af området med forhøjet ledningsevne samt de højeste målte ledningsevneindhold i de enkelte borer, er vist på figur 6.8. I forhold til udbredelsen af bromidtraceren (figur 6.4) ses en rimelig

overensstemmelse. Udbredelsen af forhøjet ledningsevne ved boring F7 og F8, er dog usikker idet den forhøjede ledningsevne i dette område, primært skyldes forhøjet baggrunds niveau (evt. fra vejsaltning eller utætte kloakker).



Figur 6.8 Skønnet udbredelse af forhøjet ledningsevne med angivelse af de højeste målte indhold af ledningsevnen

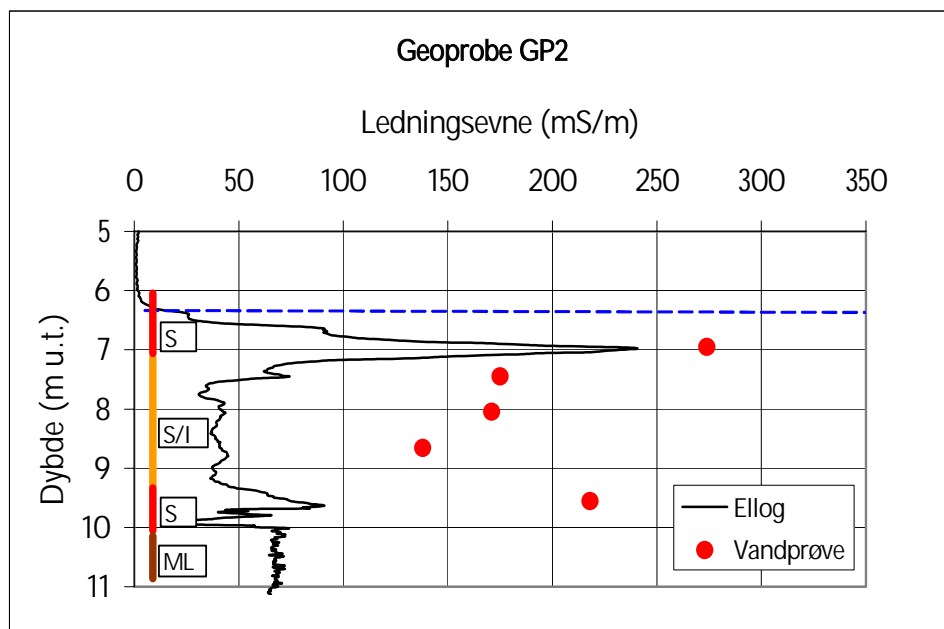
#### 8.4 Vertikal udbredelse af kaliumpermanganat

Den vertikale udbredelse af kaliumpermanganat er vurderet ud fra 3 Geoprobeboringer som blev etableret 5½ måned efter injektionen med kaliumpermanganat (23. – 24. oktober 2002). Geoprobeboringerne er placeret i injektionsområdet (GP1), 15 m nedstrøms (GP2) og 30 m nedstrøms (GP3).

Der blev indledningsvist udført 3 stk. ellog-sonderinger med Wenner-Probe sonde til undersøgelse af ledningsevnen i jorden. Formålet med ledningsevneloggene var at undersøge den vertikale udbredelse af kaliumpermanganaten, idet det antages, at der er sammenhæng mellem koncentrationen af kaliumpermanganat og ledningsevnen i den mættede zone. Resultaterne af ellog-sonderingerne er vist i bilag 4.

Herudover blev der udtaget 13 niveauspecifikke vandprøver fra 3 sonderinger. Alle vandprøverne blev målt i felten for farve, temperatur, ledningsevne og pH samt laboratorieanalyser for chlorerede opløsningsmidler og bromid. Resultaterne fremgår af bilag 2.7. I tabellen er ledningsevnen ved ellog sonderinger ligeledes vist for det samme prøvetagningsniveau som for vandprøverne. Resultaterne af de niveauspecifikke vandprøver for ledningsevne, bromid og PCE er indtegnet på geologisk tværsnit på figur 6.10 og bilag 5 (større målestok).

Resultaterne for ellog-sonderinger i den mættede zone viser en meget varierende ledningsevne over dybden. På figur 6.9 er ledningsevnen for både ellog-sonderinger og niveauspecifikke vandprøver i GP2 sammenholdt med de geologiske forhold. Det ses, at den højeste ledningsevne findes i de mere permeable aflejringer - i de samme lag, hvor kaliumpermanganaten forventes at udbrede sig.



Figur 6.9. Ledningsevнемålinger fra boring GP2 udført ved kontinuerede ellog-sonderinger med Wenner-probe og ved niveauspecifikke vandprøver. Desuden angivet jordart (S= sand, I= silt, ML= moræneler)

Resultaterne viser en god sammenhæng mellem ledningsevnen udført ved ellog-sonderinger og på vandprøver. Herudover ses der en rimelig sammenhæng mellem bromidanalyser og ledningsevnen. Jo højere ledningsevne, jo højere bromidindhold.

I det følgende ses der nærmere på resultaterne fra Geoprobeboringerne (GP1-GP3).

Boring GP1 er placeret centralt i injektionsområdet. Der er ikke så stor variation i analyseresultaterne. Ledningsevnen er nogenlunde i samme størrelsesorden. Bromidindholdet varierer inden for en faktor 1-5 i forhold til baggrundsniveauet. Det bemærkes, at bromidindholdet ikke er aftagende i dybden, hvilket indikerer, at permanganaten har været udbredt i hele magasinet. Resultaterne er i overensstemmelse med ellog-sonderingerne.

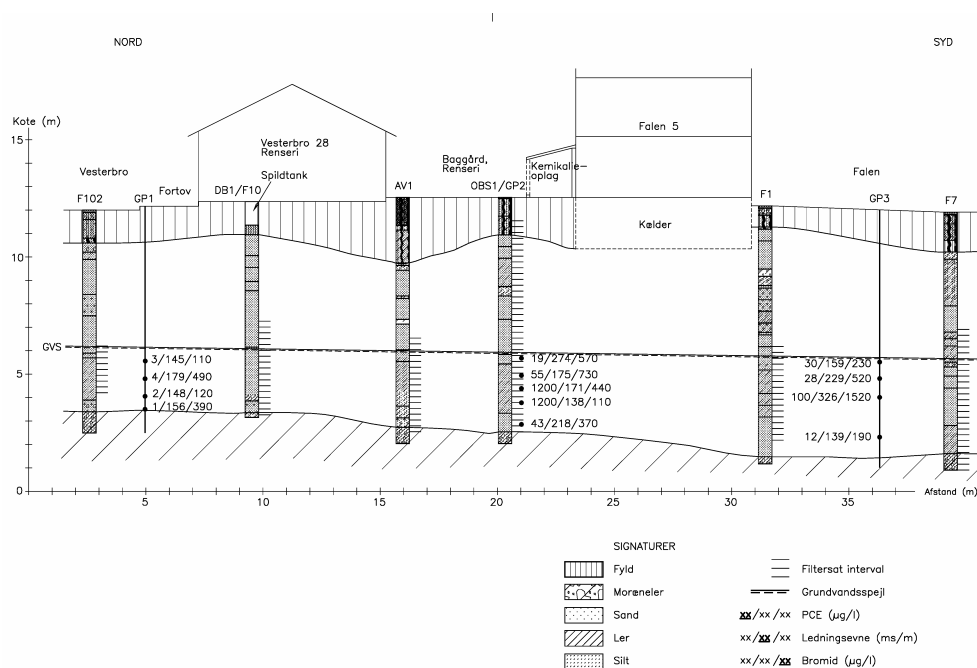
Der blev ikke fundet nogen rødfarvning af grundvandet. Det viser, at permanganaten er opbrugt og/eller transporteret med grundvandet nedstrøms i dette område.

Boring GP2 står ca. 15 m nedstrøms injektionsområdet, tæt på OBS1, hvor der er observeret en kraftig rødfarvning efter injektionen. Resultaterne viser en stor vertikal variation i analyseresultaterne. De højest målte indhold af bromid og ledningsevne er målt i de sandede aflejringer i top og bund af magasinet. I midten af magasinet er jordlagene mere siltede, og her ses et mindre indhold af bromid og ledningsevne. Det tyder således på - som forventet, at kaliumpermanganaten hovedsageligt udbredes i de mest permeable aflejringer.

GP3 ligger ca. 30 m nedstrøms injektionsområdet, dvs. uden for det område, hvor der er konstateret kraftig rødfarvning. Analyseresultaterne viser ligeledes en relativt stor variation. Den højeste ledningsevne og bromidindhold er fundet i filter 2, svarende til det dybdeniveau i magasinet med de mest permeable aflejringer (vurderet som mellem-groft sand ud fra boreoplysninger i den nærliggende boring F7). Dette stemmer fint overens med, at det også er i dette niveau, der blev fundet den højeste ledningsevne i jorden ved ellogsonderingerne.

Der blev ikke fundet nogen rødfarvning i nogen af prøverne i denne boring, hvorfor det vurderes at permanganationen er opbrugt i denne afstand. Det forhøjede indhold af bromid og ledningsevne viser dog at grundvandet er påvirket af injektionen med kaliumpermanganat.

De udtagne vandprøver var brunlige, hvilket indikerer, at der er sket udfældning af brunsten, dvs. der er forbrugt kaliumpermanganat til nedbrydning af PCE og naturligt organisk stof.



Figur 6.10 Geologisk tværsnit med resultater fra niveauspecifikke vandprøver (Ledningsevne, bromid og PCE). Der er ikke fundet rene siltlag men nogle af sandaflejringerne er meget siltede. Dette er vist ved en kombination af sandsignatur og skrånede linjer. Dette ses eksempelvis i OBS1 i den mættede zone.



# 9 Effekt af afværgeforanstaltninger

## 9.1 Påvirkning af den uorganiske grundvandskvalitet

Den uorganiske vandkvalitet er undersøgt ved udtagning af vandprøver til feltmålinger for ledningsevne, temperatur, ilt, redoxpotentiale og pH. Herudover er der udtaget 10 vandprøver til analyse for boringskontrol samt 3 prøver til analyse for tungmetaller. Alle resultaterne af feltmålingerne fremgår af bilag 2.3, og alle resultaterne af boringskontrollanalyserne fremgår af bilag 2.4.

### 9.1.1 Redoxforhold

Redoxforholdene tolkes ud fra de udførte feltmålinger for ilt og redoxpotentiale og ud fra boringskontrollanalyser.

Vurdering af redoxforholdene i grundvandet ud fra de udførte boringskontrollanalyser fremgår af tabel 7.1. Det fremgår, at der både før og efter injektion med kaliumpermanganat er oxiderede forhold med indhold af ilt og nitrat og lavt indhold af opløst jern. De udførte feltmålinger af ilt viser god overensstemmelse med laboratorieanalyserne, og det målte redoxpotentiale svarer også til oxiderede forhold.

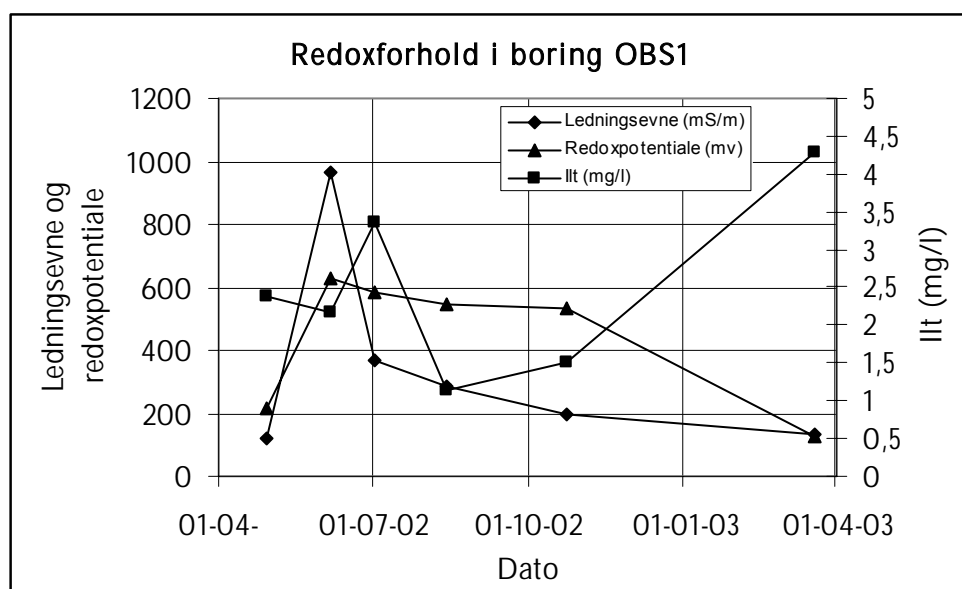
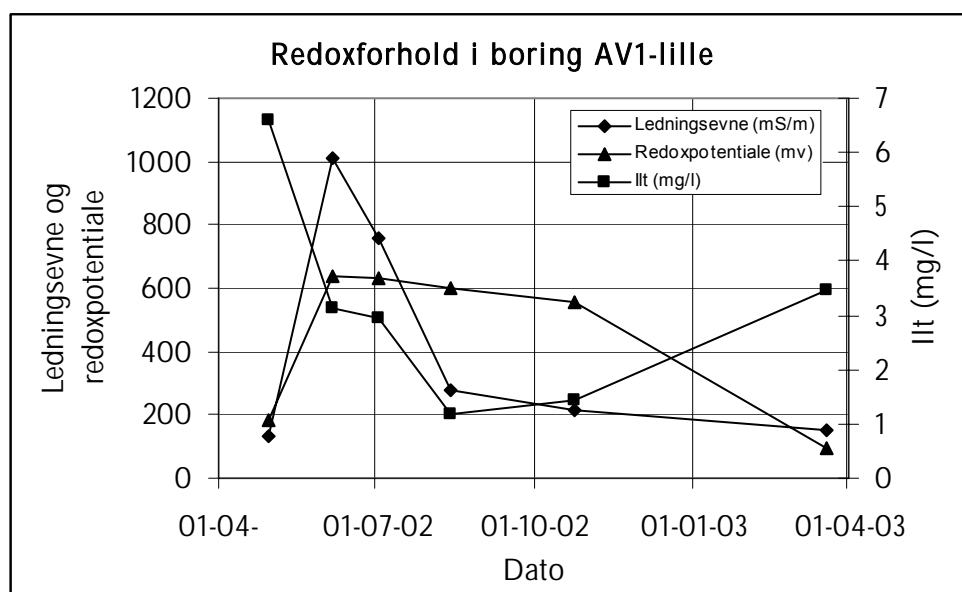
Tabel 7.1 Vurdering af redoxforhold ud fra laboratorieanalyser

Boring	Tidspunkt	Placering	O <sub>2</sub> (mg/l)	NO <sub>3</sub> (mg/l)	Fe (II) (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	CH <sub>4</sub> (mg/l)	Redoxforhold
F102	Før injektion (29-4-02)	Opstrøms	7,5	56	0,2	44	-	Oxideret
	5½ måneder efter injektion (24-10-02)		5	47	0,01	46	-	Oxideret
AV1-I	Før injektion (29-4-02)	10 m nedstrøms	5,2	70	0,083	67	-	Oxideret
	5½ måneder efter injektion (24-10-02)		2,6	53	0,01	69	-	Oxideret
OBS1	Før injektion	15 m nedstrøms	3,9	62	0,04	59	-	Oxideret
	5½ måneder efter injektion		6,2	56	0,01	73	-	Oxideret

På figur 7.1 er redoxpotentialet og iltindholdet boring AV1-I og OBS1 afbildet før og efter injektion af kaliumpermanganat. Ledningsevnen er ligeledes afbildet for at give et mål for påvirkningen med kaliumpermanganat. I denne forbindelse skal det bemærkes, at der observeres et toppunkt i ledningsevnen ca. en måned efter injektionen.

Efter injektion med kaliumpermanganat ses en stigning i redoxpotentialet som følge af kaliumpermanganaten. Redoxpotentialet ligger stabilt på 500-600 mvolt indtil ca. 5 måneder efter injektionen – også selvom ledningsevnen falder i samme periode. Efter 10½ måneder er redoxpotentialet faldet til niveauet før injektionen.

Iltindholdet ser ud til at falde efter injektionen. Forklaringen herpå kendes ikke, men det kan evt. skyldes iltforbrug ved udfældning af manganioner til manganoxid.



Figur 7.1 Redoxforhold i boring AV1-I og OBS1 før og efter injektion med kaliumpermanganat

### 9.1.2 Uorganiske makroioner

Fra udvalgte boringer opstrøms og nedstrøms injektionsområdet er der udtaget prøver til analyse for uorganiske makroioner (boringskontrol). Prøverne er udtaget før injektionen samt efter 2, 5½ og 10½ måneder.

Laboratoriet havde dog vanskeligheder med at analysere kraftigt rødfarvede vandprøver, idet de var aggressive over for laboratorieudstyret. Den udtagne vandprøve fra OBS1, som blev udtaget 2 måneder efter injektionen, er derfor kun analyseret for relativt få kationer og ingen anioner. Boringskontrolanalyserne fremgår af bilag 2.4.

Figur 7.2 viser forholdet mellem indholdet af uorganiske makroioner i de mest påvirkede boringer (AV1 og OBS1) i forhold til koncentrationen før injektionen med kaliumpermanganat (baggrund).

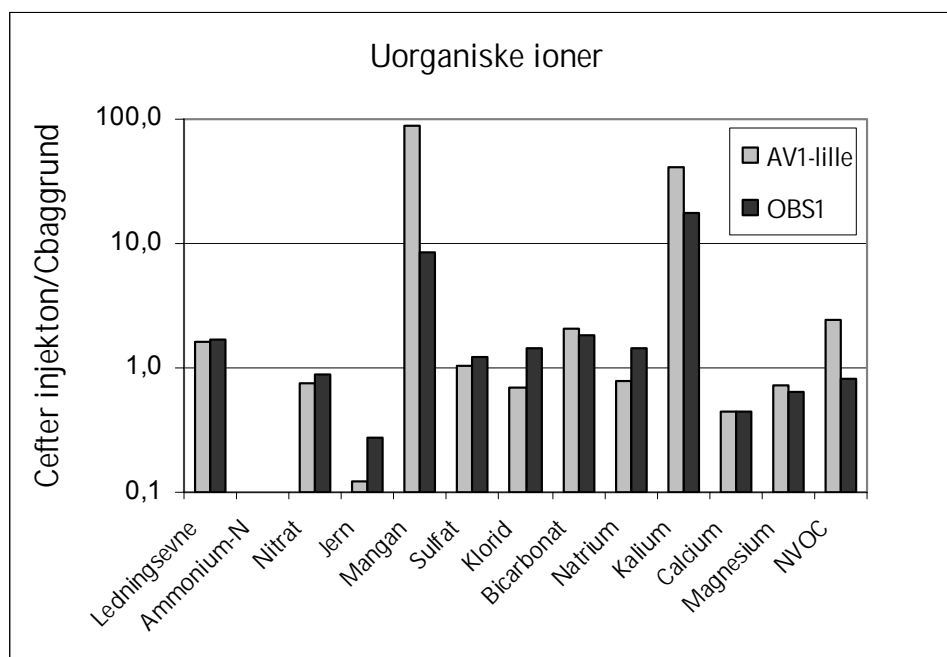
Værdier over 1 på y-aksen viser, at indholdet er forøget efter injektionen, og værdier under 1 viser, at indholdet er faldet efter injektionen. Det fremgår, at den største kontrast er for mangan og kalium, men der er også forhøjet indhold af bicarbonat efter injektionen. Da pH-værdien har været nogenlunde stabil, indikerer det stigende indhold af bicarbonat, at der er sket omsætning af organisk stof.

Figuren viser ligeledes at indholdet af jern, calcium og til dels magnesium er faldet efter injektionen. Faldet i indholdet af jern(II), skyldes at jern oxideres til jern (III), der udfælder som jernoxider. Faldet i calcium og magnesium kan skyldes udfældninger på grund af ændringer i carbonatsystemet.

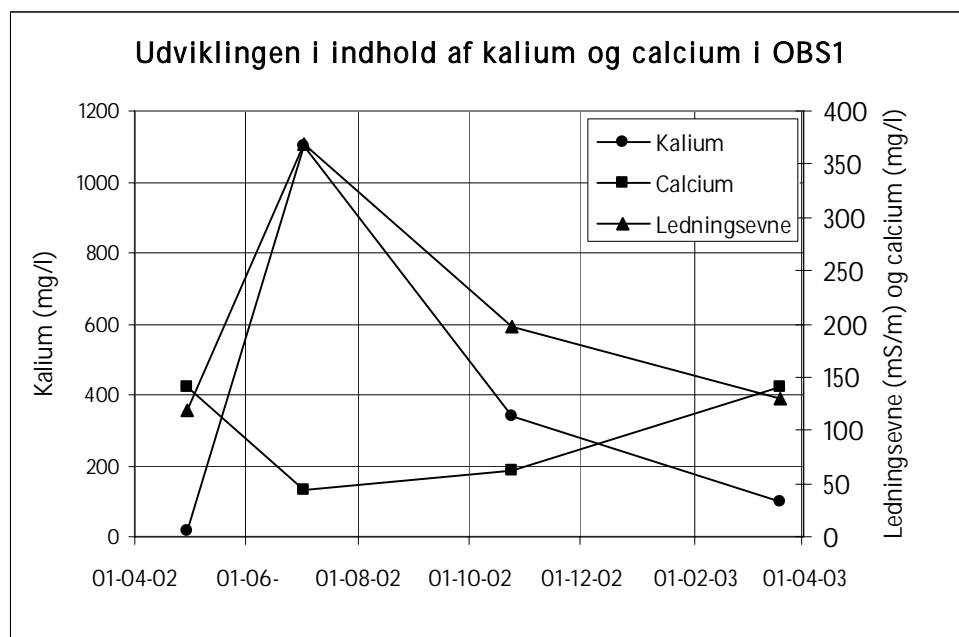
Som forventet var der ikke nævneværdige ændringer i pH-værdien. Der ses stadig et neutralt pH efter tilsætningen af kaliumpermanganat. Der ses ingen væsentlig stigning i chloridindholdet, hvilket indikerer at der ikke har været fri fase af PCE i grundvandet.

Figur 7.3 viser udviklingen i udvalgte kationer i OBS1 efter injektionen. Det ses, at påvirkningen med kaliumpermanganat reducerer calciumindholdet, men at calciumindholdet kommer tilbage på baggrundsniveau efter 10½ måneder. Kaliumindholdet er stadig forhøjet efter 10½ måneder med et indhold på ca. 100 mg/l.

Af bilag 2.4 fremgår det, at indholdet af mangan i OBS1 er meget lavt 10½ måneder efter injektionen. Det tyder på, at der sker en fuldstændig udfældning af mangan til  $MnO_2$ . Dette er i overensstemmelse med observationer under vandprøvetagningen, hvor der blev observeret en brunlig udfældning i de boringer, som var påvirket med rødfarvning.



Figur 7.2 Indhold af makroioner efter injektion af kaliumpermanganat i forhold til baggrundskoncentrationen før injektion. Prøver efter injektion er udtaget den 24. oktober 2002, dvs. 5½ måned efter injektionen.



Figur 7.3 Udvikling i koncentrationen af kalium, calcium og ledningsevnen i boring OBS1.

### 9.1.3 Spormetaller

Til vurdering af om der er sket nogen mobilisering af tungmetaller i grundvandet som følge af injektionen med kaliumpermanganat, er der udtaget vandprøver fra 2 boringer, som har været kraftigt påvirket med kaliumpermanganat (AV1-I og OBS1) samt en prøve fra F4, som ikke har været påvirket med kaliumpermanganat. Resultaterne fremgår af tabel 7.2.

Tabel 7.2 Resultater af spormetalanalyser. Prøverne for OBS1 og AV1-I er udtaget den 23. oktober 2002 og prøve fra F4 er udtaget den 20. marts 2003.

Stof		OBS1	AV1-I <sup>3)</sup>	AV1-I <sup>3)</sup>	F4	Grænseværdi <sup>2)</sup>	Baggrundsniveau <sup>1)</sup>
Aluminium	µg/l	5,2	3,7	5,5	<1	100	1,05-3,95
Arsen	µg/l	<8,3	<5,4	<4,9	<2	5	1,2-9,55
Barium	µg/l	6,61	106	4,34	196	700	100-150
Cadmium	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	0,0913	2	0,005-0,0097
Cobolt	µg/l	0,177	0,078	0,133	0,132	-	-
Krom	µg/l	<b>55,7</b>	<b>109</b>	<b>106</b>	<0,5	20 <sup>4)</sup>	0,07-0,115
Kobber	µg/l	11,3	6,55	7,15	13,4	100	0,1-0,255
Kviksølv	µg/l	0,116	0,328	0,306	0,775	1	0,0005-0,001
Nikkel	µg/l	3,07	7,16	7,14	3,45	20	0,08-0,53
Bly	µg/l	<0,2	<0,2	<0,2	0,945	5	0,05-0,09
Zink	µg/l	6,52	17,1	11,3	6,17	100	0,99-2,1

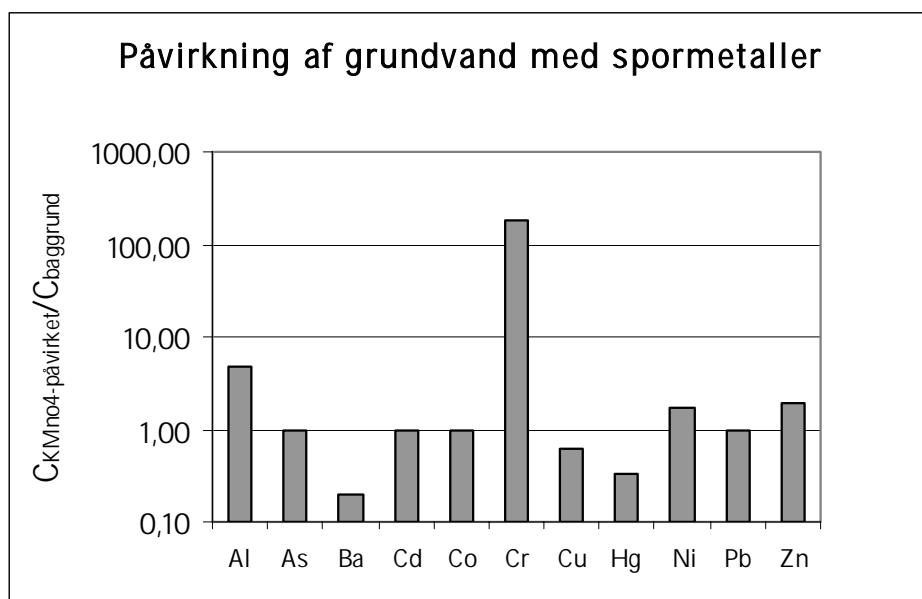
Note:

- 1) Medianværdier for 4 overvågningsområder i Fyns Amt med kvartære sandmagasiner (Borreby, Harndrup, Jullerup og Nr. Søby). Både sekundære og primære magasiner. Se endvidere ref /7/.
- 2) Vandkvalitetskrav. Værdi ved indgang til ejendom.
- 3) Ved en fejl er der analyseret 2 prøver fra AV1-I. Der er ingen forklaring på forskellen i bariumindholdet i de 2 udtagne prøver.
- 4) For Cr-VI er grænseværdien 1 µg/l

**Fed** Overskrider grænseværdien for drikkevand

Prøverne er udtaget den 24. oktober 2002, dvs. efter 5½ måneder efter injektionen og er filtreret on-line i felten gennem 0,45 µm filter. Prøverne er via Danmarks Tekniske Universitet analyseret af det svenske analysefirma SGAB Analytica. Til sammenligning er der angivet baggrunds niveau og grænseværdier for drikkevand.

Figur 7.4 viser forholdet mellem indholdet af tungmetaller i AV1-I og OBS1 (gennemsnit) i forhold til baggrundsindholdet af tungmetaller i F4. Værdier på y-aksen over 1 viser forhøjet indhold i forhold til baggrundsindholdet. Værdier under 1 på y-aksen viser mindre indhold i forhold til baggrunds niveau.



Figur 7.4 Påvirkning af grundvand med tungmetaller. Gennemsnit af tungmetalindhold i AV1-I og OBS1 i forhold til baggrundsindhold i referenceboringen F4. Tal på y-aksen over 1 viser forhøjet indhold i AV1-I og OBS1 i forhold til baggrundsindholdet. Tal under 1 på y-aksen viser mindre indhold i AV1-I og OBS1 i forhold til baggrunds niveau i F4.

Det fremgår, at der generelt ikke er sket de store påvirkninger som følge af injektion af kaliumpermanganat. Der ses dog en mindre forøgelse af aluminium og en klar forhøjelse af krom fra under 0,5 µg/l i referenceboringen (F4) til 56-109 µg/l i de påvirkede borer. For kviksølv, kobber og barium ses et faldende indhold efter injektionen. Variationerne for barium er dog så store i det påvirkede område, at der ikke kan drages nogen konklusioner.

Forklaringen på det forhøjede indhold af krom kan skyldes mobilisering som følge af kaliumpermanganaten eller urenheder i den injicerede kaliumpermanganat. Som beskrevet i afsnit 4.4 kan der have været op til 345 µg/l krom i den injicerede 5% kaliumpermanganatopløsning. Dette kan sandsynligvis forklare en del af det forhøjede kromindhold. Det vides ikke, om noget af det målte kromindhold findes som krom-VI.

I forhold til vandkvalitetskravene for drikkevand ses kun overskridelse for krom, hvor der er fundet en overskridelse med op til faktor 5,5 for totalindholdet af krom. Hvis kromforureningen forekommer som Cr-VI, er der dog tale om en overskridelse af kvalitetskravene med op til faktor ca. 100.

## 9.2 Oprensningseffekt over for chlorerede opløsningsmidler

Efter injektion med kaliumpermanganat er der løbende udtaget vandprøver til analyse for chlorerede opløsningsmidler, i alt 5 prøvetagningsrunder. Analyseresultater fremgår af tabel 7.3.

Tabel 7.3 PCE-indhold i grundvandsmoniteringsboringer ( $\mu\text{g/l}$ ). Den røde raster indikerer styrke af rødfarvning i vandprøver.

Dato/boring	F101	F102	F103	F4	OBS1	AV1-l	AV1-s	AV2	DB1	F1	B1	F7	F8
Før termisk assisteret vakuumeekstraktion og grundvandsoppumpning													
14. dec. 2000	13	650	45	48	4800	ia	-	-	13.000 <sup>1)</sup>	50	410	3100	560
Efter termisk assisteret vakuumeekstraktion men før injektion af kaliumpermanganat													
11. feb. 2002	5,8	23	5,5	41	2300	26	-	-	15 <sup>2</sup>	210	400	1200	520
29. april 2002	-	27	-	-	1800	27	330	74	-	-	-	-	-
Efter injektion af 60 m <sup>3</sup> kaliumpermanganat													
14-juni 2002	-	-	-	-	<0,02 <sup>2)</sup>	<0,02 <sup>2)</sup>	-	<0,02 <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-
2 juli 2002	-	16	-	-	83 <0,02 <sup>2)</sup>	0,8 <0,02 <sup>2)</sup>	0,58 0,04 <sup>2)</sup>	0,06 <0,02 <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-
14. aug. 2002	-	11	-	-	29	6,6	4,7	25	-	35	-	460	210
24 okt. 2002	-	7,9	-	-	6,8	<0,02	12	17	-	37	-	320	110
20 mar. 2003	-	4,7	-	-	260	10	21	11	-	33	98	230	98

Note:

- 1) Tidligere undersøgelse, boring F10
- 2) Prøver ikke konserverede ved prøvetagningen.
- Ikke analyseret

Ved den første prøvetagningsrunde efter injektionen blev vandprøverne ikke konserverede ved prøveudtagningen, selvom flere af prøverne var stærkt rødfarvede. Prøverne blev i stedet hastanalyseret for at undgå, at der skulle ske reaktion med kaliumpermanganat efter prøveudtagningen. Det tog imidlertid mindst 1 dag, før prøverne blev analyseret.

Ved de efterfølgende prøveudtagninger blev alle rødfarvede prøver straks konserveret i felten ved tilsætning af natriumthiosulfat. Herved blev permanganationen neutraliseret.

For at undersøge om konserveringen havde nogen betydning for det målte indhold af PCE, blev rødfarvede prøver ved prøvetagningen den 2. juli 2002 både udført med og uden konservering.

Analyseresultaterne viste, at de konserverede prøver generelt havde højere indhold af PCE end de prøver, som ikke var konserveret (OBS1, AV1 og AV2). I OBS1 var PCE-indholdet i den ukonserverede prøve under detektionsgrænsen, mens indholdet i den prøve, som var konserveret, var på 83  $\mu\text{g/l}$ . Dette tydede på at der kunne ske en fortsat nedbrydning af PCE i prøver som ikke blev konserveret. Ved den fremtidige prøvetagning blev alle rødfarvede prøver derfor konserveret med natriumthiosulfat.

Det vakte dog stadig en vis undren, at der i OBS1 var et PCE-indhold på 83  $\mu\text{g/l}$  selvom det oppumpede grundvand var stærkt rødfarvet. Forklaringen herpå skyldes med stor sandsynlighed, at det vand, som pumpes op fra boringen, er blandingsvand fra hele magasinet. Figur 6.9 viser, at den vertikale

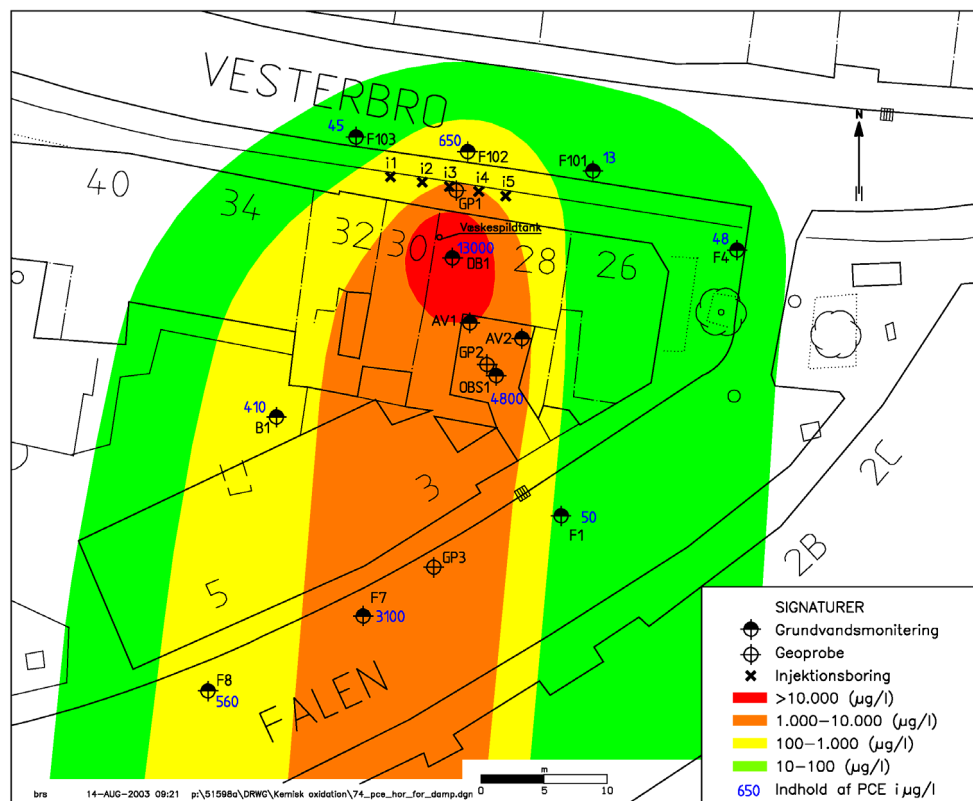
udbredelse af kaliumpermanganaten og PCE-indholdet varierer meget over dybden. Der findes således en relativt kraftig restforurening i de mere siltede del af magasinet – hvor kaliumpermanganaten kun har haft en ringe indtrængning. Ved prøvetagningen hentes det meste vand fra de mest permeable aflejringer, og en mindre del hentes fra de mere siltede aflejringer, dvs. at vandprøven består af meget vand med lille forureningsindhold fra de mest permeable aflejringer og en mindre mængde grundvand fra de siltede lag med højt forureningsindhold.

Figur 7.5 – 7.8 viser PCE-indholdet på 4 tidspunkter, henholdsvis før in-situ-oprensningen med vakuume ekstraktion/afværgepumpning, lige før injektion med kaliumpermanganat samt ca. 3½ og 10½ måneder efter injektion af kaliumpermanganat.

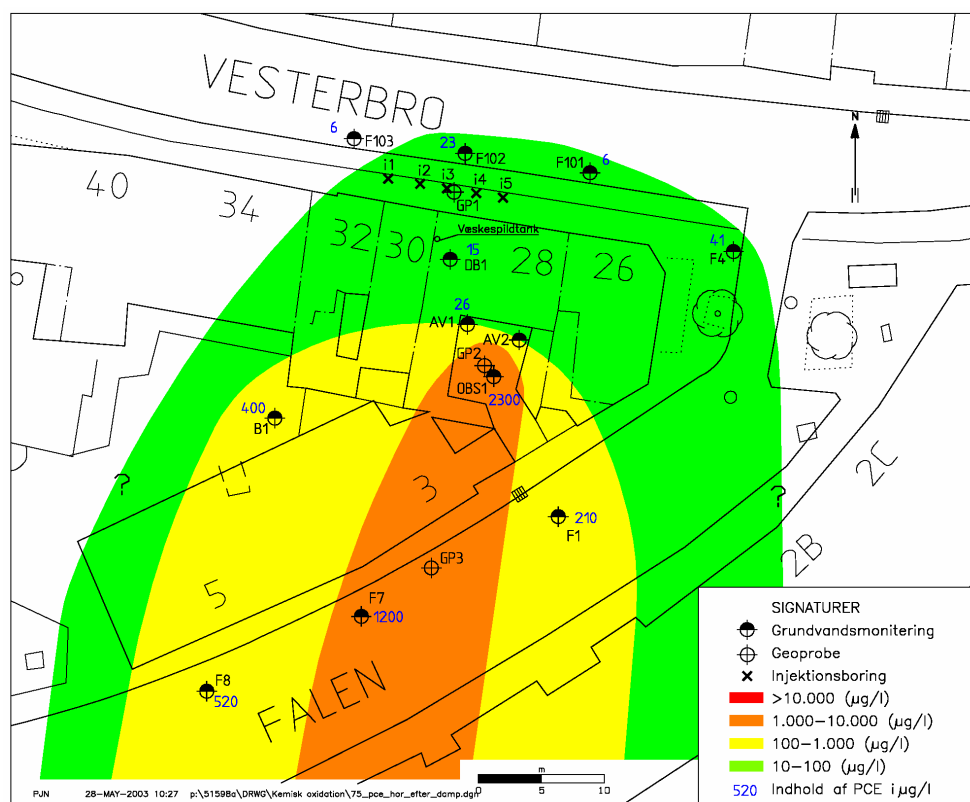
3½ måned efter injektionen er der stadig kraftig rødfarvning af grundvandet i baggården til renseriet (AV1, AV2 og OBS1). PCE-indholdet i kildeområdet ved væskespildtanken vurderes at være under 10 µg/l, mens indholdet i baggården er mellem 10 og 100 µg/l (jf. figur 7.7).

I marts 2003 er rødfarvningen stort set væk – der fremkommer dog stadig en svag rødfarvning i AV1 under forpumpningen. Forureningsindholdet i kildeområdet er stadig lavt, dvs. under 10 µg/l. Derimod er PCE-indholdet steget i baggården til renseriet i OBS1 (figur 7.8). Forklaringen på det stigende indhold i OBS1 i marts 2003 vurderes hovedsageligt at hænge sammen med, at grundvandsspejlet var meget lavt på dette tidspunkt (ca. ½ m lavere end ved prøvetagningen i oktober 2002). Herved hentes en forholdsvis større vandmængde fra siltlagene, hvor forureningsindholdet er markant højere end i sandlagene.

Nedstrøms renseriet ses et markant fald i forureningsindholdet, som sandsynligvis hænger sammen med oprensningen i kildeområdet med kaliumpermanganat.

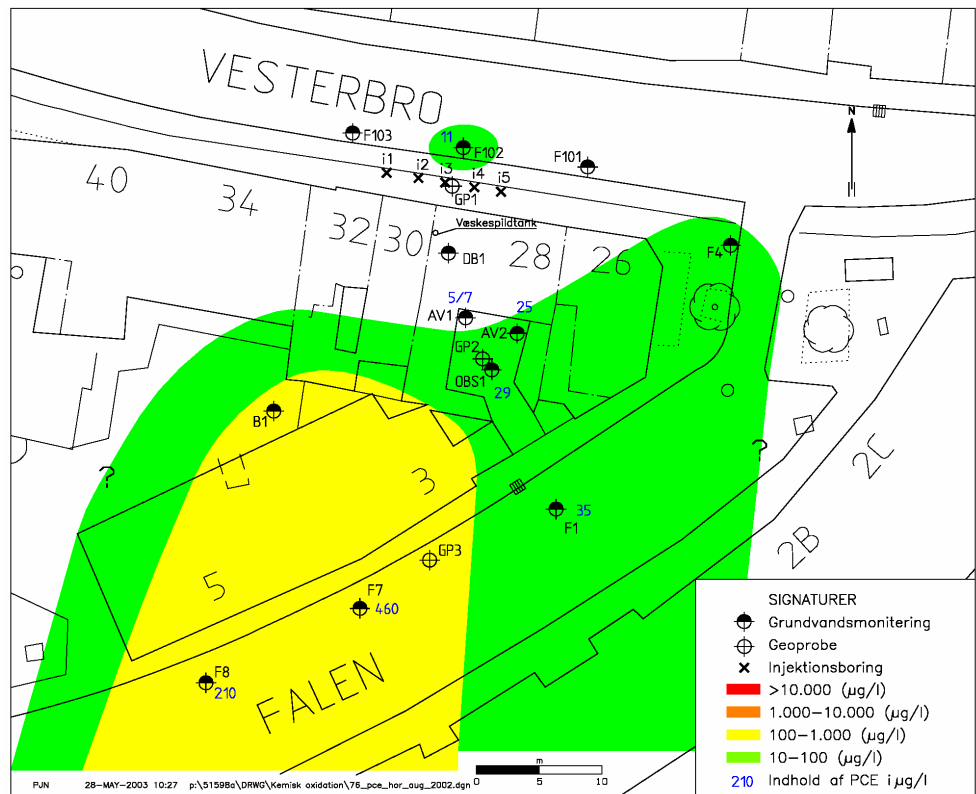


Figur 7.5 Forureningsudbredelse i grundvandet før in-situ-oprensning med termisk assisteret vakuumeekstraktion (14. dec. 2000)

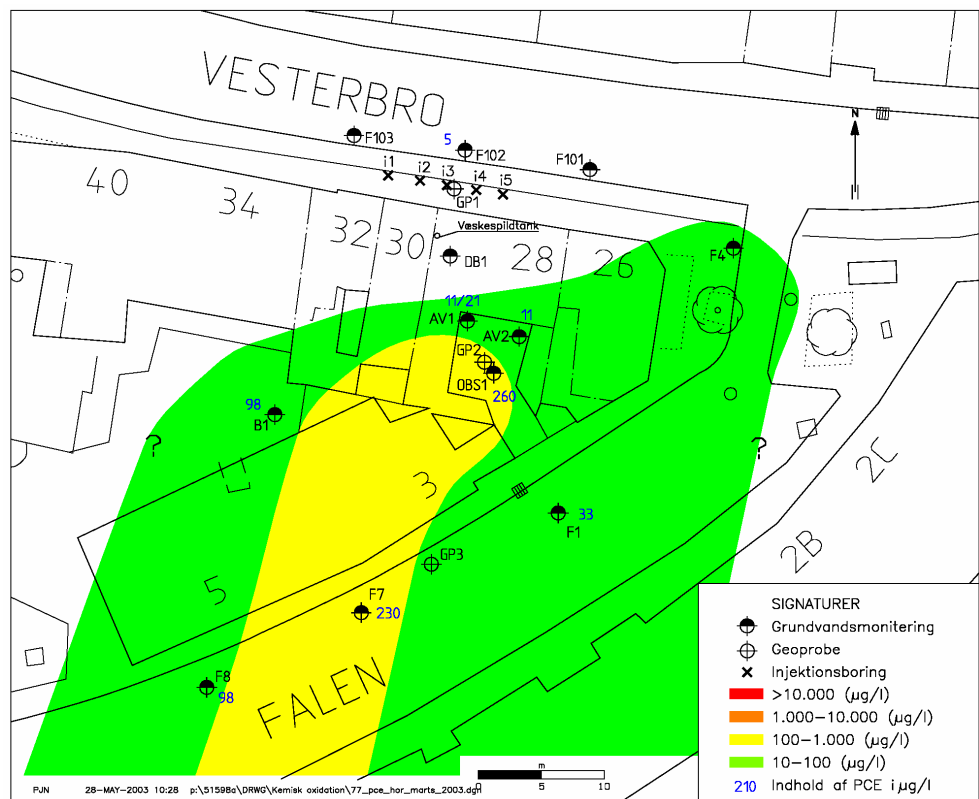


Figur 7.6 Forureningsudbredelse i grundvandet efter in-situ-oprensning med termisk assisteret vakuumeekstraktion men før injektion med kaliumpermanganat (11. februar 2002)





Figur 7.7 Forureningsudbredelse i grundvandet 3½ måneder efter injektion med kaliumpermanganat (14. august 2002)



Figur 7.8 Forureningsudbredelse i grundvandet 10½ måneder efter injektion med kaliumpermanganat (20. marts 2003)

### 9.2.1 Vertikal oprensningseffekt

Den vertikale forureningsudbredelse 5½ måned efter injektionen med kaliumpermanganat er tidligere vist på figur 6.9.

Det ses, at PCE-forureningen stort set er oprenset i hele dybden i injektionsområdet ved GP1. I baggården til renseriet ved GP2 er de sandede dele i toppen af magasinet oprenset til under 19 µg PCE/l. I de sandede dele i bunden af magasinet er PCE indholdet 43 µg/l. I de mere siltede dele midt i magasinet er den øverste halve meter oprenset til under 100 µg/l, mens der er efterladt forurening på ca. 1200 µg/l i den nederste del af de siltede jordlag.

I GP3, der ligger ca. 30 m nedstrøms injektionsområdet, er de højeste koncentrationer af PCE fundet i de mest permeable aflejringer midt i magasinet. Det er sandsynligvis også i disse aflejringer den største forureningsspredning er sket. Det vurderes, at der også her har været en væsentlig oprensningseffekt.

Resultaterne fra den tidligere forureningsundersøgelse i 1999 /1,2 og 3/ viste, at det højeste forureningsniveau var knyttet til de øverste lag af magasinet. Med den gennemførte oprensning ses det, at de øverste lag af magasinet i kildeområdet (GP1 og GP2) nu er oprenset til under 20 µg PCE/l.

### 9.2.2 Restforurening i mættet zone på Vesterbro 28-30

Efter oprensningen med kaliumpermanganat er forureningsniveauet i grundvandet i selve kildeområdet under 10 µg/l. I baggården er der ved sidste prøvetagningsrunde fundet et PCE-indhold i OBS1 på 260 µg/l. I de mere siltede del af magasinet vurderes forureningsniveauet at være op til ca. 1000 µg/l.

Den horisontale udbredelse af restforurening i de siltede jordlag vurderes at være relativt lille. Opstrøms OBS1 vurderes der således ikke at være nogen betydende restforurening tilbage. I nedstrøms retning ved GP3 vurderes der ikke at være væsentlig forurening tilbage i de siltede jordlag.

I det følgende gives et overslag over mængden af restforurening, som er knyttet til de siltede dele af magasinet på Vesterbro 28 og umiddelbart nedstrøms herfor. Antages udstrækningen af siltlagene med høj restforurening at være 10 m x 10 m, 1 m tykt, et PCE-indhold på 1000 µg/l og en porøsitet på 0,45, giver det en samlet PCE-mængde på ca. 45 gram ( $10 \text{ m} \times 10 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 0,45 \times 1 \text{ g PCE/m}^3$ ). En tilsvarende mængde kan være adsorberet til jorden. På baggrund heraf vurderes restforureningen at være i størrelsesordenen 0,1 kg PCE.

### 9.2.3 Risikovurdering mod indeklima

Den øverste del af magasinet på Vesterbro 30 vurderes at være maksimalt 10 µg/l. Ud fra fugacitetsberegninger i JAGG-modellen /8/ svarer det til en maksimal afdampning lige over grundvandspejlet på ca. 7 mg PCE/m<sup>3</sup>. Dette niveau vurderes ikke ud fra JAGG-beregninger /8/, at udgøre nogen risiko mod indeklimaet på Vesterbro 30.

På Vesterbro nr. 28 er der fundet op til 19 µg/l i den øverste del af magasinet ved GP2, svarende til en maksimal afdampning på ca. 13 mg PCE/m<sup>3</sup>. Disse værdier vurderes ligeledes ikke ud fra JAGG-beregninger at udgøre nogen risiko mod indeklimaet på Vesterbro 28.

Længere nedstrøms ved GP3 er der fundet op til 30 µg/l, svarende til en maksimal afdampning lige over grundvandspejlet på 20 mg/m<sup>3</sup>. Disse niveauer udgør ikke nogen risiko mod indeklimaet i overliggende bygninger.

# 10 Diskussion og erfaringer

## 10.1 Laboratorieforsøg

Laboratorieforsøgene udført i efteråret 2000 /4/ var pionerforsøg i Danmark med det formål at undersøge nedbrydningen af chlorerede opløsningsmidler med kemisk oxidation. Effektiviteten af to forskellige oxidationsmidler, kaliumpermanganat og Fenton's Reagens, blev undersøgt i batch- og kolonneforsøg med sediment og grundvand fra Vesterbro med henblik på eventuel fremtidig brug som afværgeløsning. Der blev ved forsøgene hovedsageligt lagt vægt på effektiviteten af oxidationen og sammensætning af optimale tilsætningsforhold. Det blev hurtigt klart, at oxidationsmidlerne var meget effektive til at nedbryde chlorerede opløsningsmidler på kort tid. Kaliumpermanganat var lettest at håndtere på grund af dens stabilitet og uafhængighed af pH og andre redoxforhold, hvorimod Fenton's Reagens viste sig at være mindre egnet til brug ved in-situ-oprensninger i store dele af Danmark på grund af dens afhængighed af et surt miljø, hvilket er vanskeligt at opnå i karbonatholdige magasiner. Det blev under projektet også klart, at det primære forbrug af oxidationsmiddel henføres til sedimentets naturlige indhold af organisk stof, hvilket dermed bliver dimensionsgivende for en in-situ-oprensning.

Efterfølgende blev arbejdet i 2002 fulgt op af to eksamensprojektstuderende på M&R, DTU /14,15/. En del af dette arbejde bestod i at bestemme jordens naturlige oxidationsforbrug for flere forskellige sedimenttyper, og resultaterne er benyttet i /11,12,13/. Analysemetoderne blev ændret, så der ikke blev fokuseret på en optimal tilsætningsmængde, men derimod hovedsageligt på forbruget af kaliumpermanganat, der blev bestemt ved iodometrisk titrering i systemer med overskud af oxidationsmiddel. Det er med de seneste års arbejde med især kaliumpermanganat opnået erkendelse af, at selve nedbrydningen af chlorerede opløsningsmidler foregår både hurtigt og effektivt. Bestemmelse af sedimentets naturlige forbrug af oxidationsmiddel er dermed det primære formål med laboratorieforsøgene. Udfordringerne ligger derefter i selve injektionen og dermed fordelingen af oxidationsmidlet i magasinet.

Det efterfølgende arbejde på DTU viste også, at forbruget af permanganat steg ved høj oxidantdose. Dette kan skyldes dekomposition af permanganat katalyseret af mangandioxid, eller en forøget oxidation af mere resistente bestanddele i sedimentet. Opløsningen af kaliumpermanganat på 5% er dermed sandsynligvis for høj.

## 10.2 injektionsstrategi og blanding af kemikalier

Kaliumpermanganaten blev injiceret under tryk gennem jernspyd med borede huller. Jernspyddene var etableret i 6" borer og afproppet med cementstabiliseret bentonit over filterstrækningen. Den anvendte metode viste sig at være velegnet. Efter 2 dage med diverse opstartsvanskeligheder lykkedes det at få injiceret 60 m<sup>3</sup> 5% kaliumpermanganatopløsning over 4 dage. Injektionen skete gennem flere borer samtidigt, hvilket var nødvendigt for

at opnå et tilstrækkeligt flow, således tidsplanen kunne overholdes. De anvendte vandmålere til registrering af injektionsmængderne viste sig dog at blive tilstoppet og give stort modtryk. Ved fremtidige projekter anbefales det derfor at anvende digitale vandmålere for at undgå dette.

Den første dag blev det forsøgt at injicere gennem hulsnegl, som var indrettet med injektionsdyse. Dette viste sig dog at give problemer med opsivende kaliumpermanganat til terræn, idet det ikke var muligt at afproppe opadtil. Denne metode blev derfor opgivet.

Blandingen af kemikalier skete med luftindblæsning i blandekarrene. Da den anvendte koncentration på 5% lå tæt på den maksimale opløselighed, blev vandet opvarmet til ca. 30 grader før tilsætning af kaliumpermanganat. Dette viste sig også at være nyttigt, idet det herved blev undgået, at der dannedes bundfald (slam) i blandekarrene. En 5% opløsning er dog lidt højere end den anbefalede i /9/ - hvor der anbefales en maksimal koncentration af kaliumpermanganat på 4%. Den anvendte koncentration på 5% på Vesterbro gav dog ikke nogen nævneværdige problemer under injektionen. COWI har på to senere projekter anvendt en koncentration på 2,5%, da egne laboratorieforsøg og erfaringer fra udlandet viser, at denne koncentration er rigelig til nedbrydning af PCE.

På dette projekt blev hele den anvendte  $\text{KMnO}_4$ -mængde injiceret på én gang, hvilket ikke længere anbefales i udlandet. Erfaringen fra oprensningssager i USA /10/ viser at det ofte er mere effektivt at injicere over flere gange, og hvis muligt gerne med recirkulation af oppumpet grundvand indeholdende oxidationsmiddel. Årsagen er både risiko for forureningsspredning samt fordelingshensyn. Når hele mængden injiceres på én gang fortrænger man også den eksisterende jordvæske, som sammen med opløst forurening kan spredes ud af indsatsområdet. I permeable magasiner med høj grundvandshastighed og gennemstrømning forsvinder injektionsvæsken ret hurtigt, og injiceres hele mængden på én gang, forsvinder den måske, inden den har virket effektivt. Derfor er der ofte gode argumenter for at injicere den nødvendige, beregnede  $\text{KMnO}_4$  over flere omgange. På dette projekt vurderes det, at strategien med at injicere det hele på én gang kan have bidraget til en mere effektiv vertikal spredning, så også magasinet under siltlaget blev oxideret.

Der er dog ingen tvivl om at en injektion suppleret med recirkulation, måske i flere niveauer, ville kunne have optimeret oprensningseffektiviteten. Et sådant projekt rummer dog en del udfordringer med at håndtere en så oxiderende væske i pumperne samt evt. udfældninger i injektionsboringerne.

### 10.3 Arbejdsmiljømæssige forhold

Der er en vis risiko ved at anvende kaliumpermanganat, dels ved kontakt med stoffet og dels ved indånding af støvpartikler. Blandingen af kemikalier blev derfor udført med fuldt åndedrætsudstyr. Da injektionen skete i et meget befærdet byområde, blev arbejdsområdet afspærret, og for at hindre støvspredning til omgivelserne skete blandingen i en lukket container.

Forud for arbejdet var der udarbejdet en plan for sikkerhed og sundhed, som blev godkendt af Arbejdstilsynet. Der blev ligeledes afholdt et opstartsmøde med Arbejdstilsynet, hvor arbejdet blev gennemgået. Ved denne procedure

opstod der ingen problemer med arbejdsmiljøet - hverken for omgivelser eller for entreprenørens mandskab.

#### 10.4 Monitorings- og prøvetagningsprocedure

Forud for projektet blev der opstillet et detaljeret program for monitorering. Udbredelsen af kaliumpermanganaten viste sig dog at ske noget hurtigere end forventet, hvorfor programmet løbende blev taget op til revision. Rødfarvningen af grundvandet, dvs. tilstedeværelsen af kaliumpermanganat, varede også længere end forventet, hvorfor tidsperioden for monitoringsprogrammet blev udvidet ca. ½ år.

Den endelige vurdering af oprensningseffekten (med tilbageslag) kan først udføres, når der ikke er mere rødfarvning af grundvandet. På den konkrete sag kunne effekten af oprensningen derfor først ses efter knap et år.

Udbredelsen af kaliumpermanganat er nem at vurdere ud fra farvetjek af grundvandet ved udtagning af vandprøver med bailer. I starten var denne metode meget velegnet, men i den sidste fase af monitoreringen, hvor farvepåvirkningen var aftaget, var metoden mindre egnet. Eksempelvis viste flere målinger med bailer ingen rødfarvning, mens der blev fundet farvepåvirkning ved den efterfølgende vandprøvetagning med dykpumpe.

I den sidste del af monitoreringen anbefales det derfor at oppumpe grundvand for at få det rette billede af farvepåvirkningen af grundvandet.

Ved vandprøvetagningen blev rødfarvet grundvand opsamlet i kemikalieresistente tønder, idet det ikke kunne ledes til kloak. Det opsamlede grundvand blev sendt til destruktion hos Kommunekemi. Denne procedure var både besværlig og dyr. Det anbefales derfor i fremtidige projekter, at der eksempelvis etableres en infiltrationsbrønd/boring på lokaliteten, hvor det oppumpede rødfarvede grundvand kan reinfiltreres. Dette skal dog udføres således, at det ikke forstyrrer monitoreringen.

Det valgte monitoringsprogram med feltmålinger af farve, ilt, pH, ledningsevne, redoxpotentiale og temperatur samt laboratorieanalyser af boringskontrol og chlorerede opløsningsmidler har været dækkende. Feltmålingerne er relativt lette og billige at udføre, hvorfor udgifterne til monitoreringen er lave. Det anbefales, at der på forhånd udføres en farveskala med kendte koncentrationer. Ved prøvetagningen kan der angives både en farve og en koncentration. Dette gør det nemmere efterfølgende at vurdere styrken af farveudbredelsen ved rapporteringen. På Vesterbro-sagen blev der lavet en farveskala, men koncentrationen blev ikke altid noteret.

Det er ligeledes vigtigt, at rødfarvede vandprøver til analyse for chlorerede opløsningsmidler konserveres i felten, da der kan ske en nedbrydning af PCE under prøvetransporten til laboratoriet.

Udbredelsen af kaliumpermanganat er sket i en relativt smal fane på 10-15 m. Den forventede nedstrøms boring F7 viste sig at ligge på grænsen af fanen. For at få en optimal monitorering af fanen i nedstrøms retning skulle der derfor være placeret en stationær monitoringsboring mellem F7 og F1. For at få en optimal monitorering er det vigtigt, at de nedstrøms monitoringsboringer placeres relativt tæt - og maksimalt med en indbyrdes afstand svarende til bredden af injektionsområdet.

## 10.5 Ellog-sonderinger med Geoprobe

Ellog-sonderingerne med Geoprobe gav en god beskrivelse af den vertikale påvirkning med kaliumpermanganat i den mættede zone. Der var god overensstemmelse med de efterfølgende vandprøver af bromid og ledningsevnen. Ellog-sonderingerne kan derfor med fordel anvendes på lignende projekter til vurdering af den vertikale udbredelse af kaliumpermanganat.

## 10.6 Tilsætning af tracer

Selvom koncentrationen af den tilsatte bromidtracer var en faktor 5 lavere end det optimale, har bromidtraceren vist sig at være velegnet til vurdering af både den horisontale og vertikale påvirkning med kaliumpermanganat. På forhånd var der bekymring for at bromiden kunne omdannes til bromat. Det vurderes dog ikke at være sket. I fremtidige projekter anbefales det dog at udføre laboratorieforsøg, for at undersøge om der evt. sker en vis omdannelse af bromid til bromat.

Sammen med måling af ledningsevnen og farvetjek har det været muligt at give en god beskrivelse af både den horisontale og vertikale udbredelse af kaliumpermanganat. Uden brug af tracer kan det være vanskeligt at følge injektionsvæsken og dermed effekten af oprensningen. Det kan derfor anbefales i fremtidige projekter, at tilsætte en tracer til injektionsvæsken. På senere projekter har COWI anvendt almindeligt salt, hvilket har givet anledning til nogle tolkningsproblemer, da salt også kan komme fra vejsaltning. Projektet har vist at bromid er en god tracer.

## 10.7 Niveauspecifikke prøver

Udtagning af vandprøver fra de traditionelle boringer med filterstrækning i hele magasinet har givet et rimeligt godt billede af det gennemsnitlige forureningsindhold i magasinet - men har ikke givet nogen oplysning omkring variationer over dybden. De niveauspecifikke vandprøver har derfor været et godt supplement til både at vurdere den vertikale forureningsudbredelse og udbredelse af injektionsvæsken, fordi der var tilsat bromid som tracer.

Niveauspecifikke vandprøver kan ligeledes bruges til at vurdere indsatsområde for injektionen. Hvis forureningen eksempelvis er knyttet til den øverste del af magasinet, er det vigtigt, at dette tages i betragtninger under oprensningen.

## 10.8 Udbredelse af kaliumpermanganat

Den horisontale udbredelse af kaliumpermanganat skete noget hurtigere end forventet. Allerede få dage efter injektionen var væsken spredt mere end 15 m nedstrøms injektionsområdet. Udbredelsen i opstrøms retning har været relativt begrænset, hvilket sandsynligvis skyldes afværgepumpningen nedstrøms injektionsområdet og evt. at injektionsdyserne var rettet i nedstrøms retning.

Efter 2 måneder blev der konstateret svag rødfarvning i F7, der ligger 35 m nedstrøms injektionsområdet. Dette svarer til en transporttid på ca. 200 m om året, hvilket er ca. dobbelt så lang som tidligere skønnet. Årsagen til den

hurtigere spredning skyldes den forøgede gradient, som opstår, da der både pumpes og injiceres samtidig.

Den tværgående udbredelse af kaliumpermanganaten har stort set været begrænset til bredden af injektionsområdet. Der er således ikke sket nogen betydende spredning i sidestrøms retning.

Kaliumpermanganaten er injiceret lige over og under grundvandsspejlet. Ud fra niveauspecifikke vandprøver og farvetjek ses kaliumpermanganaten at være udbredt i både top og bund af magasinet. Den vertikale udbredelse er primært sket i de sandede aflejringer og mindre i de siltede lag. Den noget højere vægtfylde for den injicerede væske (ca. 1,07 kg/l), har sandsynligvis haft en væsentlig betydning for nedsynkningen i magasinet.

#### 10.9 Frigivelse af spormetaller

Der er fundet forhøjet indhold af krom i grundvandet efter injektion med kaliumpermanganat, svarende til en faktor ca. 100 gange i forhold til baggrunds niveauet. For de øvrige spormetaller er der ikke fundet nogen forøgelse - bortset fra en mindre stigning i indholdet af aluminium.

I forhold til grænseværdierne for drikkevand er der fundet overskridelse for krom med op til faktor 5,5. For de øvrige spormetaller er der ikke fundet overskridelse af grænseværdierne.

Forklaringen på det forhøjede indhold af krom kan skyldes mobilisering som følge af kaliumpermanganaten eller urenheder i den injicerede kaliumpermanganat. Det vurderes at urenheder i den anvendte kaliumpermanganat kan forklare en del af det forhøjede kromindhold. Det vides ikke, om der findes krom-VI i grundvandet, idet der kun er målt for total-krom.

Ved COWIs indledende vurderinger i forbindelse med projekteringen, blev urenheder med tungmetaller i kaliumpermanganaten ikke anset som et problem. Vurderingen blev udført ud fra et andet produktblad end der blev anvendt på Vesterbrosagen. Den anvendte kaliumpermanganat blev dog godkendt på baggrund af, at andelen af urenheder var mindre end foreskrevet (1% mod et krav på 2% i udbudsmaterialet) og at produktet anvendes til behandling af drikkevand.

Da der kun er analyseret 4 vandprøver for tungmetaller, kan der ikke gives nogle generelle konklusioner vedr. påvirkning med spormetaller. Der er således ikke udtaget nogen prøver længere nedstrøms, hvorfor det ikke vides, om der er sket nogen genudfældning af krom.

Det anbefales dog, at forhold vedr. påvirkning med spormetaller belyses nærmere ved fremtidige projekter, herunder belysning af eventuelle urenheder i den injicerede kaliumpermanganat. Der kunne evt. for leverandøren af kaliumpermanganat pålægges krav om dokumentation for produktets renhed.

#### 10.10 Oprensningseffekt

Formålet med oprensningsforsøget har været at oprense den mættede zone i kildeområdet, således at grundvandsforureningen med PCE ikke udgør nogen risiko mod indeklimaet i overliggende boliger.

Oprensningsforsøget viser, at PCE-indholdet er faldet markant både i kildeområdet og i nedstrøms retning. I kildeområdet tæt på væskespildtanken er forureningsindholdet nu under 10 µg/l. Det vurderes, at der her er sket en næsten fuldstændig oprensning både horisontalt og vertikalt.

I baggården til renseriet er der også sket en væsentlig oprensning, men der er stadig en restforurening knyttet til de mere finkornede lag.

Længere nedstrøms ved Falen ses ligeledes et markant lavere indhold af PCE, selvom dette område ligger 30-35 m fra injektionsområdet.

De niveauspecifikke vandprøver viser, at den øverste del af magasinet nu er oprenset, hvorfor restforureningen ikke udgør nogen risiko mod indeklimaet. Formålet med oprensningen er derfor opfyldt.

Såfremt der skulle ske en fuldstændig oprensning på Vesterbro i baggården til renseriet, skulle der ske en mere målrettet oprensning i siltlagene. Selvom der ikke er sket en fuldstændig oprensning i siltlagene er den mest tilgængelige del af forureningen oprenset. Restforureningen i siltlagene afgives til grundvand styret af diffusion, hvilket betyder at den årlige stofafgivelse til grundvandet er reduceret væsentligt mere end selve massefjernelsen.

#### 10.11 Vurdering af miljøeffekter

Forud for projektet blev det vurderet, om injektionen af kaliumpermanganat kunne påvirke Odense Å. Ud fra et iltforbrug på 1,1 g/kg jord, en fanebredde på 10 m og en opblandingsdybde på 2 m blev det vurderet, at faneudbredelse maksimalt ville være 70 m.

Den reelle udbredelse af det rødfarvede grundvand var ca. 40 m fra injektionsområdet, og den kraftigste rødfarvning var afgrænset til ca. 25 m fra injektionsområdet. På baggrund heraf kan størrelsesordenen af permanganatforbruget beregnes. Antages en udstrækning af kraftigt rødfarvet grundvand på 25 m, en opblandingsdybde på 2 m, en fanebredde på 12 m og en vægtfylde for jord på 1,7 tons/m<sup>3</sup> svarer det til et permanganatforbrug i størrelsesordenen 3 g/kg jord. Dette er i overensstemmelse med erfaringstal fra sandmagasiner fra andre projekter i Danmark /10/, og den i afsnit 4.1.1 omregnede værdi for kaliumpermanganat på 4-5 g KMnO<sub>4</sub>/kg jord. Meget tyder derfor på, at der har været en god kontak mellem injektionsvæske og sediment.

#### 10.12 Vurdering af anvendelsesmuligheder i Danmark

Projektet viser, at anvendelsen af KMnO<sub>4</sub> er et effektivt oprensnings supplement i den mættede zone, som i forhold til traditionel afværgepumning har virket mere omkostningseffektivt og hurtigere. Den tilgængelige del af forureningen nedbrydes meget effektivt. Bekymringer om utilsigtet spredning var store før projektet, men på dette projekt var der stor overensstemmelse mellem den forventede spredning og den faktiske. Projektet har også vist, at spredningen kan styres i permeable magasiner, når injektionen suppleres med pumpning nedstrøms.

I forhold til andre oxidationsmetoder, som f.eks. Fentons reagens, kan KMnO<sub>4</sub> eksistere og virke i sedimentet i mange måneder. På projektet var der stadig svag farvereaktion op til 10½ måneder efter injektionen. Det betyder, at



metoden også kan anvendes i sedimenter med en lavere permeabilitet, som f.eks. moræner. I disse sedimenter vil det være vanskeligt at opnå en fuldstændig oprensning i ler, men den mest tilgængelig del i sprækker og sandlinser vil kunne oxideres og sænke ligevægtskoncentrationerne i grundvandet væsentligt. Metoden kan derfor også være et godt supplement til en afgravning i moræner, hvor den typiske gravedybde begrænses af den mættede zone.

I projektet har den eneste bivirkning været et forhøjet indhold af chrom. Det anbefales derfor, at denne parameter overvåges særligt på kommende projekter for at afklare, hvor stor betydning det egentlig har.

Den overordnede konklusion for projektet er, at anvendelse af kaliumpermanganat i den mættede zone bør indgå som et seriøst afværgealternativ på linie med hyppigt anvendte metoder, som f.eks. afværgepumpning og air sparging. Det forventes derfor, at der i fremtiden kommer mange flere projekter i Danmark med anvendelse af  $\text{KMnO}_4$ , svarende til den kraftigt stigende anvendelse, som ses i USA.



# 11 Økonomi for afværgeprojektet

Tabel 9.1 viser omkostninger for projektet vedr. kemisk oxidation.

Fyns amts Andel af oprensningen udgør 400.000 kr. excl. moms for henholdsvis projektering, etablering og monitorering af afværgeforanstaltninger indtil maj 2003. Teknologipuljens tilskud udgør 130.000 kr. excl. moms, hovedsageligt til monitorering og afrapportering.

Et tilsvarende kommercielt projekt vurderes at kunne udføres i størrelsesorden 350.000 kr. excl. moms.

Tabel 9.1 Økonomi for projektet med kemisk oxidation. Alle beløb er i kr. excl. moms.

Post	Fyns Amt	Miljøstyrelsens Teknologipulje	Samlet
Rådgiverhonorar 1)	117.000	85.000	202.000
Rådgiverudlæg	11.000	5.000	16.000
Entreprenørudgifter 2)	185.000	10.000	195.000
Kaliumpermanganat	75.000	0	75.000
Analyser	22.000	30.000	52.000
<b>Sum</b>	<b>400.000</b>	<b>130.000</b>	<b>530.000</b>

Noter:

- 1) Projektering, tilsyn ved etablering, monitorering og rapportering
- 2) Injektion af 60 m<sup>3</sup> kaliumpermanganat. Inkluderer undersøgelse med Geoprobe



# Referenceliste

1. Indeklimaundersøgelse på Vesterbro 30, Odense. Lotte Bæk & Rambøll. September 1998.
2. Forureningsundersøgelse efter værditabsloven/affaldsdepotloven. Vesterbro 26, 28, 30, 32, 34, Falen 3, Odense. Fyns Amt og COWI, 1999.
3. Supplerende undersøgelse ved væskespildtank, Vesterbro 28, Odense. Fyns Amt og COWI, feb. 2000.
4. Chemical Oxidation of PCE and TCE in Contaminated Groundwater Aquifers. Eksamensprojekt udført af Niels E. Bordum på Danmarks Tekniske Universitet, Miljø & Ressourcer DTU (tidligere Institut for Miljøteknologi). Januar 2001.
5. Arbejdsbeskrivelse til entreprenør. Vesterbro 28-30, Odense. Oprensning med kaliumpermanganat. COWI, 18. februar 2002.
6. Termisk assisteret vakuume ekstraktion af PCE. Miljøprojekt nr. 823 (hovedrapport) og 824 (bilagsrapport). Teknologiprogram for jord- og grundvandsforurening. COWI, Fyns Amt og Miljøstyrelsen, 2003.
7. Vandmiljøovervågning. Grundvand 2001. Fyns Amt, maj 2001.
8. Vejledning fra Miljøstyrelsen. Oprydning på forurenede grunde, nr. 6 1998.
9. ATV møde. Kemisk oxidation som afværgeteknik. Vingstedcenteret. 4. marts 2002.
10. ATV Vintermøde, marts 2003. Erfaringer med kemisk oxidation på 5 lokaliteter forurenede med klorerede opløsningsmidler. Jarl Dall-Jepsen, COWI A/S.
11. Omfattende forureningsundersøgelse på Søborg Hovedgade 84, 2860 Søborg. Udført for Københavns Amt af COWI A/S, august 2002.
12. Resultater af forundersøgelser på Godthåbsvej 187, 2720 Vanløse. Afværgeforanstaltninger. Udført for Miljøkontrollen af COWI A/S, august 2002.
13. Notat vedr. resultater af forsøg med kaliumpermanganat. Grønnegade 39-41, Faaborg. DTU og COWI, februar 2002
14. In situ kemisk oxidation som afværgeteknologi. Principper og praktisk anvendelse. Forprojekt udført af Jirij Hønning og Jacob Skou ved M&R, DTU, august 2002.
15. In situ kemisk oxidation af PCE forurenede grundvandsmagasiner. Eksamensprojekt udført af Jirij Hønning og Jacob Skou ved M&R, DTU, februar 2003.



# Bilag 1 Moniteringsprogram

Moniteringsprogram for Væstebro 28-30. Odense													2003 Uge		
Boring	Uge 18 Mandag	Uge 19 Tirsdag	Uge 20 Tirsdag	Uge 21 Tirsdag	Uge 22 Tirsdag	Uge 23 Tirsdag	Uge 24 Tirsdag	Uge 25 Tirsdag	Uge 26 Tirsdag	Uge 27 Tirsdag	Uge 30	Uge 33	Uge 39	Uge 43	12
AV1-lille	a	b	c												
AV1-stor															
AV2	b														
OBSt	b	c													
Fl02															
Fl01															
Fl03															
B1															
F4															
F1															
F7															
F8															
	Ledningsvne, pH, temperatur, ilt, redox potentiale														
	Vandprøve for analyse af lodnede opløsningsmidler														
	Vandprøve, standard boringskontrol														
	pejling														
	Farvetjek med baller, farvestyrke noteres														
	Udlag z. stk. 50 ml, den ene skal konserveres med 1 ml salpetersyre (HNO <sub>3</sub> ) og mærkes "kationer". Den anden mærkes "bromid". Husk dato og boringnr.														
	Begge flasker opbevares i fryseren.														
	a: Farvetjek evt. dagligt i AV1 og AV2, og stop pumpning i AV1, AV2 og AV3 hvis gennembrud, dog senest fredag. Pumper skal tages op														
	b: Mulighed for revision hvis der ikke er farvegennembrud, dvs. prøvetagningen udskydes til næste uge														
	*: Der analyseres også for tungmetaller														





# Bilag 2

## Moniteringsresultater

Bilag 2.1  
Pejlinger

Dato/boring	F101		F102		F103		F1		F4		B1		Obs1		F7		F8		AV1-1111e		AV2	
	Nedstik	Kobe CVS	Nedstik	Kobe CVS	Nedstik	Kobe CVS	Nedstik	Kobe CVS	Nedstik	Kobe CVS	Nedstik	Kobe CVS	Nedstik	Kobe CVS	Nedstik	Kobe CVS	Nedstik	Kobe CVS	Nedstik	Kobe CVS	Nedstik	Kobe CVS
Filter sætning	5,87,8		5,87,8		5,27,2		6,0-10,0		6,0-10,0		6,8		1,5-10,0		5,0-11,0		4,75-19,75		6-10			
Målepunktskote	12,06		11,9		11,88		12,08		12,42		11,72		12,44		11,81		11,51		11,91			12,32
Enhed	m u.m.p.		m u.m.p.		m u.m.p.		m u.m.p.		m u.m.p.		m u.m.p.		m u.m.p.		m u.m.p.		m u.m.p.		m u.m.p.		m u.m.p.	
14-feb-02	6,01	6,05	5,81	6,07	6,16	5,92	6,40	6,02	5,84	5,88	6,52	5,86	5,95	5,56	5,95	5,82	6,09	5,82	6,09	5,82		
29-apr-02	5,87	6,20	5,64	6,24	6,19	5,95	6,26	6,16	5,77	6,01	6,47	6,26	5,55	5,94	5,97	5,94	5,97	5,94	5,97	5,94	5,97	
7-maj-02	5,76	6,30	5,56	6,32	6,15	5,93	6,22	6,22	5,71	6,01	6,35	6,09	-	-	-	5,78	6,13	-	-	-	-	
14-maj-02	5,81	6,25	5,60	6,28	6,15	5,93	6,23	6,19	5,77	6,01	6,38	6,06	-	-	5,59	5,92	5,81	6,10	-	-	-	
22-maj-02	5,89	6,23	5,62	6,26	6,15	5,93	6,23	6,19	-	-	6,40	6,04	-	-	-	5,82	6,09	5,82	6,09	6,30	6,30	
27-maj-02	5,81	6,25	5,62	6,28	6,19	5,98	6,21	6,21	5,67	-	6,35	6,09	5,85	5,53	-	5,78	6,13	5,78	6,13	6,26	6,26	
6-jun-02	5,89	6,23	5,67	6,23	5,61	6,27	-	-	-	-	6,37	6,07	-	-	-	5,81	6,10	5,81	6,10	6,28	6,28	
11-jun-02	5,88	6,18	5,67	6,23	5,66	6,22	6,23	5,85	6,29	6,19	5,76	5,96	6,44	6,00	5,98	5,89	5,67	5,84	5,86	6,05	6,34	
20-jun-02	5,94	6,12	5,67	6,23	5,72	6,16	6,32	5,76	6,35	6,07	5,84	5,88	6,52	5,92	6,06	5,75	5,75	5,94	5,97	6,41	5,91	
26-jun-02	6,09	6,09	5,79	6,11	5,82	6,06	6,41	5,67	6,41	6,01	5,92	5,80	6,61	5,89	6,14	5,67	5,84	6,02	5,89	6,49	5,89	
2-jul-02	6,09	6,01	5,82	6,08	5,89	6,09	6,44	5,64	6,45	5,97	5,95	5,77	6,64	5,80	6,19	5,62	5,96	6,06	5,85	6,53	5,79	
17-jul-02	6,02	6,04	5,8	6,10	5,81	6,07	6,37	5,71	6,42	6,00	5,92	5,80	6,60	5,84	6,16	5,65	5,93	6,02	5,89	6,51	5,81	
12-aug-02	5,75	6,21	5,54	6,26	6,33	6,09	6,16	6,26	5,40	6,32	6,28	6,16	6,28	6,16	5,72	6,09	5,41	6,10	5,71	6,20	6,19	
24-sep-02	5,68	6,38	5,48	6,42	5,46	6,08	6,10	6,32	5,93	6,19	6,22	6,22	6,22	6,22	5,74	6,07	5,42	6,09	5,65	6,26	6,19	
23-okt-02	5,52	6,54	5,74	6,16	5,68	6,20	6,31	5,77	6,33	6,09	5,81	5,91	6,49	5,95	6,08	5,73	5,72	5,79	5,99	5,92	6,38	5,94
20-mar-03	6,3	5,76	6,09	5,81	6,07	5,81	6,65	5,43	6,7	5,72	6,22	5,50	6,90	5,54	6,42	5,39	6,11	5,40	6,31	5,6	6,79	5,59

## Bilag 2.2 Farvetjek

Dato/bering	DBI	AV-Hills	AV-stor	AV2	OBST	F 101	F 102	F 103	BI	F1	F4	F7	F8
07-05-2002	mark lilla	mark lilla			mark lilla	ingen farve = klar	RØD, uklar, 30mg/l **	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen maling	ingen maling
14-05-2002	mark lilla	mark lilla			mark lilla	ingen farve = klar	ingen farve, uklar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar
22-05-2002	mark lilla	mark lilla	mark lilla	lilla	mark lilla	ingen farve = klar	ingen farve, svag uklar	ingen farve = klar	ingen maling	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen maling	ingen maling
27-05-2002	(ej abnes)	mark lilla	mark lilla	pink, ca. 8 mg/l	mark lilla	ingen farve = klar	ingen farve, svag uklar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar
04-06-2002	(ej abnes)	mark lilla	mark lilla	lilla	mark lilla	pink øverst # , klar	ingen farve, gumset	ingen farve = klar	ingen maling	ingen maling	ingen maling	ingen maling	ing en maling
11-06-2002	(ej abnes)	mark lilla	lilla =, klar	lilla	mark lilla	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar
20-06-2002	(ej abnes)	top-lys,bund=merk	top-lys,bund=merk	lilla	§ top-lys,bund=merk	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar
26-06-2002	(ej abnes)	top-lys,bund=merk	top-lys,bund=merk	top-lys,bund=merk	§ top-lys,bund=merk	ingen farve = klar	top-klar,bund=m, brun	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar
02-07-2002	(ej abnes)	top-lys,bund=merk	top-lys,bund=merk	top-lys,bund=merk	§ top-lys,bund=merk	ingen farve = klar	top-klar,bund=m, brun	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	svag lysroed = 6 mg/l	ingen farve = klar
17-07-2002	(ej abnes)	top-lys,bund=merk	top-lys,bund=merk	top-lys,bund=merk	§ top-lys,bund=merk	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar
12-08-2002	(ej abnes)	top klar,bund pink	top-lys,bund=merk	mark pink	lys pink	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar
24-09-2002	(ej abnes)	pink (ca.35 mg/l)	lys brun, pink	klar, lys pink *	klar, lys brun	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar
23-10-2002	(ej abnes)	ingen farve = klar	top-klar,bund=lys* pink	ingen farve = klar	* lys pink	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar
20-03-2003	(ej abnes)	Baller: Ingen farve. Svag farve ved forpumpning (bund bearing)	Baller: Ingen farve. Svag farve ved forpumpning (bund bearing)	ingen farve = klar	Brunt	ingen farve = klar	Klar m.sorte partikler	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar	ingen farve = klar

# ) øverste 25 cm = ca. 10 mg/l

\*) lysere top = 0,78 g/l

o ) øverste 30 cm = lilla ca. 0,4 g/l, nederst = mark lilla

§ ) øverste 20 cm = lilla, ca. 0,4 g/l, nederst = mark lilla

\*) 15-20 mg/l

\*\* Tilset KMNO<sub>4</sub> til boring under injektion

Bilag 2.3  
Feltmålinger, grundvand

Dato/boring	F102			F1			AVH			AV1-s			OBST			F7			F8			AV2																					
	Temp.	Kond.	pH	mg/l	ilt	Redox	Temp.	Kond.	pH	mg/l	ilt	Redox	Temp.	Kond.	pH	mg/l	ilt	Redox	Temp.	Kond.	pH	mg/l	ilt	Redox																			
29-apr-02	13,9	104	7,13	5,67	308	13,7	99	7,25	1,29	260	18,2	134	7,18	6,61	184	23,3	129	7,02	3,08	216	19,1	118	7,06	2,39	213	15,5	192	6,85	3,94	237	0	137	6,96	3,3	257	19,7	106	7,15	5,11	229			
6-jun-02	im	im	im	im	im	im	im	im	im	im	19,7	1072	7,21	3,13	638	im	im	im	im	im	im	19,9	962	7,22	2,18	626	im	im	im	im	im	im	im	im	im	18,5	626	7,2	2,51	642			
2-jul-02	15,6	121	7,05	2,93	331	im	im	im	im	im	17,8	760	7,42	2,96	630	17,8	387	7,45	2,26	627	19	369	7,44	3,36	584	im	im	im	im	im	im	im	im	im	im	17,8	308	7,46	1,61	604			
13-aug-02	18,0	113	6,9	2,78	194	15,5	88	7,02	0,87	152	18,0	277	7,5	1,17	597	18,5	685	7,9	3,55	593	18,5	286	7,62	1,15	548	15,5	154	6,87	2,82	148	13,5	133	6,97	2,81	171	17,0	172	7,26	1,2	584			
24-okt-02	11,9	100	6,72	2,63	293	13,9	99	6,77	0,81	301	15,9	212	7,06	1,44	556	15,0	206	7,01	2,11	561	15,5	194	6,98	1,50	535	13,1	175	6,69	3,05	337	11,5	173	6,68	2,97	334	15,5	139	6,71	1,49	538			
20-mar-03	13,2	92	6,98	5,32	166	14,1	111	6,74	1,6	81	13,2	152	7,37	3,46	95	14,5	162	7,34	2,59	308	13,2	131	6,78	4,29	130	14,2	180	6,92	2,98	229	im	im	im	im	im	im	im	im	13,5	127	6,89	1,77	93

im: ingen måling

Bilag 2.4  
Boringskontrolanalyser

Parameter	Boring	AV1	AV1	F102	F102	F102	OBS 1	OBS1	OBS 1	OBS1	F7
	Dato/enhed	29-04-02	24-10-02	29-04-02	02-07-02	24-10-02	29-04-02	02-07-02	24-10-02	20-03-03	20-03-03
pH		7,5	7,5	7,4	-	7,2	7,4	-	7,4	7,1	7,0
Ledningsev.	mS/m	133	215	104	119	99,8	119	369	198	129	175
Calcium	mg/l	130	58	170	160	150	140	44	63	140	190
Magnesium	mg/l	6,4	4,6	9,5	9,2	8,1	8,2	2,8	5,3	9,2	14
Kalium	mg/l	11	460	10	110	19	19	1100	340	97	27
Natrium	mg/l	140	110	40	36	37	92	130	130	69	140
Jern	mg/l	0,083	0,01	0,2	0,11	0,01	0,037	0,01	0,01	<0,01	0,017
Mangan	mg/l	0,23	20	<0,005	1,9	0,11	0,069	-	0,59	0,005	<0,005
Ammonium	mg/l	0,19	-	0,081	-	0,005	0,11	-	-	0,54	0,008
Nitrit	mg/l	3,4	-	<0,01	34	0,58	0,28	-	-	0,88	0,013
Nitrat	mg/l	70	53	56	-	47	62	-	56	39	120
Total- P	mg/l	1,6	0,83	1,4	0,46	0,83	1,3	-	1,2	0,94	0,95
Chlorid	mg/l	150	106	41,8	48,3	50,4	123	-	176	76	248
Fluorid	mg/l	0,058	<0,5	0,15	0,12	0,079	0,088	-	<0,5	0,091	0,22
Sulfat	mg/l	67	69	44	43	46	59	-	73	52	149
Agg. CO2	mg/l	3	<2	<2	-	4	2	-	<2	<2	8
HCO3	mg/l	425	883	505	-	461	390	-	718	607	394
Indd. rest	mg/l	836	1500	679	808	630	755	3240	1270	845	1170
Iltindhold	mg/l	5,2	2,6	7,5	-	5	3,9	-	6,2	4,5	4,1
NVOC	mg/l	7,4	18	4,1	-	5,4	12	-	9,8	4,3	5

Note:

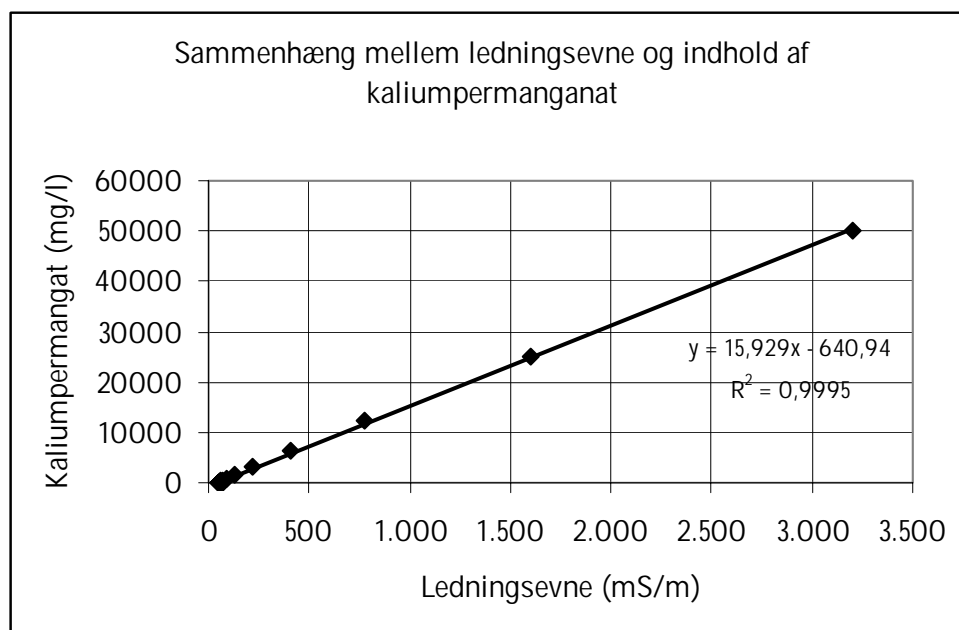
- Ikke analyseret

Bilag 2.5  
Bromidanalyser

Prøve	Bemærkning	Dato	Bromid (µg/l)
AV1-l		02-07-2002	1200
AV1-l		13-08-2002	500
AV1-l		23-10-2002	270
AV1-l uge 27	uge 27	02-07-2002	1000
AV1-s		23-10-2002	230
AV1-s		02-07-2002	700
AV1-s		13-08-2002	370
AV1-s	uge 27	02-07-2002	1500
AV1	uge 20 Br	14-05-2002	450
F1		11-06-2002	40
F1	Br	12-08-2002	90
F1	Br	02-07-2002	60
F1		02-07-2002	260
F101	uge 27 Br	02-07-2002	150
F101	Br	12-08-2002	90
F101		02-07-2002	190
F102	uge 24 Br	11-06-2002	50
F102	uge 27 Br	02-07-2002	ikke påvist
F102	Cl	29-04-2002	ikke påvist
F102		02-07-2002	80
F4	Br	12-08-2002	ikke påvist
F4		02-07-2002	ikke påvist
F4 uge 24	uge 24 Br	11-06-2002	60
F4 uge 27	uge 27 Br	02-07-2002	80
F7	Br	12-08-2002	90
F7		02-07-2002	110
F7	uge 27 Br	02-07-2002	100
OBS1	Cl	29-04-2002	120
OBS1	Br	14-05-2002	800
OBS1		02-07-2002	2000
OBS1	uge 27	02-07-2002	2500
OBS1		13-08-2002	270
OBS1		23-10-2002	170

Udført af Danmarks Tekniske Universitet, Miljø & Ressourcer

Bilag 2.6  
Ledningsgevnemålinger i fortyndingsrække



Sammenhæng mellem ledningsevne og koncentration af kaliumpermanganat i fortyndingsrække.

Bilag 2.7  
 Resultater af Geoprobe målinger

Resultater for niveauspecifikke vandprøver sammenholdt med ellog-sonderinger

Boring	Filter-nummer	Vandprøvetagning (m u.t.)	Farve	Ledningsevne, ellog <sup>1)</sup> (mS/m)	Ledningsevne, vand (mS/m)	Bromid (µg/l)	PCE (µg/l)
GP1	4	6,3-6,8	Mørk brun	40-70	145	110	3
	3	7,0-7,5	Brun	50-70	179	490	4
	2	7,7-8,2	Lys brun	40-50	148	120	2
	1	8,5-9,0	Lys brun	30-80	156	390	1
GP2	5	6,7-7,2	Rød- brun	80-240	274	570	43
	4	7,2-7,7	Brun	40-70	175	730	1200
	3	7,8-8,3	Pink	45	171	440	1200
	2	8,4-8,9	Lys brun	45	138	110	55
	1	9,3-9,8	Brun (rust)	50-90	218	370	19
GP3	4	6,2-6,7	Brun	20-30	159	230	30
	3	7,1-7,6	Brun	20-70	229	520	28
	2	8-8,5	Lys brun	90-100	326	1520	100
	1	9,6-10,1	Lys brun	30-50	139	190	12

Noter

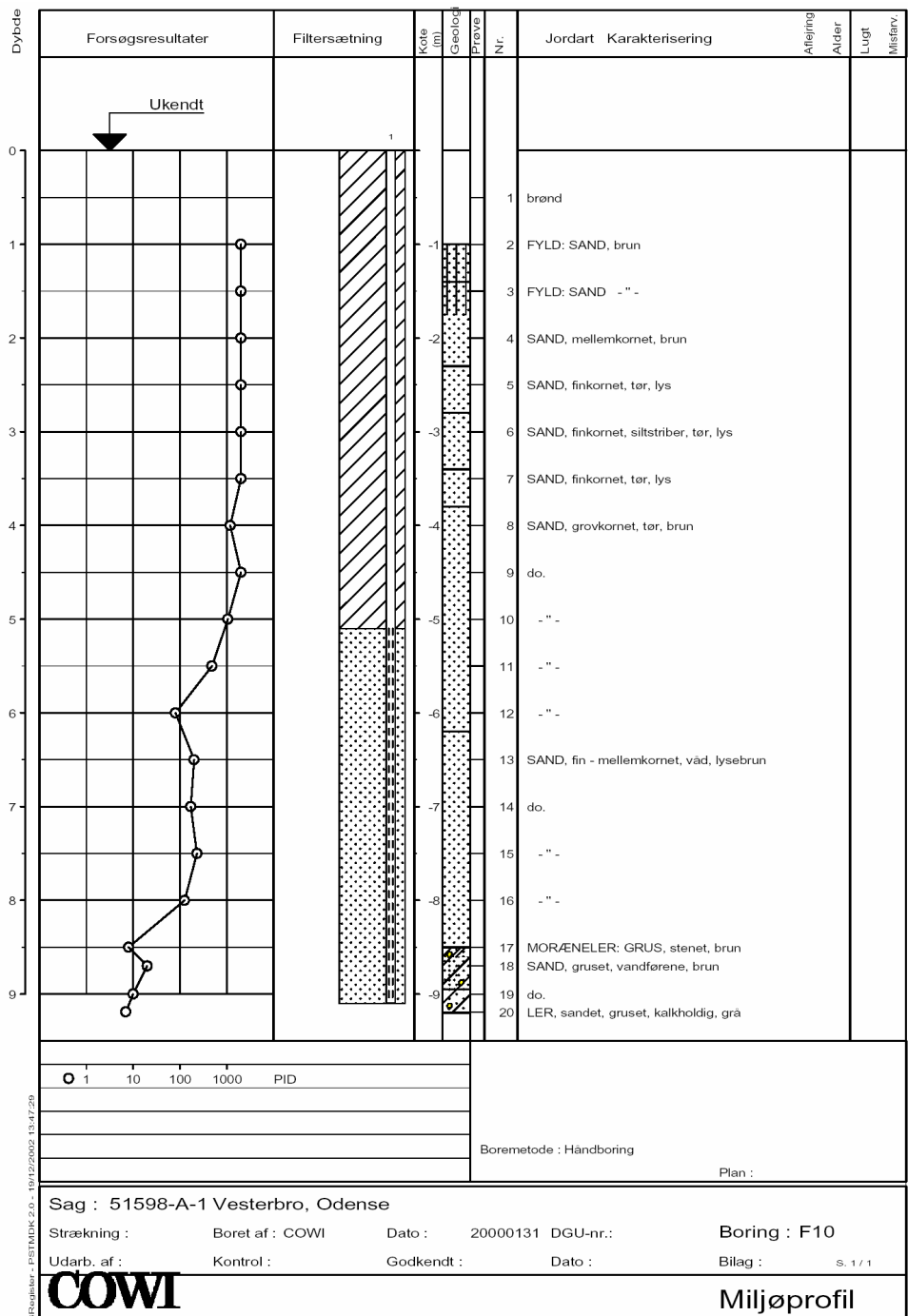
Ledningsevne målt i jorden ved ledningsevnelogs med Wenner Probe

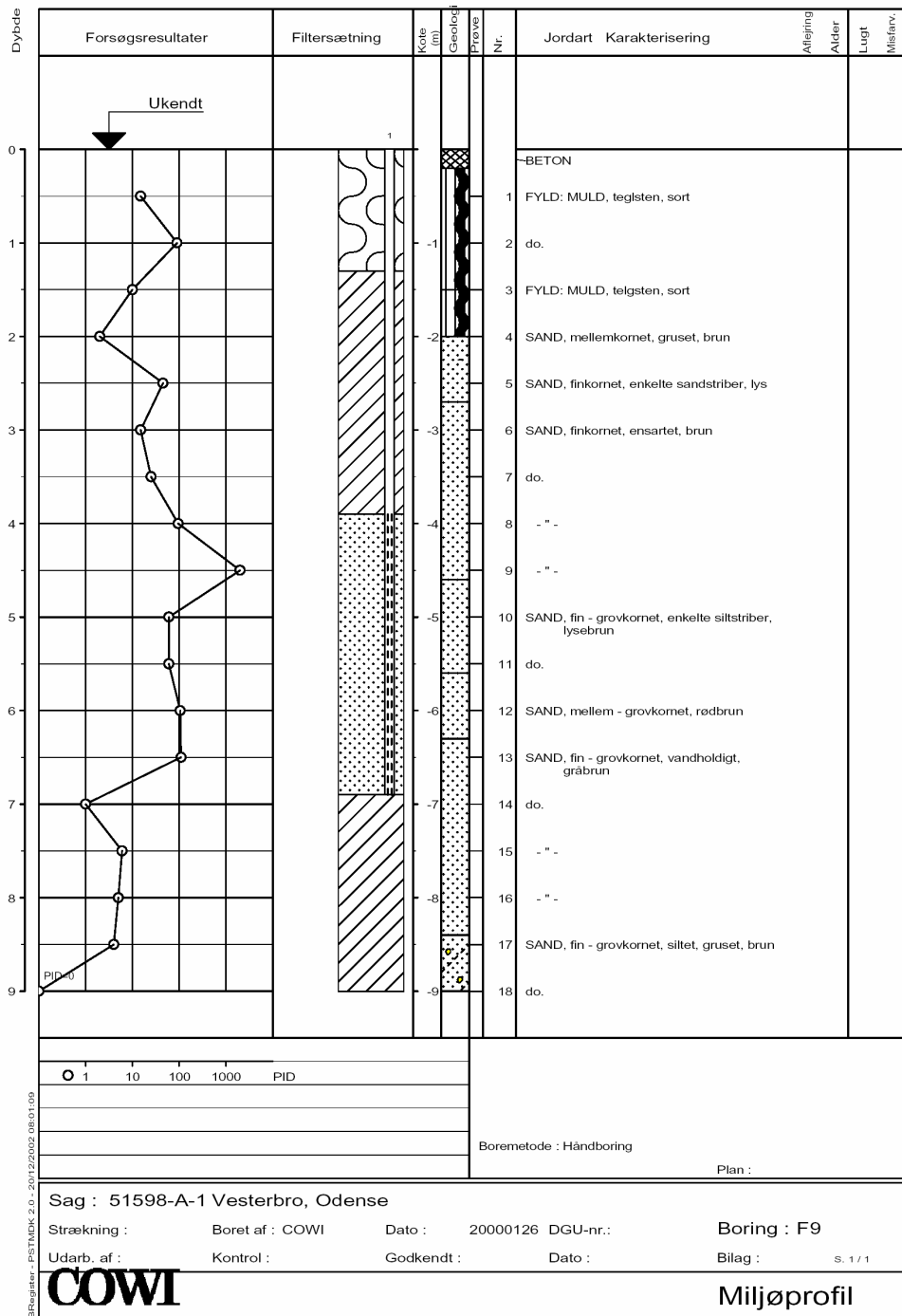
1)

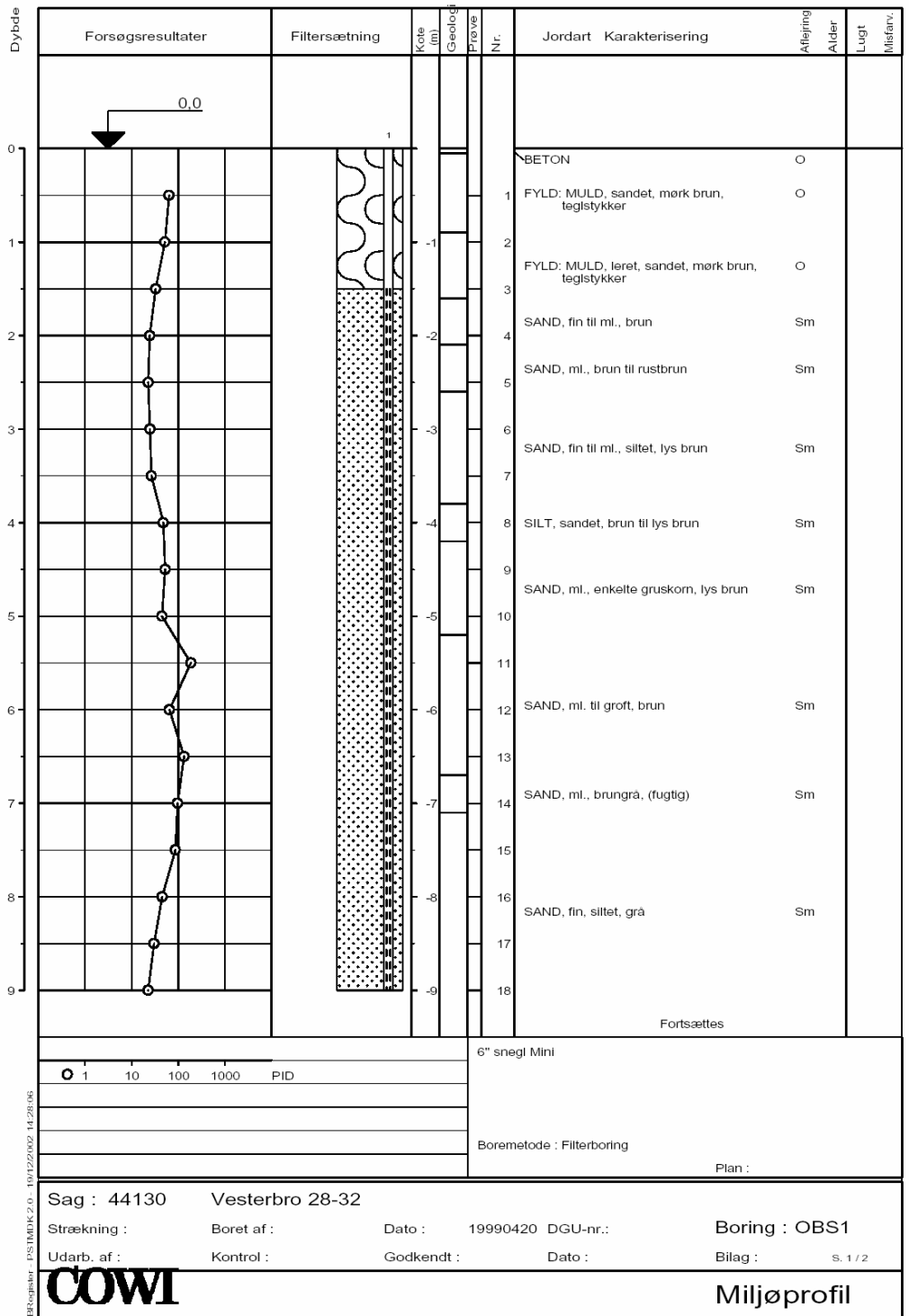


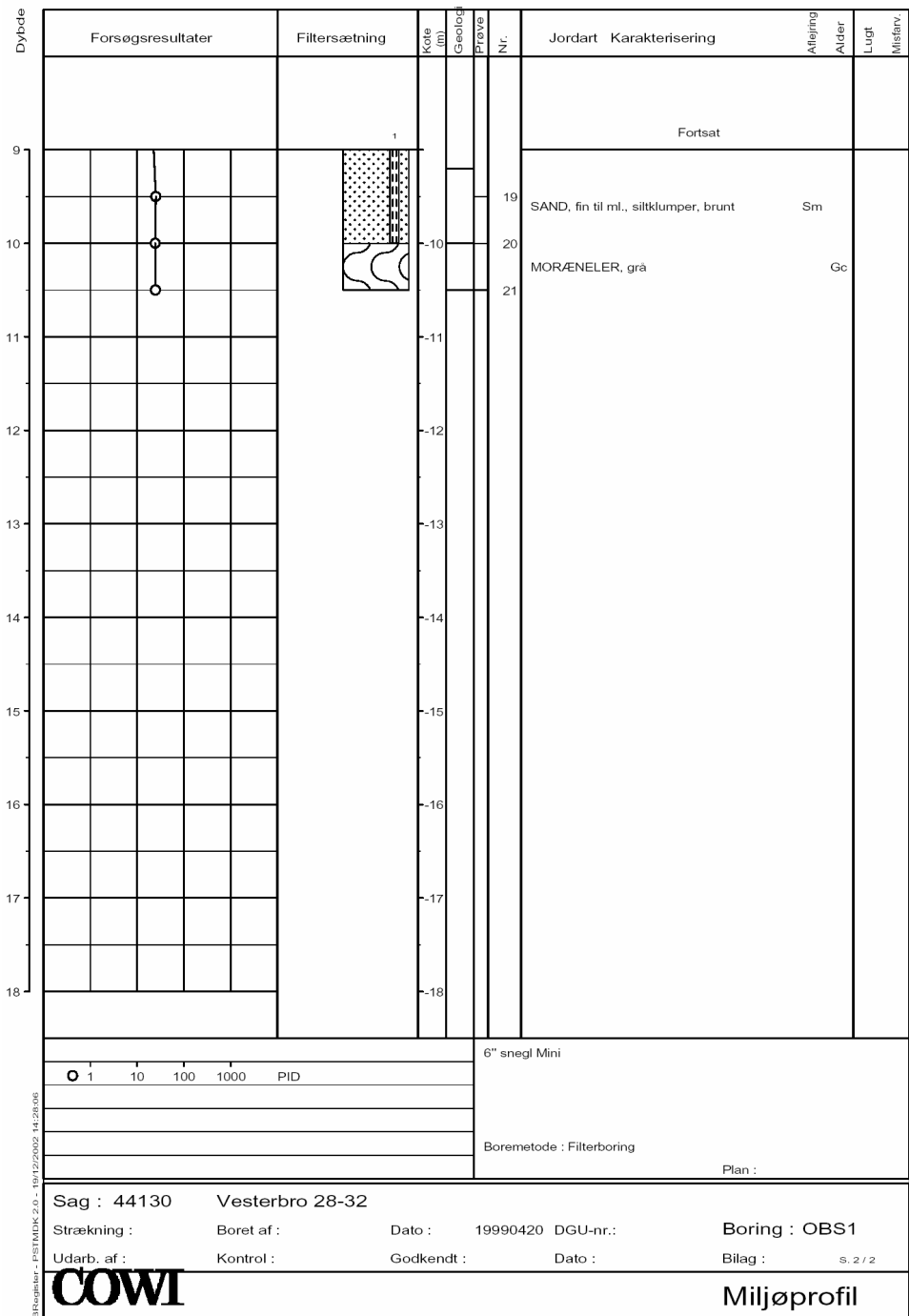


# Bilag 3 Boreprofiler

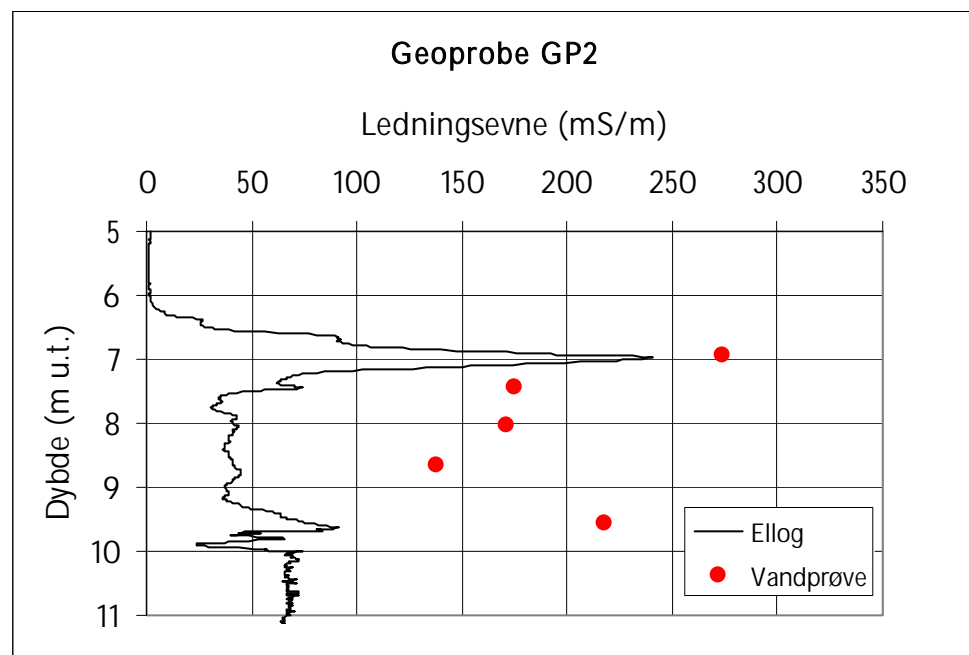
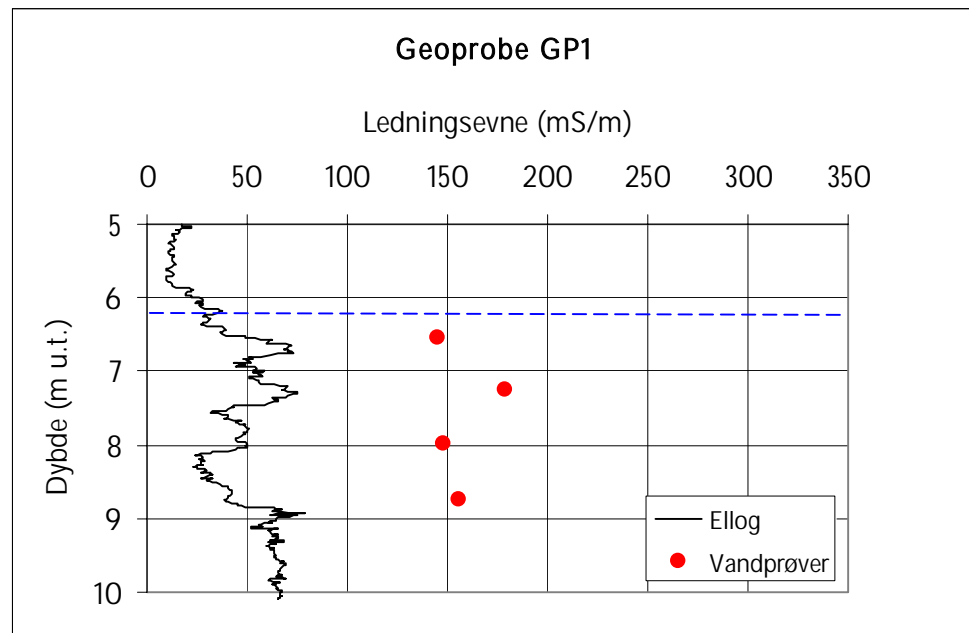


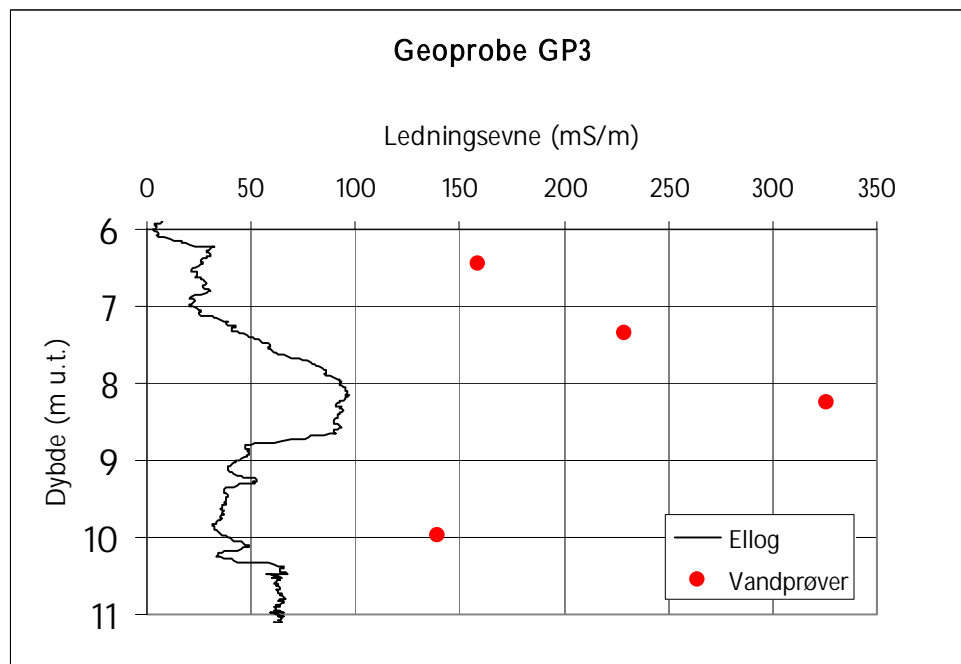




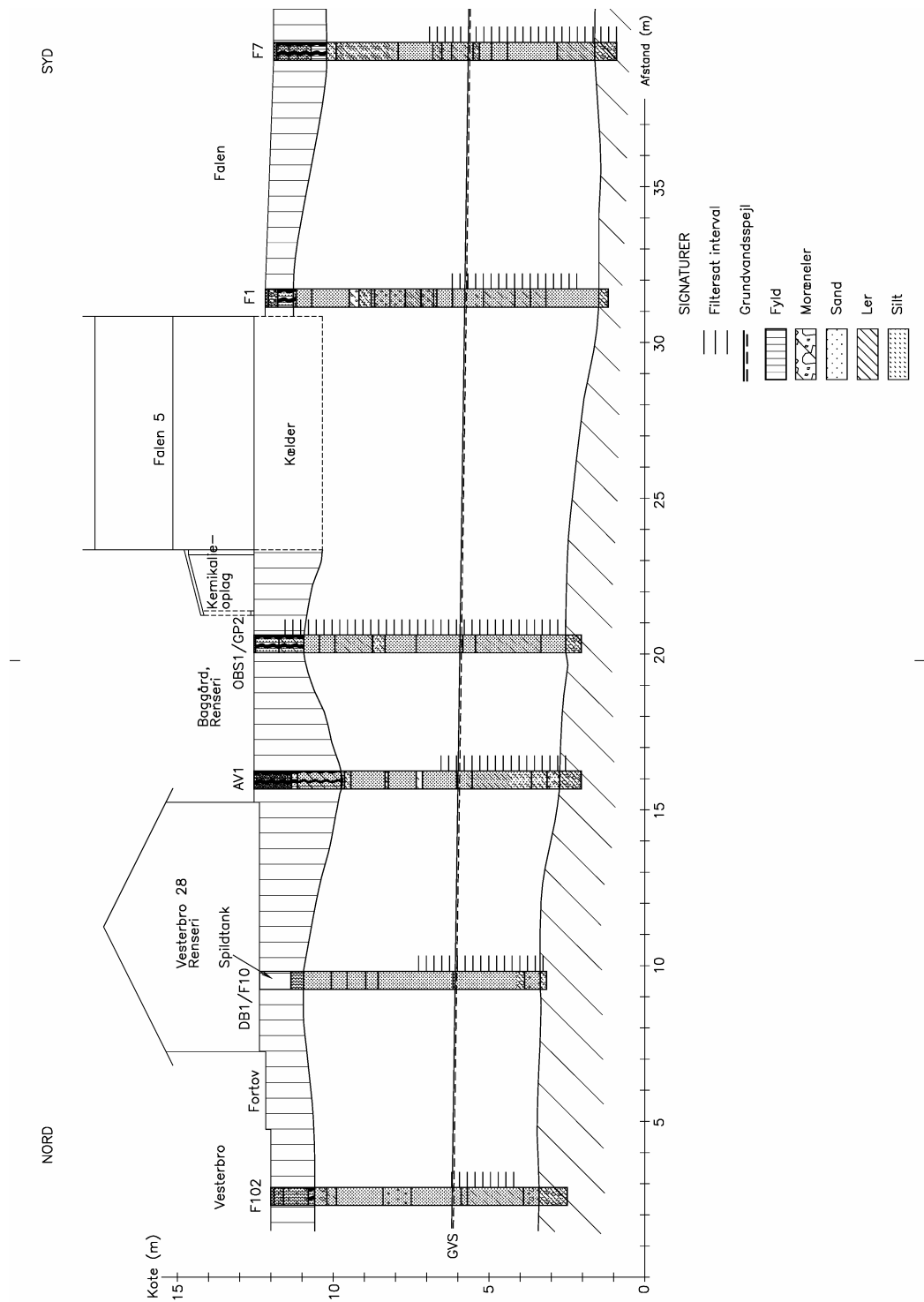


# Bilag 4 Ellogsonderinger

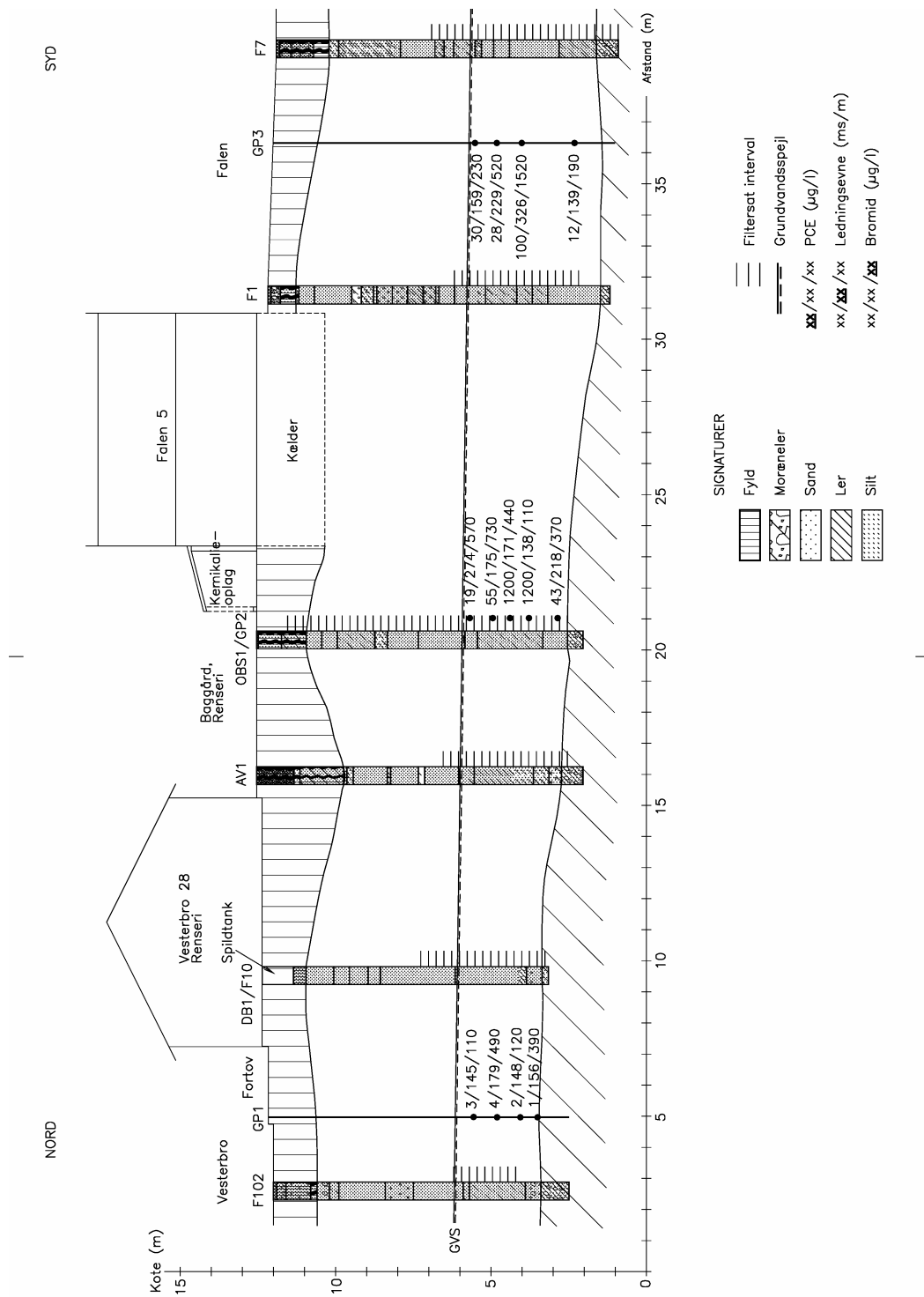




# Bilag 5 Geologiske tværsnit



Geologisk tværsnit (nord-syd). Der er ikke fundet rene siltlag men nogle sandaflejringerne er meget siltede. Dette er vist ved en kombination af sandsignatur og skrå stiplede linjer. Dette ses eksempelvis i OBS1 i den mættede zone.



Geologisk tværsnit med resultater fra niveauspecifikke vandprøver (ledningsevne, bromid og PCE). Der er ikke fundet rene siltlag men nogle af sandaflejringerne er meget siltede. Dette er vist ved en kombination af sandsignatur og skrå stiplede linjer. Dette ses eksempelvis i OBS1 i den mættede zone.