

Miljøprojekt Nr. 833 2003
Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening.

Orensning af klorerede opløsningsmidler ved stimuleret reduktiv deklorering

Jægersborg Allé, Gentofte

Christian Mossing
Hedeselskabet Miljø og Energi A/S

Poul L. Bjerg
Danmarks Tekniske Universitet, Miljø & Ressourcer

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
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 INDLEDNING	15
1.1 BAGGRUND FOR OPRENSNINGEN	15
1.2 FORMÅL OG STRATEGI	15
2 STIMULERET REDUKTIV DEKLORERING SOM AFVÆRGETEKNOLOGI	17
2.1 MIKROBIOLOGISKE PROCESSER	17
2.2 TILSÆTNING AF KULSTOFKILDE – E-DONOR	18
2.3 TILSÆTNING AF MIKROORGANISMER	19
2.4 FELTANVENDELSER, HERUNDER INJEKTIONSMETODER	19
3 JÆGERSBORG ALLÉ – PILOTFORSØG MED STIMULERET REDUKTIV DEKLORERING	21
3.1 UNDERSØGELSER	21
3.1.1 <i>Borearbejde</i>	22
3.1.2 <i>Pumpetest</i>	23
3.1.3 <i>Prøvetagning</i>	23
3.1.4 <i>Design</i>	23
3.1.5 <i>Geologi</i>	24
3.1.6 <i>Hydrogeologi</i>	25
3.1.7 <i>Injektion af substrat</i>	28
3.1.8 <i>Monitering</i>	33
3.2 RESULTATER	35
3.2.1 <i>Substratspredning og redoxforhold</i>	35
3.2.2 <i>Klorerede opløsningsmidler</i>	48
3.3 ÆNDRINGER I DE HYDRAULISKE FORHOLD	52
3.4 OVERORDNET ØKONOMISK VURDERING AF OPRENSNING VED HRC53	
4 DISKUSSION	57
4.1 SUBSTRATFORDELING	57
4.2 REDOX FORHOLD, MIKROBIOLOGI OG ANAEROB DEKLORERING	58
4.3 MONITERING	61
5 KONKLUSIONER	63
6 REFERENCER	65

Bilag (findes i separat bilagsrapport)

- Bilag A: Boreprofiler og sigtekurver
- Bilag B: Resultat af trinvis pumpe-test samt flowlog (forundersøgelse)
- Bilag C: Pejleresultater og grundvandspotentialekort
- Bilag D: Produktblade på HRC og HRC primer
- Bilag E: Regensis' forslag til substratmængder
- Bilag F: Beregning af substratmængder
- Bilag G: Modellsimulering af stofspredning
- Bilag H: Fotos fra injektionen
- Bilag I: Beskrivelse af injektionsmetode samt erfaringer med injektionen
- Bilag J: Indledende målinger af ilt og nitrat
- Bilag K: Analyseresultater
- Bilag L: Konturplot
- Bilag M: Regensis' kommentarer til rapporten, samt økonomiske vurdering af HRC

Forord

Klorerede opløsningsmidler kan i dag oprenses ved hjælp af et bredt spektrum af afværgeteknikker – fra teknologitunge teknikker som dampoprensning til de mindre intensive biologiske teknikker. Den mest effektive biologiske omsætning af de klorerede opløsningsmidler er reduktiv deklorering, hvor de klorerede opløsningsmidler omsættes – ikke som substrat – men som eletronacceptor (oxidationsmiddel).

Udfordringen ved anvendelse af reduktiv deklorering som afværgeteknologi er derfor at skabe de særlige forhold, der betinger en fuldstændig mineralisering. I de seneste år er der sket en hurtig udvikling på området indenfor stimuleret reduktiv deklorering. Der er efterhånden opnået en del udenlandske erfaringer med tilsætning af såvel substrat som mikroorganismer til stimulering af reduktiv deklorering, mens de danske erfaringer er begrænsede på området.

I forureningsfanen nedstrøms lokaliteten Jægersborg Allé 24, Gentofte har Hedeselskabet Miljø og Energi as gennemført et pilotforsøg med stimuleret reduktiv deklorering, ved tilsætning af substratet HRC™. Pilotforsøget er gennemført for Københavns Amt og Miljøstyrelsen, som et led i Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening.

Midlerne fra Miljøstyrelsen er primært blevet anvendt til en forundersøgelse af testområdet, samt en mere omfattende monitoring af processerne før og efter tilsætning af HRC. Det tilsatte substrat (HRC og HRC Primer) er doneret til projektet af den amerikanske fabrikant: Regenesi.

Arbejdet er udført af Hedeselskabet Miljø og Energi as for Københavns Amt og Miljøstyrelsen. Styregruppen for projektet bestod af Peder Johansen fra Københavns Amt, Inger Asp Fuglsang fra Miljøstyrelsen, Poul L. Bjerg fra Miljø & Ressourcer DTU (faglig sekretær) samt Christian Mossing fra Hedeselskabet Miljø og Energi as.

Det amerikanske firma Regenesi har bistået med beregning af substratbehov og tolkning af resultater.

Borearbejdet er udført af GEO. Injektionen af HRC/Primer blev foretaget af Ejlskov Consult ApS. i samarbejde med Per Aarsleff A/S. De kemiske analyser er udført af Eurofins.

Sammenfatning og konklusioner

Nærværende rapport omhandler resultatet af et pilotforsøg med stimuleret reduktiv deklorering af en forurening med klorerede opløsningsmidler. Forureningen stammer fra et tidligere renseri beliggende på Jægersborg Allé 24, Gentofte. Omkring 1983 blev renseriet nedlagt. I samme periode blev et nyt renseri på den nærliggende adresse; Trunnevangen 2, åbnet. Efterfølgende er der konstateret forurening såvel ved det tidligere, som det nuværende renseri. Forureningen har på begge lokaliteter spredt sig til et sekundært grundvandsmagasin. Den primære bestanddel af den opløste del af forureningen er PCE og de to forureningsfaner vurderes at overlappe hinanden. Den kraftigste forurening hidrører fra det tidligere renseri beliggende på Jægersborg Allé 24, hvor fanen har en udbredelse på minimum 200 meter i længden og 50 meter i bredden. Kildeområdet er ved at blive rensat op ved airsparging og vakuumventilation.

Testfeltet, hvor pilotforsøget er gennemført, er beliggende ca. 100 meter nedstrøms det tidligere renseri på Jægersborg Allé 24, og omfatter en del af forureningsfanen i det sekundære grundvandsmagasin.

Geologi og hydrogeologi

I testfeltet træffes der generelt 1-4 meter fyld og eller moræneler under befæstelsen. Laget underlejres af smeltevandssand til ca. 17 meter under terræn, hvor et regionalt lag af moræneler træffes. Det sekundære grundvandsmagasin knytter sig til aflejringen af smeltevandssand. Magasinforholdene i testfeltet skifter fra semiartesiske til artesiske. Grundvandets strømningshastighed er ca. 190 m/år.

Forurening og redoxforhold

Forureningen består primært af PCE og i mindre grad TCE. Der er ikke konstateret betydende indhold af nedbrydningsprodukter som eksempelvis cis-DCE. De højeste koncentrationer er set øverst i magasinet (ca. 500 µg/l), mens der er lavere koncentrationer i den nedre del af magasinet (ca. 50 µg/l). De naturlige redoxforhold er svagt aerobe i toppen af magasinet og anoxiske i den mellemste- og nedre del af magasinet.

Injektion af substrat

Der blev injiceret ca. 1.800 kg HRC og HRC Primer omkring 1. maj 2001. Den primære bestanddel i substraterne er laktat (mælkesyre) og begge substrat typer er doneret af det amerikanske firma Regenesi. Substratet blev injiceret i 9 punkter fordelt på to rækker på tværs af grundvandsstrømningsretningen. Injektionen blev foretaget ved hjælp af en Geoprobe-borerig, tilkoblet en kraftig stempelpumpe, blandekar og kontrolenhed. Injektionen blev foretaget med en "open tip", hvor substratet skydes ud gennem en røråbning i bunden af borestængerne, mens disse trækkes retur.

Monitering

Forud og efter injektionen er grundvandsforholdene mht. substrat, geokemi og forureningskemi, blevet undersøgt. Moniteringsprogrammet har omfattet samtlige 10 filtersatte borerig (hver installeret med filtre i tre niveauer). Dele

af monitoringen har omfattet enkelte monitoringsrunder med prøvetagning af samtlige filtre, mens andre dele har omfattet tidsserier i udvalgte filtre.

Resultater

Den vertikale fordeling af substratet er meget ujævn, og stort set hele substratmængden er at finde i den nedre del af grundvandsmagasinet. Den efterfølgende fokus har derfor været på grundvandskemien i den nedre del af magasinet. Effekten af det tilsatte substrat på redoxforholdene har været ganske tydelig, idet der er set et hurtigt forbrug af nitrat og sulfat samt dannelse af jern(II) og senere metan i grundvandet. I enkelte områder af den nedre del af magasinet har der tilsyneladende i en længere periode været optimale forhold for reduktiv deklorering. Resultaterne viser imidlertid, at der ikke sker den forventede fjernelse af PCE og dannelse af klorerede nedbrydningsprodukter i disse områder. Dette skyldes sandsynligvis en kombination af manglende tilstedeværelse eller lav aktivitet af de rette mikroorganismer og længden af perioden, hvor de optimale redoxforhold har været tilstede.

Økonomi

Ved stimuleret reduktiv deklorering ændres grundvandskemien, fra de eksisterende forhold til forhold, der er optimale for processerne. Afhængig af udgangspunktet kan der være tale om markante ændringer, eksempelvis fra oxiderede redoxforhold til stærkt reducerede redoxforhold. Det afgørende for substratbehovet er ikke forureningsgraden, men mængden af konkurrerende elektronacceptorer, der skal fjernes før de klorerede opløsningsmidler kan nedbrydes. Typisk anvendes langt under 10% af substratet til den egentlige omsætning af de klorerede opløsningsmidler.

Det afgørende for de økonomiske forhold er derfor substratbehovet. Det behandlede volumen er også af betydning, da der kan opnås betragtelige besparelser ved behandling af større volumener. Den beregnede pris for behandling af en kubikmeter grundvand på den undersøgte lokalitet er ca. 150 kr. Prisen bør opfattes som en anlægskostning, dvs. prisen for at etablere et netværk af boringer samt etablering af de rette redoxforhold i grundvandsmagasinet. Driftsprisen for at opretholde de rette redoxforhold vil være væsentlig mindre.

Konklusion

Pilotforsøget har givet et detaljeret kendskab til de hydrauliske, grundvandskemiske og forureningsmæssige forhold i testfeltet. Det er lykkedes at etablere et testfelt, hvor effekten af tilsætning af HRC og HRC primer har kunnet undersøges.

De vigtigste konklusioner er følgende:

- Det er ikke lykkedes at få fordelt substratet jævnt over dybden af grundvandsmagasinet. Substratet findes primært i bunden af magasinet. Den ujævne fordeling tilskrives primært injektionsmetoden i forhold til geologien.
- I områder med substrat, er der observeret stærkt reducerede redoxforhold. I flere områder er redoxforholdene tilsyneladende ideelle for reduktiv deklorering.
- Der er ikke observeret tegn på stimuleret reduktiv deklorering, idet der ikke er set fald i PCE koncentrationen og stigning i nedbrydningsprodukter heraf (særligt cis-DCE).

- Der kan være forskellige forklaringer på den udeblevne reductive deklorering, men det vurderes mest sandsynligt at årsagen skyldes manglende tilstedeværelse/eller aktivitet af de rette typer mikroorganismer.

Perspektivering

Pilotforsøget har vist, at det er muligt at skabe reducerede redoxforhold i grundvandet ved tilsætning af et substrat. Dette vurderes at kunne gennemføres med en lang række substrat typer. At initiere reaktiv deklorering er derimod vanskeligere og kræver tilstedeværelse af de rette mikroorganismer og de rette redoxforhold over et længere stykke tid. Potentialet for stimuleret reaktiv deklorering, som afværgeteknik overfor klorerede opløsningsmidler, vurderes dog at være betydeligt. Dels er der tale om en decideret in-situ teknik med et minimum af energiforbrug, dels er der tale om at stimulere processer, der allerede forgår naturligt i grundvandssystemer.

Kommentarer

Regenesis, der har doneret HRC, har sammenfattet generelle kommentarer til rapporten. Disse kommentarer er vedlagt i bilag M sammen med nogle generelle økonomiske vurderinger af oprensning baseret på HRC sammenlignet med andre afværgeteknikker.

Summary and conclusions

This report presents results of stimulated reductive dechlorination of a contamination with chlorinated solvents. The contamination originates from a former dry cleaning facility situated on Jægersborg Allé 24, Gentofte. The dry cleaning facility was terminated around 1983. During this period a new dry cleaning facility was opened on the nearby address; Trunnevangen 2. On both locations contamination has been subsequently detected. The contamination has spread to a regional secondary aquifer on both locations. The primary constituent of the dissolved part of the contamination is PCE, and the two plumes are expected to comingle. The most significant contamination originates from the former dry cleaning facility on Jægersborg Allé 24. The plume length is more than 200 meters, and the plume width is 50 meters. The source area is treated by airsparging and vacuum venting.

The test field, where the pilot test has been carried out, is situated app. 100 meter downgradient of the former dry cleaning facility, and includes a part of the plume in the secondary aquifer.

Geology and hydrogeology

In the test field, a layer of 1-4 meters of fillings or moraine till is detected below the ground surface. Underlying this layer, sand is found until 17 meters below grade. At this depth, a layer of moraine till is found. The aquifer is connected with the layer of sand. Aquifer conditions change from semi-confined to confined in the test field. Groundwater velocity is app. 190 m/year.

Contamination and redox conditions

The contamination primarily consists of PCE and to a lesser extent of TCE. The highest concentrations are seen in the upper aquifer (app. 500 µg/l), while lower concentrations are found in the lower aquifer (app. 50 µg/l). No significant levels of daughter products like cis-DCE are detected. The natural redox conditions are aerobic in the upper aquifer and weakly anaerobic in the middle- and lower aquifer.

Substrate injection

App. 1,800 kg of HRC and HRC Primer were injected around May 1, 2001. The primary constituent of the substrates is lactate (lactic acid), and both types of substrate were donated by the American company Regenesis. The substrate was injected through nine delivery points in two rows perpendicular to the ground water flow direction. The injection was performed using a Geoprobe rig, connected to a strong piston-pump, mixing vessel and control unit. Injection was performed using an "open tip", where substrate is delivered through an open hole at the end of the drilling rods, while these were withdrawn.

Monitoring

Prior to and after the injection, ground water conditions with respect to substrate, geochemistry and contamination were monitored. The monitoring programme included all 10 wells (each installed with screens in three depth intervals). Part of the monitoring included monitoring events with

groundwater sampling of all screens, while other parts of the monitoring included groundwater sampling of selected screens in time series.

Results

The vertical distribution of substrate is uneven, and the main part of substrate is found in the lower part of the aquifer. Thus, subsequent attention has been on the groundwater chemistry in the lower part of the aquifer. The effect of addition of substrate on the redox conditions has been quite evident, as a rapid use of nitrate and sulfate is seen in the groundwater as well as production of iron(II) and later methane. Apparently ideal conditions for reductive dechlorination has been established in some parts of the lower aquifer, for a longer period of time. However, results show that the expected removal of PCE and production of chlorinated daughter products is not achieved. Absence or low activity of the appropriate microorganisms and length of the period where ideal redox conditions were present, may be the reason.

Economy

By stimulated reductive dechlorination, groundwater chemistry is altered from existing conditions, to conditions ideal for the processes to appear. The required change can be quite significant, depending on the initial conditions, e.g. from oxidised redox conditions to strongly reduced redox conditions. Thus, the amount of competing electron acceptors, which has to be removed, is crucial for the amount of substrate needed – not the degree of contamination. Less than 10% of the substrate is typically used for the actual metabolism of the chlorinated compounds.

The amount of substrate needed is crucial to the economic calculations. The aquifer volume that has to be treated is also of importance to the economy, as large savings can be made by treatment of large volumes. The calculated price of treatment of one cubic meter of groundwater is app. DKK 150. The price should be seen as initial construction costs, i.e. the price for establishment of a grid of wells and the development of ideal redox conditions in the aquifer. Operating costs for sustaining the ideal redox conditions will be much less.

Conclusion

The pilot test has provided detailed knowledge about the hydraulic conditions, groundwater chemistry and contamination in the test field. Establishment of a test field, where the effect of addition of HRC and HRC Primer can be investigated, has been successful.

Conclusions of greatest significance are:

- Unsuccessful vertical distribution of substrate. The uneven distribution is primarily due to the injection method in relation to the geology.
- In areas with substrate, strongly reduced redox conditions are seen. In several areas redox conditions are presumably ideal for reductive dechlorination.
- No sign of reductive dechlorination has been observed, as no decline in PCE concentration or formation of daughter products (e.g. cis-DCE) is seen.
- There can be several explanations why reductive dechlorination did not take place, but most likely the cause is the lack of activity or the appropriate types of indigenous microorganisms.

Perspectives

The pilot test shows that it is possible to create reduced redox conditions in the groundwater by the addition of substrate. A wide variety of substrates are expected to be able to do this. Initiating reductive dechlorination requires the presence of the appropriate microorganisms and the appropriate redox conditions over a longer period of time. The potential for stimulated reductive dechlorination, as a remedial technique, is assessed to be substantial. It is an in-situ technique with a minimum energy requirement, and the technology takes advantage of processes, that are naturally occurring in groundwater.

Comments

Regenesis, that donated the HRC, has summarised general comments to the report. These comments are reproduced in appendix M, along with some general economic estimates of remediation based on HRC in comparison to other remediation techniques.

1 Indledning

1.1 Baggrund for oprensningen

Københavns Amt anmodede Hedeselskabet Miljø & Energi as (herefter HME), om at udarbejde en afværgestrategi overfor en forureningsfane i det sekundære grundvandsmagasin bestående af klorerede opløsningsmidler. Forureningen hidrører fra et tidligere renseri, beliggende på Jægersborg Allé 24 samt et nuværende renseri, beliggende på Trunnevangen 2 i Gentofte. Forureningen i kildeområdet oprensnes p.t. ved airsparging/vakuumentilation, således at udvaskningen af PCE fra kildeområdet reduceres/stoppes.

I forbindelse med evaluering af lokaliteten var der nogle usikkerheder i forhold til, hvor effektivt reduktiv deklorering ville kunne stimuleres på lokaliteten. Den primære usikkerhed bestod i, at der ikke var konstateret en igangværende naturlig reduktiv deklorering af de klorerede opløsningsmidler i det sekundære grundvand på lokaliteten. Desuden var der ikke de rette anaerobe-/reducerede forhold, der favoriserer reduktiv deklorering. I forbindelse med skitseprojekteringen af afværgeforanstaltningerne (Københavns Amt, 1999b), var det foreslået at anvende stoffet HRC™ (Hydrogen Release Compound, et varemærke ejet af Regenesys, USA) til at stimulere en reduktiv deklorering af de klorerede opløsningsmidler i forureningsfanen. Pga. de ovennævnte usikkerheder blev det valgt at gennemføre et pilotforsøg med tilsætning af HRC og afvente resultatet af dette forud for en evt. fuldskala oprensning baseret på HRC.

På grund af vanskelige adgangsforskeligheder var det forholdsvis begrænset, hvor pilotforsøget kunne udføres. Det blev valgt at anlægge testfeltet på en parkeringsplads bag Jægersborg Allé nr. 19, da der her var mulighed for etablering af et injektionsfelt samt monitoringsboringer.

På denne baggrund blev det besluttet at søge om supplerende midler til det planlagte pilotforsøg med aktiviteter finansieret fra Miljøstyrelsens Teknologjudviklingsprogram for jord- og grundvandsforurening.

1.2 Formål og strategi

Formålet med aktiviteterne i projektet var at:

- Belyse oprensningseffekten af HRC til stimulering af reduktiv deklorering.
- Belyse spredning og skæbne af de tilsatte produkter (HRC og Primer) i den mættede zone.
- Belyse effekten af stimuleret reduktiv deklorering på redoxforholdene i den mættede zone, gennem måling af udvalgte redoxparametre i et testfelt (nærfelt + fjernfelt) omkring injektionen af HRC.
- Belyse spredning og skæbne af de klorerede opløsningsmidler og deres nedbrydningsprodukter i den mættede zone ved at analysere for stofferne i en række boringer nedstrøms injektionsfeltet (nærfelt + fjernfelt)

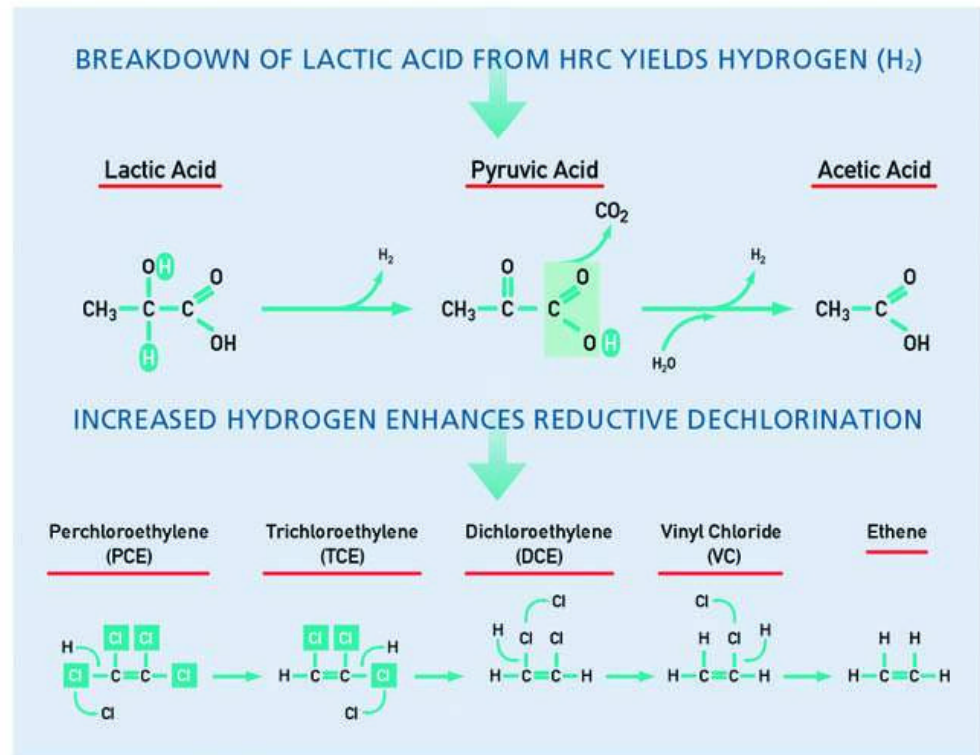
- Belyse ændringer, som følge af injektionen af HRC, i strømnings- og nedslivningsforhold herunder tilklokningsfænomener samt af grundvandskvaliteten generelt.
- Udarbejde en overordnet økonomisk vurdering af oprensning baseret på HRC.

Det overordnede formål med projektet er at lave en *kvalitativ* vurdering af HRC's evne til at initiere reduktiv deklorering. Populært sagt skal det vurderes, om der er en effekt af tilsætningen af HRC til grundvandssystemet. For at kunne lave en detaljeret *kvantitativ* vurdering kræves et andet og mere omfattende setup, med anvendelse af flere filtre, flere analyser, brug af tracer mv.

2 Stimuleret reduktiv deklorering som afværgeteknologi

2.1 Mikrobiologiske processer

Højere klorerede alifater som PCE og TCE er ikke nedbrydelige under aerobe* forhold, i modsætning til benzin og olie. Den væsentligste fjernelsesmekanisme i et grundvandsmagasin er anaerob mikrobiel nedbrydning (Bradley, 2000). Processen kaldes reduktiv deklorering og består i, at moderstoffet fx PCE omdannes til TCE, under ombytning af et kloratom med et brintatom. I næste trin omdannes TCE til en af de tre DCE isomerer (fortrinsvis *cis*-DCE) på samme måde, så man får nedbrydningsvejene som skitseret på figur 2.1 nederst. I processen fungerer de klorerede alifater formentlig som elektronacceptorer, så der kræves tilstedeværelse af en elektrondonor i systemet (Holliger & Schumacher, 1993; Holliger et al.,



1999).

Figur 2.1: Oversigt over kemiske reaktioner i forbindelse med HRC og anaerob deklorering (Regenesis, 2001).

* undtagen under helt specielle forhold (co-metabolisk aerob omsætning, hvor bl.a. TCE kan nedbrydes under af anvendelse af metan, propan, toluen og phenol)

Anaerob deklorering er en relativ velundersøgt proces som er karakteriseret ved følgende:

- Brint spiller en væsentlig rolle som elektrondonor (Yang og Mccarty, (1998)).
- Det er påvist, at en specifik bakteriestamme, *dehalococcoides* sp., ofte findes, hvor processen finder sted (Hendrickson et al. 2002).
- Redoxpotentialiet skal være lavt for at processen kan forløbe.
- Der eksisterer en konkurrence mellem terminale elektronacceptorprocesser og anaerob deklorering, da disse processer alle har behov for en donor.

De dannede nedbrydningsprodukter (diklorethener, vinylklorid, ethen og ethan) nedbrydes også ved direkte oxidation, hvor stofferne fungerer som primært substrat (elektrondonor). Disse processer er påvist at foregå under både anaerobe (jern-, mangan-, og nitratreducerende) og aerobe forhold (Bradley, 2000).

Anaerob deklorering kan foregå i naturligt anaerobe systemer, men på grund af behovet for en elektrondonor ses den mest effektive nedbrydning ofte i blandede forureninger fx i lossepladser, hvor det organiske kulstof driver processen. En anden mulighed opstår, hvor opløsningsmidler og benzin eller olie forekommer sammen. Dette forhold er baggrunden for stimuleret nedbrydning af klorerede opløsningsmidler ved hjælp af injektion af et primært substrat.

2.2 Tilsætning af kulstofkilde – e-donor

Ved stimuleret anaerob nedbrydning af klorerede opløsningsmidler ønskes det at stimulere de naturlige biologiske processer, som er nødvendige for at anaerob deklorering finder sted. Det omfatter:

- Skabelse af anaerobe forhold (lavt redoxpotentialie).
- Tilstedeværelse af en elektrondonor (brint) til dekloreringsprocessen.

De anaerobe forhold kan opnås ved at tilsætte en kulstofkilde, som forbruger de oxiderede elektronacceptorer fx ilt, nitrat, manganoxihydroxider, jernoxihydroxider og sulfat. Kulstofkilden fungerer samtidigt som elektrondonor og tilfører brint til den anaerobe deklorering. De klorerede opløsningsmidler vil i denne proces fungere som elektronacceptorer.

Der er anvendt en række forskellige kulstofkilder, men der er ikke enighed om de forskellige kulstofkilders anvendelighed (Middeldorp et al., 1999). Den nyeste forskning peger på, at både brint og acetat kan drive den anaerobe deklorering, men betydningen af brint har haft størst fokus (He et al., 2002). Det betyder i praksis, at selve substratet ikke er så kritisk, blot der dannes brint ved omsætningen. Typiske kulstofkilder, der har været anvendt, omfatter fx laktat, metanol, ethanol, melasse og spiseolier (He et al. 2002).

Kulstofkilder skal udover at være effektive stimulatorer for processen også være ikke-toksiske stoffer, som kan tilføres til et grundvandsmagasin. Et af de mest gennemprøvede produkter er HRC, som er udviklet af det amerikanske firma Regensis. HRC er en polylaktatester, som ved hydrering langsomt omdannes til mælkesyre (laktat). Laktaten bliver nedbrudt af de naturlige

mikroorganismer og der dannes samtidig brint. Den dannede brint indgår derefter i den anaerobe dekloreringsproces (Figur 2.1).

Ved tilsætningen af substrat sker der en dramatisk ændring af redoxforholdene. Det letomsættelige substrat vil forbruge elektronacceptorerne i grundvandet (fastsiddende og vandopløselige) og dermed sænke redoxpotentialet. I bilag F er de relevante reaktionsligninger for laktat opstillet. Nogle elektronacceptorer vil meget hurtigt bruges op, mens andre sandsynligvis er mindre reaktive, fx. jernoxihydroxider (Heron et al., 1994).

2.3 Tilsætning af mikroorganismer

Stimulering af anaerob deklorerung ved tilsætning af mikroorganismer i form af blandingsbakteriekulturer har inden for de sidste par år været anvendt med succes i pilotscala i USA (Major et al., 2002; Ellis et al., 2000). Baggrunden har typisk været, at der er set en ophobning af *cis*-DCE i grundvandet. Dette tilskrives, at den specifikke bakteriestamme *dehalococcoides* sp. ikke er tilstede i miljøet, da den anses for at være en af de eneste bakteriestammer, som kan udføre dette trin i nedbrydningen (Hendrickson et al., 2002). Dokumentationen for mikroorganismernes betydning for processen vokser stærkt i øjeblikket, og et samlet overblik ligger udenfor rammerne af dette projekt.

2.4 Feltnvendelser, herunder injektionsmetoder

Der er publiceret et meget begrænset antal studier med oprensning af klorerede opløsningsmidler med stimuleret anaerob deklorerung. Der har både været udført stimuleringer med substrat, næringssalte og mikroorganismer (bioaugmentation), samt kombinationer af disse.

Injektionen af bakteriekonsortier indeholdende stammen *dehalococcoides* sp. har været meget effektiv i de få publicerede felt eksperimenter, da der kort tid efter injektionen er sket en fuldstændig nedbrydning af højere klorerede alifater til kuldioxid og vand (fx Morgan et al., 2001; Cox et al., 2002). De opnåede nedbrydningsrater ligger flere størrelsesordener over de rater, som er publiceret under naturlige forhold.

Anvendelse af HRC er ifølge Regenesys gennemført på et meget stort antal lokaliteter i USA (Koenigsberg and Ward, 2000), men egentlige videnskabelige publikationer er ikke tilgængelige i forbindelse med anaerob deklorerung og HRC. Der er endnu ikke udført fuldskalaoprensninger i Danmark med HRC eller andre kulstofkilder.

Der er også udviklet passive systemer, hvor grundvandet passerer en barriere eller reaktiv væg, hvor kulstofkilden tilføres grundvandet. I HRC's tilfælde udnyttes den langsomme frigivelse af laktat til at få en langvarig effekt. Injektionen foregår ofte ved hjælp af lanseboringer, hvor der sker en injektion af HRC under højt tryk. Den tyktflydende HRC presses ud i grundvandsmagasinet, og der sker en gradvis frigivelse af mælkesyre over tiden. Selve injektionen af kulstofkilden kan foregå på forskellig vis afhængig af forureningssituationen samt de geologiske og fysiske forhold på lokaliteten. Der har været anvendt cirkulationssystemer (Middeldorp et al., 1999), hvor der foregår en injektion og oppumpning, for at få en effektiv opblanding i grundvandsmagasinet. Disse har været anvendt ved nogle af de seneste oprensninger i pilotscala i USA (Cox et al., 2002).

3 Jægersborg Allé – pilotforsøg med stimuleret reduktiv deklorering

3.1 Undersøgelser

Den udvalgte lokalitet er beliggende i Charlottenlund nord for København. Beliggenheden af lokaliteten fremgår af nedenstående figur 3.1.



Figur 3.1 Beliggenhed af lokalitet og testfelt (1:25.000)

Testfeltet er anlagt i karrégården beliggende ca. 100 meter sydøst (nedstrøms) det tidligere renseri på Jægersborg Allé 24.

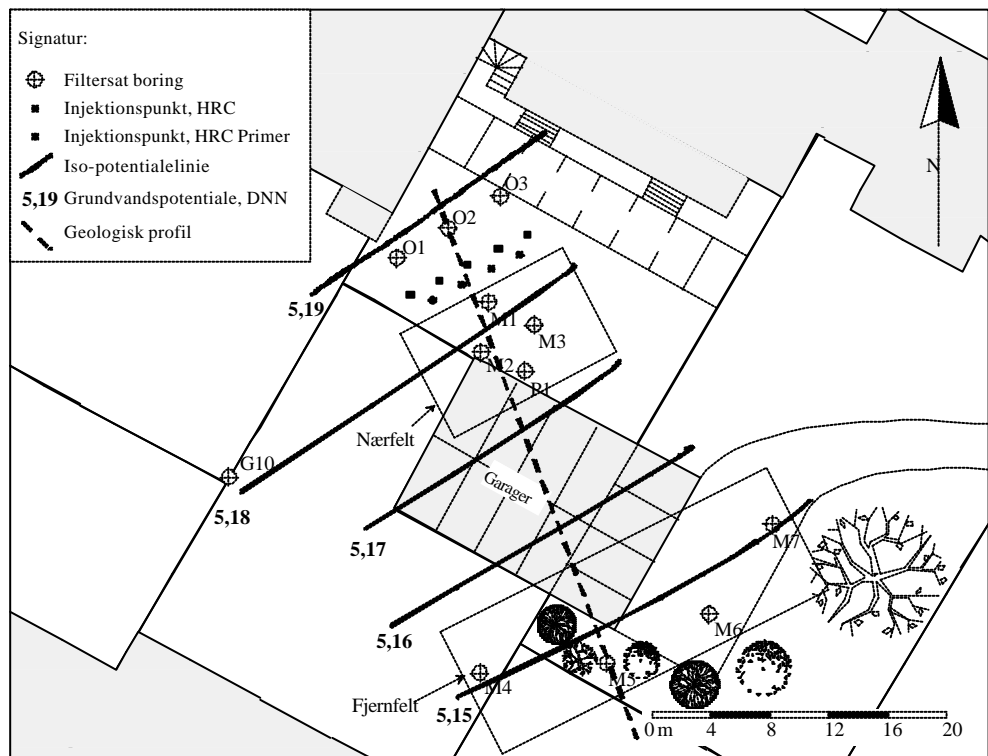
Det samlede projekt har bestået i en forundersøgelse og det efterfølgende pilotprojekt. Forundersøgelsen er tidligere af rapporteret (Københavns Amt, 2000) og feltaktiviteter og resultater er inddraget i det følgende i det omfang det giver bedre overblik over projektet. For detaljerede resultater af forundersøgelsen henvises til den oprindelige rapport.

3.1.1 Borearbejde

De geologiske informationer omkring testfeltet, i forbindelse med de tidligere undersøgelser, er meget sparsomme. Der er kun udført borer ved "direct push" teknikker f.eks. Geoprobe, hvorved der ikke fås information om den geologiske lagfølge.

I løbet af forundersøgelsen og det efterfølgende pilotforsøg blev der etableret i alt 11 borer (4 i forbindelse med forundersøgelsen og 7 i forbindelse med pilotforsøget). Boringerne blev udført som forede 10" tørrrotationsboringer. Pga. adgangsforhold (lav port til gården) blev borerne udført med et mobilt boreværk monteret på en anhænger. I forbindelse med forundersøgelsen blev der etableret tre borer (benævnt O1, O2 og O3 ("O" for opstrøms)) i området opstrøms det formodede injektionsfelt. Der blev ligeledes etableret en pumpeboring (benævnt P1 ("P" for pumpe)) centralt i testfeltet nedstrøms injektionsfeltet. I forbindelse med det efterfølgende pilotforsøg blev der etableret yderligere 7 borer (benævnt M1-M7 ("M" for monitoring)). I hver boring er der installeret 3 stk. Ø63 mm PEH filtre. Hvert filter er benævnt hhv. "Ø" for øvre, "M" for mellemste og "N" for nederste. P-boringen blev dog installeret med et Ø-125 mm PEH filter med en filterstrækning over hele grundvandsmagasinet. Placering af borerne fremgår af figur 3.2.

I forbindelse med selve borearbejdet blev der udtaget sedimentprøver til sigtekurve analyser af kornstørrelsesfordelingen fra boring P1. Boreprofiler og sigtekurver for de udførte borer er vedlagt som bilag A.



Figur 3.2 Situationsplan, boringsplaceringer og grundvandspotentiale (24/04/01)

3.1.2 Pumpetest

Der blev udført en trinvis pumpetest i boring P1 med samtidig pejling i de etablerede O-boringer. Resultatet af tilbagepejlingen af den trinvise pumpetest er vedlagt som bilag B. Forud for pumpetesten blev der gennemført en synkronpejling af de etablerede O-boringer og P-boringen, samt af de tilgængelige boringer i området omkring testfeltet. Pejleresultaterne samt grundvandspotentialekort (for testfeltet og for et større område) er vedlagt som bilag C.

For at undersøge om der i grundvandsmagasinet var lag med forskellig hydraulisk ledningsevne blev der gennemført en flowlog i P-boringen. Flowloggen registrerer den indstrømmende vandmængde i en boring (hvor der pumpes i toppen af filteret) som en funktion af dybden. På denne vis kan der konstateres lag med øget vandtransport. Flowlogkurven er vedlagt som bilag B.

3.1.3 Prøvetagning

Grundvandsprøverne blev udtaget med Whale-pumper, der var fast monteret omtrentlig midt i filterstrækningen. Pumperne var monteret med en 10 mm PEH slange, der ligeledes blev siddende i filteret. På denne vis blev det sikret, at grundvandsprøverne var sammenlignelige fra gang til gang, idet det var det samme udstyr, der blev anvendt og samme pumpeposition. Vandprøver blev udtaget, når der var konstateret stabile værdier af ilt, pH og ledningsevne i forbindelse med forpumpningen. Pumpeydelsen blev ved hjælp af drosslere sat til ca. 1 l/min. Resultatet af de kemiske analyser i forbindelse med pilotforsøget fremgår af bilag F. For resultaterne af forundersøgelsen henvises til originalrapporten (Københavns Amt, 2000).

3.1.4 Design

På baggrund af resultaterne fra forundersøgelsen blev det egentlige testfelt etableret.

Det har været essentielt, at vurdere reaktionshastighederne for den reductive deklorering for at sikre sig, at monitoringsboringerne er placeret i tilstrækkelig stor afstand fra injektionsfeltet. På denne vis sikres en tilstrækkelig opholdstid af grundvandet i den reaktive zone til, at man vil kunne se en væsentlig reduktion i PCE samtidig med, at der ses en stigning i TCE, DCE og evt. VC.

Det antages, at nedbrydningen af PCE følger 1. ordensudstrykket:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-I \cdot t} \quad (1)$$

hvor: C_0 er koncentrationen til tiden 0, C_t er koncentrationen til tiden t , t er tid i dage og I er 1. ordens nedbrydningskonstanten (d^{-1}).

Der er i litteraturen fundet forskellige værdier for I . Generelt anfører Miljøstyrelsen nedbrydningskonstanter for PCE i størrelsesordenen $0,004 d^{-1}$ til $0,0005 d^{-1}$ (Kjærgaard et al., 1998). Der er dog fundet nedbrydningskonstanter for PCE i forbindelse med stimuleret reduktiv

deklorering i felten, der er væsentlig højere: $I = 0,01 \text{ d}^{-1}$ (Horst et al., 2000) og $I = 0,02 \text{ d}^{-1}$ (Murray and Koenigsberg, 2000).

Oprindeligt var det planlagt, at monitoringsboringerne nedstrøms injektionsfeltet skulle stå i en maksimal afstand af ca. 10 meter nedstrøms injektionsfeltet (boring P1), svarende til knap 25 dages opholdstid for grundvandet mellem injektionsfeltet og boringen (ved en grundvandsstrømningshastighed på 150 m/år). Den teoretiske PCE reduktion i boring P1, ved anvendelse af den højeste nedbrydningskonstant (0,02) og en reaktionstid på 25 dage i ligning 1, er ca. 40%. Det er dog tvivlsomt, om der kan forventes så høje nedbrydningskonstanter. Hvis der f.eks. anvendes en nedbrydningskonstant på 0,004 ses kun en reduktion på 10%, der stort set svarer til usikkerheden på analysen.

Det er derfor efterfølgende valgt at installere 3 monitoringsboringer i nærfeltet (3-8 meter nedstrøms injektionsfeltet) og yderligere 4 monitoringsboringer i fjernfeltet (25-30 meter nedstrøms injektionsfeltet), svarende til ca. 60 – 75 dages opholdstid for grundvandet mellem injektionsfeltet og boringerne (ved en grundvands-strømningshastighed på 150 m/år). I fjernfeltet forventes det at være muligt at se en signifikant reduktion i PCE selv ved lave nedbrydningskonstanter. Desuden kan monitoringsboringerne i fjernfeltet belyse en evt. dannelse af vinylklorid (VC).

Boringerne i fjernfeltet er placeret i en halvcirkel for at være sikker på, at en eller flere af boringerne står nedstrøms injektionsfeltet selv om grundvandsstrømnings-retningen skulle variere.

Placering af boringerne er også betinget af de aktuelle pladsforhold, da det ikke var muligt at placere boringer, hvor garageanlægget er beliggende. På figur 3.2 ses at monitoringsboringerne er placeret i et "nærfelt" og "jernfelt".

Bemærk at det geologiske profil (A-A') ikke svarer helt overens med den formodede grundvandsstrømningsretning, baseret på potentialelinierne.

3.1.5 Geologi

Beskrivelsen af de geologiske forhold er baseret dels på de regionale informationer i forbindelse med dybere boringer i området, samt informationer fra de udførte boringer i testfeltet.

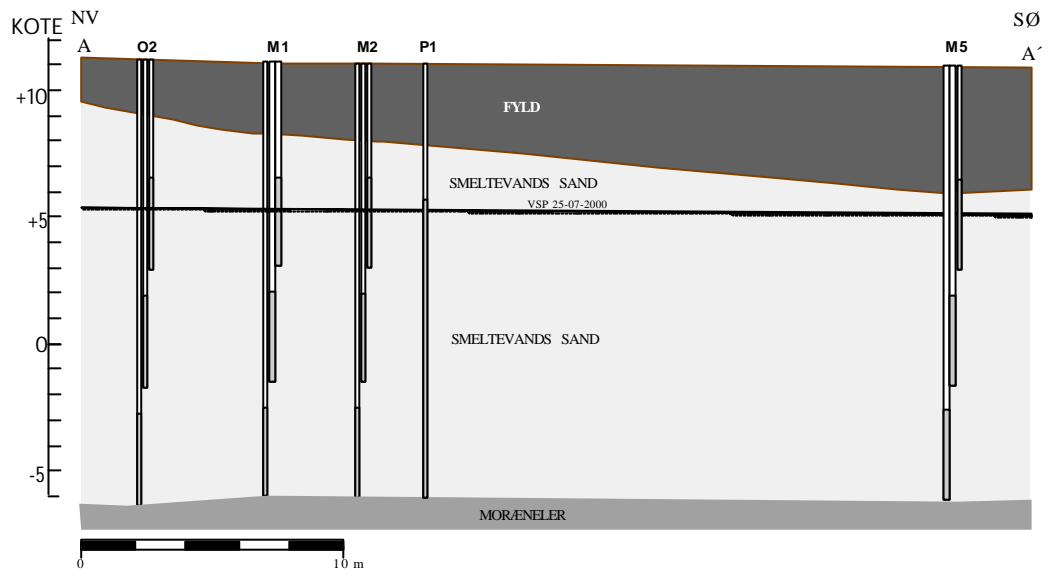
Regional geologi

Den kvartære lagserie udgøres af vekslende lag af moræneler og smeltevandssand. Mægtigheden af det kvartære lag er ca. 25 meter. Den kvartære lagpakke underlejres af tertiær Danien kalk (Geodætisk Institut, 1980).

Nærmeste dybe boring er DGU nr. 201.426, der er beliggende ca. 100 meter nordvest for testfeltet (Geodætisk Institut, 1980). I boringen er der konstateret et ca. 5 meter tykt lag af moræneler underlejret af et lag af smeltevandssand med en mægtighed på ca. 13 meter. Laget af smeltevandssand underlejres atter af et lag af moræneler med en mægtighed på ca. 7 meter. Den kvartære lagpakke underlejres af Danien kalk til boringens slutdybde ca. 55 meter under terræn.

Lokal geologi

Den lokale geologi er baseret på informationer fra de 11 udførte borer i testfeltet. Terrænniveauet på lokaliteten er beliggende ca. i kote +11,5 DNN. Under befæstelsen, der primært består af asfalt med underliggende lag af stabilt grus, træffes i den sydøstlige del af testfeltet et betydeligt fyldlag af sand, muld, ler, eller stabilt grus. Fyldlaget varierer i mægtighed mellem 0,6 og 5,0 meter. I den nordvestlige del af testfeltet træffes ofte ikke fyldlag før de intakte aflejringer (boring O2, O3, M1 og M2). I borerne, hvor der ikke træffes fyldlag eller der kun konstateres mindre fyldlag (typisk i den nordvestlige del af testfeltet), underlejres dette af sandet moræneler til 1,5 til 2,6 m u.t. Under fyldlaget/ moræneleret træffes smeltevandssand ned til ca. 17,5 m u.t. svarende til kote - 6 DNN, hvor sandlaget igen underlejres af et nedre lag af moræneler. Det nedre lag af moræneler er ikke gennemboret i forbindelse med borearbejdet. Figur 3.3 viser et NV-SØ orienteret geologisk profil.



Figur 3.3 Geologisk profil, placering se figur 3.2

Den øverste del af smeltevandssandet er karakteriseret som mellemkornet fra kote + 9 DNN til kote - 3,8 DNN og som grovkornet med sten fra kote - 3,8 DNN til kote - 6,3 DNN. Dette billede understøttes af sigteanalyserne foretaget på 3 sedimentprøver fra boring P1. Af sigteanalyserne fremgår det, at i prøverne udtaget 7,5 og 11,5 m u.t. svarende til kote +3 DNN og - 1 DNN er ca. 40 % af indholdet i fraktionen fint sand og de resterende 60 % i fraktionen mellemkornet sand. I prøven udtaget fra 16,5 m u.t., svarende til kote - 6 DNN, er kun ca. 25 % af indholdet i fraktionen fint sand, 45 % af indholdet i fraktionen mellemkornet sand og 25 % ligger i fraktionen groft sand /fin sand (bilag A).

Generelt svarer de lokale geologiske forhold godt overens med den regionale geologi. Der er således truffet den samme sekvens af moræneler, smeltevandssand, moræneler og formentlig kalk under dette.

3.1.6 Hydrogeologi

Laget af smeltevandssand udgør et sekundært grundvandsmagasin, mens kalken udgør det primære grundvandsmagasin.

Sekundært grundvand

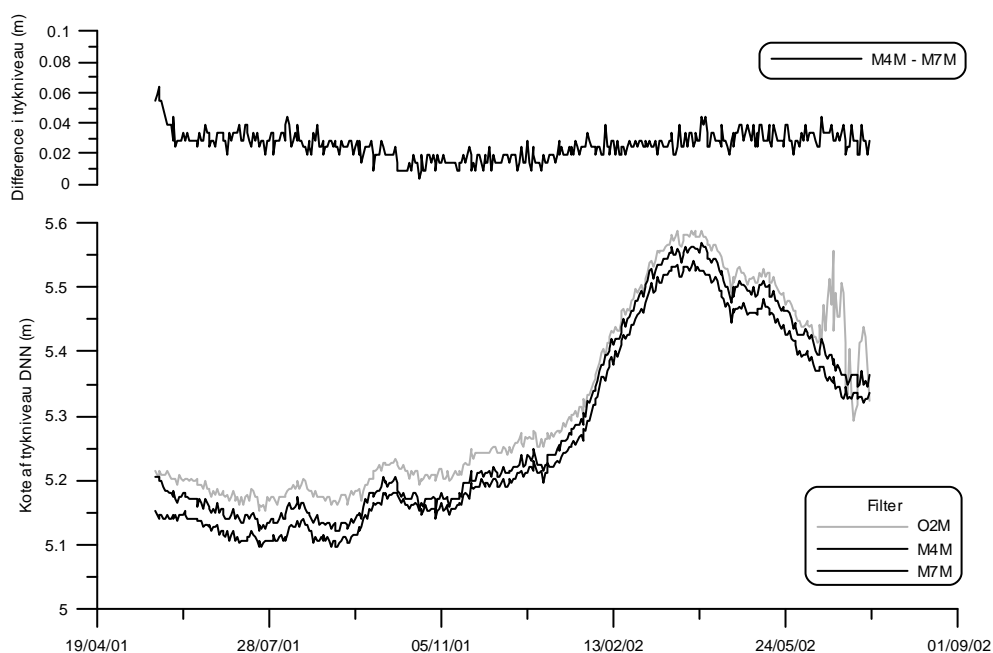
Det sekundære grundvandsmagasin er knyttet til laget af smeltevandssand og må betegnes som frit eller semi-artesiske idet grundvandsspejlets trykniveau træffes ca. 5,5 m u.t. svarende til kote + 5,4 DNN.

Det sekundære grundvandsmagasin har en større regional udbredelse, hvilket ses af andre dybe borer i området. Den overordnede grundvandsstrømningsretning er bestemt ved flere synkronpejlinger i testfeltet. I forbindelse med synkronpejlingen den 6/10 2000, blev de tilgængelige filtersatte borer i nærområdet tillige pejlet. I bilag C er vedlagt grundvandspotentialekort for de i alt 4 synkronpejlinger (25/7 2000, 6/10 2000, 24/4 2001 og 10/10 2001). Desuden er vedlagt grundvandspotentialekortet for et større område i forbindelse med synkronpejlingen af det større antal borer den 6/10 2000.

Overordnet viser potentialekortene en tydelig sydøstlig strømningsretning i det sekundære grundvandsmagasin, i retning mod Øresund (se figur 3.2). Den hydrauliske gradient (baseret på et gennemsnit af de 4 pejlerunder) er 0,0013 m/m.

Potentialekortene dækker over visse variationer i datagrundlaget og deraf en tolket variation i strømningsretningen. Tolkningen af grundvandets strømningsretning er i høj grad påvirket af, at der kun er data fra 5 borer i testfeltet til rådighed ved de to første pejlerunder. Desuden er der en vis usikkerhed, når der er så lav en hydraulisk gradient.

I perioden fra den 23. maj 2001 til den 11. juli 2002 har der været installeret trykmålere med tilhørende dataloggere under grundvandsspejlet i følgende borer (filtre): O2M, M4M og M7M. I boring M4 har der tillige været placeret en trykmåler med tilhørende datalogger over grundvandsspejlet for at logge lufttrykket i samme periode. Boringerne er udvalgt således, at de har den størst mulige indbyrdes afstand og dermed repræsenterer hele testfeltet. Udviklingen i grundvandsstanden er vist på figur 3.4.



Figur 3.4 Udvikling i grundvandsstand

Den nederste graf viser udviklingen i grundvandsstanden (data er korrigeret for ændringer i atmosfærisk tryk). Af grafen ses, at der er en betydelig årstidsvariation i grundvandsstanden i størrelsesordenen 0,45 m. Den laveste grundvandsstand ses i sensommeren/tidligt efterår, og den højeste grundvandsstand ses om foråret. Dette svarer overens med, hvad der typisk observeres på baggrund af variation i nedbør, fordampning mv. Det er uklart, hvorfor trykniveauet i O2M adskiller sig så markant fra trykniveauet i de to andre filtre i den sidste måned af måleperioden. Det virker umiddelbart mest realistisk, at der er tale om en defekt ved den ene datalogger, men det kan ikke udelukkes at der kan være andre årsager. Der er således valgt at se bort fra disse data i vurderingen af grundvandsvariationen.

På den øverste graf er trykniveauet for M4M fratrukket trykniveauet for M7M. Grafen bekræfter de udarbejdede grundvandspotentialkort, der viste en mindre variation i grundvandets strømningsretning. Trykniveauet i M4M og M7M repræsenterer hver side af testfeltet i forhold til den overordnede strømningsretning. Variationen i denne graf indikerer således, at der kun er små ændringer i grundvandets strømningsretning.

Det sekundære grundvandsmagasins hydrauliske egenskaber er bestemt ved en trinvis pumpetest. Den hydrauliske ledningsevne blev fastsat til 0,001 m/s. Resultatet af pumpetesten og bestemmelsen af de hydrauliske parametre fremgår af bilag B.

Grundvandets gennemsnitlige horisontale partikelhastighed ($V_{partikel}$) er beregnet til ca. 190 m/år på baggrund af Darcy's lov:

$$V_{partikel} = \frac{k \cdot i}{e}$$

hvor (i) er bestemt til ca. 0,0015 m/m (pejling 25-07-00) og den hydrauliske ledningsevne (k) til 0,001 m/s, samt en porøsitet (ϵ) sat til 0,25, svarende til groft sand jf. (Miljøstyrelsen, 1998).

Der blev tillige gennemført en flowlog måling i pumpeboringen, for at kunne definere lag i magasinet med forskellig strømningshastighed. De forskellige lag defineres ud fra, hvornår hældningen på kurven, der afspejler flow som funktion af dybden, ændres. På denne vis er der defineret 3 lag med forskellig grundvandsstrømningshastighed (tabel 3.1). Der er efterfølgende beregnet en række egenskaber for disse 3 lag baseret på flowlog målingen og sigtekurveanalyserne. Flowloggen viser kun mindre ændringer i indstrømningen af vand i pumpeboringen (P1) som funktion af dybden. Det er dog tydeligt at en betydelig del af vandet strømmer ind i den nederste del af boringen. Dette er i overensstemmelse med sigtekurveanalyserne, hvor kornstørrelsen er markant større i bunden af magasinet i overgangen til moræneleret i forhold til resten af magasinet.

Filtersætning af borerne i testfeltet svarer ikke fuldstændig overens med definitionen af de 3 lag. Det midterste filter (filtersat fra 9 – 12,5 m u.t.) er således filtersat i såvel det øverste (højtydende) lag som det midterste (lavere tydende) lag. O-boringerne er udført før gennemførelse af flowlogmålingen og filtersætningen af disse borer med hver tre filtre á 3,5 meter blev udført med henblik på at få en god vertikal dækning af magasinet. Det er

efterfølgende valgt at bibeholde denne boringsopbygning for at kunne sammenligne data fra filtrene i O-boringerne med filtrene i M-boringerne.

Tablet 3.1 Egenskaber for de 3 forskellige lag i magasinet

Lag	Effektiv porøsitet (e)	Hydraulisk ledningsevne (k), m/s	Gradient (i)	Grundvandsstrømningshastighed (V_{partikel}), m/år
5,5 – 11,0 m u.t.	0,26*	0,0011 [#]	0,0015 [□]	200
11,0 – 13,5 m u.t.	0,20*	0,0005 [#]	0,0015 [□]	118
13,5 – 16,5 m u.t.	0,30*	0,0013 [#]	0,0015 [□]	205

* Er bestemt ud fra sigtekurverne af sedimentprøverne fra boring P1 (Langguth and Voigt, 1980).

Er bestemt ved at vægte vandtilstrømningen i de enkelte lag (% vis andel af det totale flow i hvert lag x højden

af laget) i forhold til den gennemsnitlige hydrauliske ledningsevne tidligere bestemt ved pumpetest.

□ Er bestemt ud fra de to udførte pejlerunder, men primært på baggrund af pejlinger i boringerne i testfeltet.

Primært grundvand

Det primære grundvand er knyttet til Danien kalken. Trykniveauet i det primære grundvandsmagasin er beliggende ca. i kote +4 DNN. Da trykniveauet i det sekundære grundvandsmagasin er beliggende ca. i kote +5,5 DNN er der således en nedadrettet gradient. Den overordnede grundvandsstrømningsretning i det primære grundvandsmagasin er sydøstlig (Københavns Amt, 1999a).

I området omkring Jægersborg Allé nr. 19 er der i alle borerne konstateret et dæklag af moræneler mellem laget af smeltevandssand og det underliggende lag af kalk. I borerne i testfeltet er morænelerslaget ikke gennemboret. Geologien i en nærliggende dybere boring viser, at dæklagstykkelsen er ca. 5 meter. Forskellen i trykniveau mellem det primære og sekundære grundvandsmagasin er ca. 1 meter, og den overordnede strømningsretning er ens for de to magasiner. Det kan på denne baggrund ikke udelukkes, at der er hydraulisk kontakt mellem de to vandførende lag i områder, hvor dæklaget mangler.

3.1.7 Injektion af substrat

Umiddelbart efter etableringen af testfeltet blev der gennemført en prøvepumpning samt gennemført en fuld analyserunde med udtagning af vandprøver fra samtlige etablerede filtre. Vandprøverne blev analyseret for redoxparametre, vandkvalitetsparametre og forureningskomponenter.

På baggrund af resultaterne af bl.a. redoxparametrene blev behovet for tilsætning af substrat beregnet. Redoxkemien gennemgås i detaljer i afsnit 3.2.1. I det følgende redegøres kort for beregningsgrundlaget for tilsætning af substrat og injektionen af substrat.

Valg af substrattype og -mængde

Regenesi, der er producent af HRC, har på baggrund af informationer om redoxforholdene i testfeltet samt hydrauliske data, udarbejdet designet af injektionen (bilag E). Forudsætningerne for beregningen af mængderne var datagrundlaget i forundersøgelsen. Som udgangspunkt har man beregnet substratmængden ud fra en forudsætning om at substratet har en "levetid" på 1 år. HRC er et langsomt frigivende substrat, der således over en periode på ca. et år vil udvaskes i grundvandszonen. Før de klorerede opløsningsmidler kan anvendes som elektronacceptorer, skal der ske en omsætning af de konkurrerende elektronacceptorer. Beregningen af substratbehovet er derfor gjort ud fra en vurdering af 1 års masseflux af konkurrerende

elektronacceptorer gennem testfeltet. Koncentrationerne af elektronacceptorer, som Regenesi har anvendt, er: ilt = 1 mg/l, nitrat = 50 mg/l, mangan(IV) = 0,5 mg/l, jern(III) = 4 mg/l og sulfat = 50 mg/l. Som det fremgår af bilag E har Regenesi desuden lagt den lavere grundvandsstrømningshastighed på 118 m/år, til grund for beregningen af substratbehovet på 1.860 kg. På tidspunktet for Regenesi' beregning af substratmængderne var der ikke udført analyser af sedimentets oxidationskapacitet, hvorfor de 4 mg/l jern(III) er baseret på et skøn. Angivelsen af jern(III) i en vandkoncentration er gjort for at vise elektronacceptorkoncentrationen, selv om jern(III) reelt er sedimentbundet.

I forbindelse med selve injektionen blev der udtaget redoxintakte sedimentkerner til analyse for indhold af oxiderede jernforbindelser på sedimentet. Information om sedimentets oxidationskapacitet var derfor først tilgængelig *efter*, at man havde foretaget injektionen.

Siden injektionen af substratet er der gennemført et større antal kemiske analyser, ligesom der er opnået viden om sedimentets oxidationskapacitet. I det følgende er disse data benyttet til en fornyet beregning af substratbehovet.

Tabel 3.2 viser det gennemsnitlige baggrunds niveau af konkurrerende elektronacceptorer, samt beregning af elektronacceptorerens forbrug af laktat på baggrund af det støkiometriske reaktionsforhold. Beregningen er vedlagt i bilag F.

Tabel 3.2: Indhold af elektronacceptorer og laktatforbrug

Parameter	Baggrunds niveau	Laktatforbrug/år (kg)
Ilt	1 mg/l	5
Nitrat	75 mg/l	239
Jern (III), sedimentbundet	0,5 g/kg	1.834
Sulfat	200 mg/l	658
I alt	-	2.736

* Målinger viser, at indholdet af oxideret jern svarer til mellem 80 og 100 % af oxidationskapaciteten i sedimentet ved brug af metoden fra Heron et al. (1994). Indholdet af oxideret jern i sedimentet er derfor anvendt som mængden af sedimentbundet elektronacceptor.
 □ Til beregningen er der anvendt en grundvandsstrømningshastighed på 190 m/år samt en porøsitet på 0,25.

For alle praktiske formål regnes substratet i det følgende som ren laktat, selv om substratet indeholder andre kulstofforbindelser end laktat. Som det ses af tabel 3.2 er den foreslåede mængde laktat på ca. 1.860 kg tilstrækkelig til at "fjerne" et års flux af de opløste elektronacceptorer (ilt, nitrat og sulfat). Der er stadig en del substrat tilbage til tilvækst i biomasse samt til frigivelse af brint til den reductive dekloreringsproces.

Hvis hele den estimerede mængde oxideret jern i sedimentet skal fjernes er der imidlertid ikke nok substrat. Den mængde laktat, der i teorien skal tilsættes grundvandssystemet er altså minimum 2.736 kg, jf. tabel 3.2. Som det fremgår af tabellen står det sedimentbundne jern(III) for langt størstedelen af forbruget af laktat, det er derfor essentielt at vide, hvor stor en del af de sedimentbundne jernforbindelser, der er biologisk tilgængelige, og hvor hurtigt disse processer sker. I den oprindelige beregning, der er lagt til grund for substratmængden betinger jern(II) kun en ganske lille del af substratbehovet.

Selv om de tilsatte mængder substrat på knap 2.000 kg er i underkanten i forhold til det teoretiske behov, vurderes det dog at være tilstrækkeligt til at

skabe de rette forhold for reduktiv deklorering i de fleste områder af grundvandszonen, særligt i området tæt på injektionspunkterne.

Placering af injektionspunkterne fremgår af figur 3.2. Primeren er et mere tyndtflydende substrat, der frigives hurtigere til grundvandssystemet. Regeneris' ønske om at anvende primer skyldes primært, at man var interesseret i at få omsat de høje koncentrationer af særligt sulfat i grundvandet. Produktinformation af såvel HRC som HRC Primer er vedlagt som bilag E.

Forventet spredning af substrat

Forud for selve injektionen er det essentielt at få afklaret om et evt. substrat, tilsat i en række punkter, ville blive homogent opblandet i grundvandsmagasinet nedstrøms injektionspunkterne. Til at forudsige et injiceret stofs udbredelse i grundvandet er der opstillet en hydrologisk 3D-stoftransportmodel for testområdet vha. programmet GMS MOD-FLOW. Til opstilling af modellen er benyttet de beskrevne hydrauliske egenskaber i tabel 3.1. Modelopsætningen er beskrevet i forundersøgelserapporten (Københavns Amt, 2000).

I modellen har der været anvendt forskellige dispersiviteter for at beskrive den forventede spredning af et stof i grundvandsmagasinet. Det er vurderet, at der vil være en tilfredsstillende opblanding af substratet inden for en afstand af 2-3 meter nedstrøms injektionsfeltet. Forudsætningerne for modelsimuleringerne, samt plot af de forskellige scenarier er vedlagt som G.

Injektionsmetode

Til injektionen (udført i tidsrummet 30. april 2001 til den 4. maj 2001) blev der anvendt en Geoprobe borerig, der er en "direct push" teknik (figur 3.5). Selve injektionen blev udført ved at trykke en 1,25" borestang (med en løs stålspsids) ned til en slutdybde mellem 14 - 17 m u.t. Herefter blev borestængerne trukket retur, hvorved stålspsidsen blev stående i boringens maksimale dybde. Gennem det åbne hul i bunden af borestangen blev HRC og primer injiceret ud i grundvandsmagasinet. Princippet kaldes i USA for "open tip injection".

Som udgangspunkt blev der foretaget injektion af HRC og primer i intervaller á 30-50 cm. For hver dybde er injektionsmængden registreret. Beskrivelse af injektionen, liste over injicerede mængder og en opsamling af erfaringerne med injektionen er vedlagt som bilag I.



Figur 3.5 Injektion af substrat med Geoprobe

Der er injiceret HRC i 5 punkter og HRC Primer i 4 punkter i et zig-zag mønster på tværs af grundvandsstrømningsretningen, centralt i forureningsfanen. Injektionspunkterne kan ses som cirkler på asfalten på figur 3.5. Der er injiceret substrat over hele den mættede zone fra ca. 17 m u.t. til 5,5 m u.t.

HRC og primer blev leveret fra USA i spande, der blev hældt over i en isoleret, åben beholder. Da primeren er tyndflydende kunne den injiceres direkte uden forvarmning. HRC derimod er væsentlig mere tyktflydende, og indholdet blev derfor konstant recirkuleret, hvorved friktionen i pumpestemplerne opvarmede HRC'en til mellem 30 og 40 grader, så materielt blev mere tyndflydende.

Til recirkulationen og selve injektionen blev der anvendt en speciel dobbelt stempelpumpe, der kan yde et tryk på ca. 100 bar. Det ene kredsløb i pumpen blev anvendt til at skabe recirkulation af HRC mens det andet kredsløb blev brugt til trykke substratet ud i gennem slanger og borestænger til grundvandsmagasinet. Figur 3.6 viser Pumpe, kontrolenhed og blandekar. Yderligere fotos fra injektionen er vedlagt som bilag H.



Figur 3.6 Omhældning af substrat (HRC/HRC Primer) til beholder. Til højre ses stempel pumpen med de 2 kredsløb. Til venstre ses kontrolenhet.

3.1.8 Monitoring

Moniteringsprogrammet har dels bestået af enkelte prøvetagninger af et stort antal filtre, dels af en række prøvetagninger i tidsserie i et mindre antal filtre. Tabel 3.3 viser kronologisk monitoringsforløbet og omfanget af monitoringsarbejdet. Samtlige analyseresultater fremgår af bilag K.

Tabel 3.3 Monitoringsoversigt

Fase	Tidspunkt i forhold til injektion	Dato	Filtre	Parametre
Forundersøgelse	10 måneder før injektion	Juli 2000	Alle filtre i boring O1, O2, O3 og P1	Fuldt analyseprogram* ÷ 1,1-diklorethan, monochloroethan, nitrit, alkalinitet, NVOC, Ethan, Ethen, laktat + nedbrydningsprodukter (eddikesyre, propionsyre og myresyre)
Før injektion	1 måned før injektion	April 2001	Alle filtre i boring O1, O2, O3, P1, M1, M2, M3, M4, M5 og M7	Fuldt analyseprogram* ÷ monochloroethan, alkalinitet, laktat og nedbrydningsprodukter
INJEKTION MAJ 2001				
Indledende målinger	0 – 4 måneder efter injektion	Maj – september 2001 (i alt 8 målerunder)	Alle filtre i boring M1, M2, M5 og P1	Feltmålinger af ilt og ledningsevne ved hjælp af elektroder, samt nitrat ved testkit.
Fuld monitoringsrunde	5 måneder efter injektion	Oktober 2001	Alle filtre i boring O1, O2, O3, P1, M1, M2, M3, M4, M5 og M7	Fuldt analyseprogram* ÷ monochloroethan og alkalinitet.
Monitoring på udvalgte filtre	8 – 12 måneder efter injektion	Februar – maj 2002	O1N, M1N, M3N og M5N	Fuldt analyseprogram* ÷ pH.

* analyseprogram fra tabel 3.4

Før injektionen af primer og HRC blev der udtaget vandprøver med fuldt analyseprogram (tabel 3.4) af alle 31 filtre (dog uden analyserne for de laktat og nedbrydningsprodukter, der dannes ud fra HRC/primeren), for at få et præcist billede af forureningssituationen og vandkemi i testfeltet. Vandprøverne blev udtaget i tidsrummet 24. – 30. april 2001.

Efter injektionen af HRC/primer omkring den 1. maj 2001, blev udviklingen overvåget med to ugers mellemrum ved udtagning af vandprøver fra 10 udvalgte filtre, hvor der blev målt iltindhold (iltelektrode), ledningsevne (elektrode) og nitratindhold (felt test kit) for at følge reduktionen i grundvandssystemet. Sulfatreducerende forhold vil først optræde, når ilt og nitrat er forbrugt. De indledende målinger af ilt og nitrat er derfor en effektiv metode til at fastsætte tidspunktet for en større, mere omfattende prøvetagning.

Der blev udtaget prøver fra følgende filtre: P1, M1Ø, M1M, M1N, M2Ø, M2M, M2N, M5Ø, M5M og M5N. I alt blev der udtaget vandprøver 8 gange med ca. 14 dages mellemrum. Efter de 8 målerunder blev der gennemført en fuld monitoringsrunde af samtlige 31 filtre med

analyseprogrammet skitseret i tabel 3.4. Vandprøverne blev udtaget i tidsrummet 9. – 16. oktober 2001.

På baggrund af resultaterne af den fulde monitoringsrunde i oktober, blev 4 filtre udvalgt, hvor de mest favorable forhold for reduktiv deklorering var set. Fra disse 4 filtre blev der udtaget vandprøver den 27. februar 2002, 3. april 2002 og 7. maj 2002. Vandprøverne blev analyseret i henhold til analyseprogrammet vist i tabel 3.4

Tabel 3.4 Analyseprogram

Gruppe	Parameter	Analysemetode	Detektionsgrænse (mg/l)
Klorede opløsningsmidler	Tetraklorethylen	GC-MS/ECD	0,02-0,2
	Trikllorethylen	GC-MS/ECD	0,02-0,2
	Tetraklormetan	GC-MS/ECD	0,02-0,2
	1,1,1 trikllorethan	GC-MS/ECD	0,02-0,2
	Kloroform	GC-MS/ECD	0,02-0,2
Klorede nedbrydningsprodukter	Vinylklorid	GC-MS	0,02-0,2
	1,1-Diklorethylen	GC-MS	0,02-0,2
	Trans-1,2-Diklorethylen	GC-MS	0,02-0,2
	Cis-1,2-Diklorethylen	GC-MS	0,02-0,2
	1,1-diklorethan	GC-MS	0,02-0,2
	Monochloroethan	Dervat.+GC/FID, Headsp.	0,1
Uorganiske parametre	Nitrat	Ionkromatografi	1
	Nitrit	FIA/spektrofotometrisk	0,01
	Jern (total og opløst)	ICP	0,01
	Mangan (total og opløst)	ICP	0,01
	Sulfat	Ionkromatografi	0,5
	Sulfid	Spektrofotometrisk	0,01
	Klorid	Ionkromatografi	1
Feltmålinger	Opløst ilt	Elektrode	0,1
	pH	Elektrode	-
	Ledningsevne	Elektrode	-
	Temperatur	Elektrode	-
Gasser	Alkalinitet	DS253	
	NVOC	Destruktion/IR-detek.	0,5
	Metan	GC/FID, Headspace	0,01-0,05
Laktat + nedbrydningsprodukter	Ethan	GC/FID, Headspace	0,01-0,05
	Ethen	GC/FID, Headspace	0,01-0,05
	Mælkesyre (laktat)	MK8021	0,5
	Pyruvdruesyre (pyruvat) #	HPLC	1-5
	Eddikesyre (acetat)	Dervat.+GC/FID, Headsp.	0,5-1
Laktat + nedbrydningsprodukter	Propionsyre (propionat)	Dervat.+GC/FID, Headsp.	0,5-1
	Myresyre	Dervat.+GC/FID, Headsp.	0,5-1

analysen var oprindelig planlagt, men laboratoriet havde ikke mulighed for at lave analysen af tekniske årsager

- detektionsgrænse er ikke opgivet for elektroden

I forbindelse med 3-ugers kurset i DTU regi (Andersen et al., 2002) blev en række forskellige parametre målt/analyseret. I forhold til pilotprojektet er særligt brintmålingerne inddraget i diskussionen af resultaterne.

3.2 Resultater

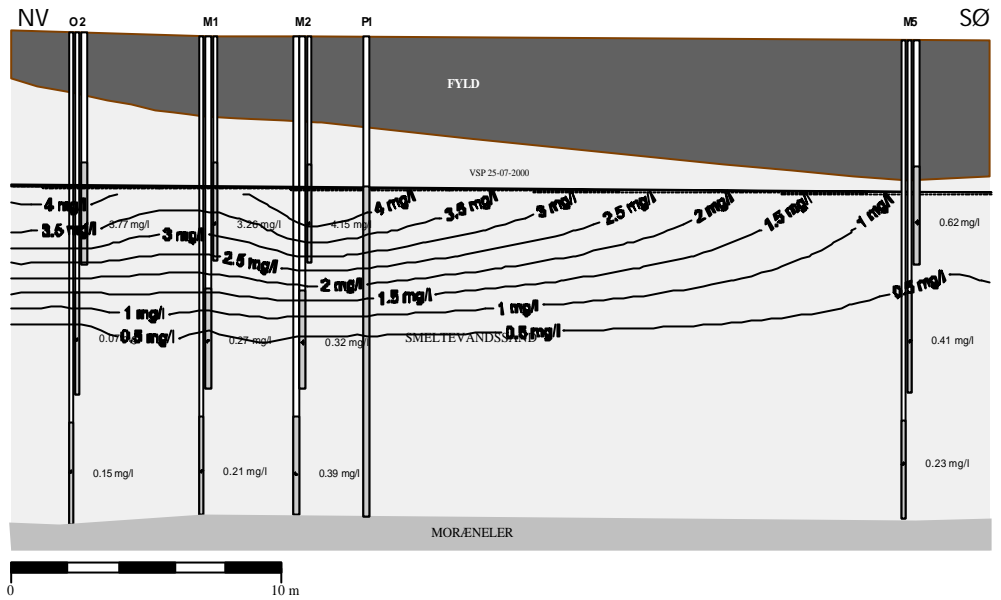
I det følgende er kontureringsprogrammet Surfer blevet anvendt til illustration af udbredelsen af forskellige stoffer vertikalt som horisontalt. Kontureringerne hjælper til at overskue/illustrere et større datamateriale, men har den naturlige ulempe at de er udregnet via en matematisk rutine. I områder med lav dataintensitet, f.eks. områder hvor der ikke er boringer, kan programmet optegne urealistiske konturer. Selv om kontureringerne derfor skal tages med et vist forbehold, viser de på udmærket vis de overordnede udbredelsesmønstre.

3.2.1 Substratspredning og redoxforhold

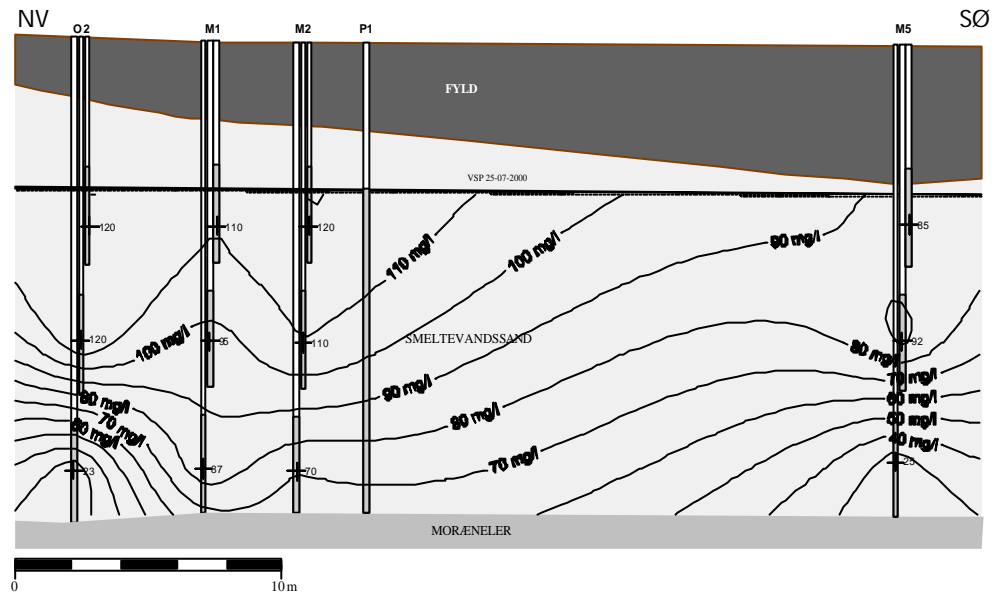
I pilotforsøget har det været vigtigt, at følge udviklingen i redoxforholdene som funktion af tilsætning af substrat, da redoxforholdene er afgørende for, om reduktiv klorering kan foregå.

Før injektion af HRC/Primer

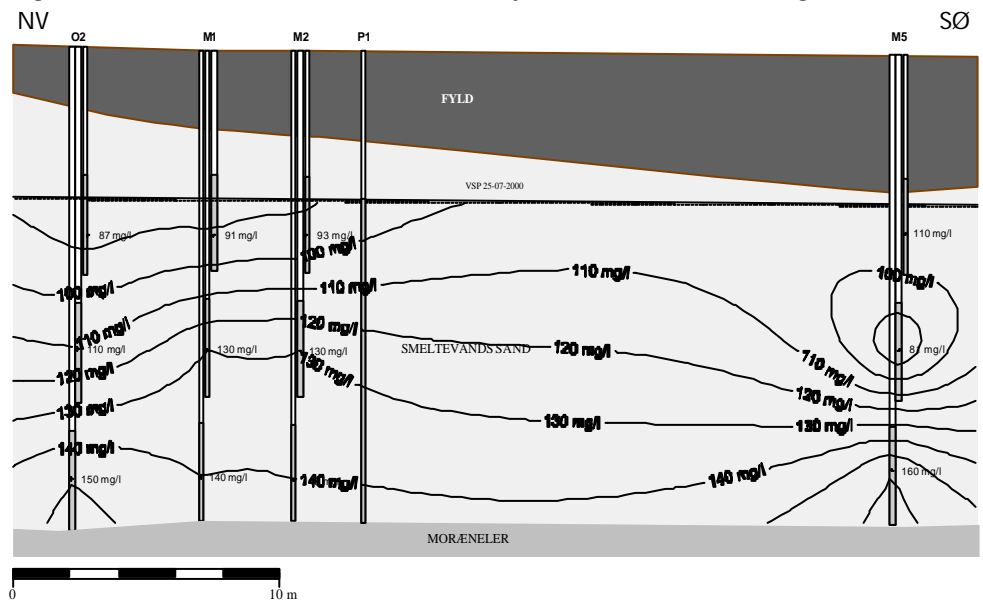
Før injektionen af HRC/primer blev der gennemført en monitoringsrunde hvor bl.a. redoxforholdene blev kortlagt i testfeltet. Indholdet af ilt, nitrat, opløst jern og sulfat er vist i bilag L, for hvert "lag" i grundvandszonen. Da der ikke er tilsat substrat til grundvandsmagasinet på dette tidspunkt, er der ingen optegnelser af laktat og nedbrydningsprodukter eller NVOC. Figur 3.7 – 3.9 viser den vertikale udbredelse af ilt, nitrat og sulfat langs grundvandets strømningens retning før injektion af HRC/Primer.



Figur 3.7 Vertikal udbredelse af ilt før injektion af HRC/Primer (mg/l)



Figur 3.8 Vertikal udbredelse af nitrat før injektion af HRC/Primer (mg/l)



Figur 3.9 Vertikal udbredelse af sulfat før injektion af HRC/Primer (mg/l)

Det generelle billede passer godt overens med, hvad der blev konstateret i forbindelse med forundersøgelsen. Den øverste del af grundvandsmagasinet er aerobt, med iltkoncentrationer > 1 mg/l (dog ikke i boring M4 og M5). I den mellemste og nedre del af grundvandsmagasinet er der anaerobe forhold. Den vertikale fordeling af ilt viser, at iltindholdet i den øvre del af grundvandsmagasinet er faldende i fjernfeltet i forhold til nærfeltet.

Nitratindholdet er højt i den øvre del af grundvandsmagasinet (mellem ca. 70 og 130 mg/l) og falder med større dybde i grundvandsmagasinet til mellem ca. 10 og 60 mg/l. Der ses samme billede af mere reducerede forhold (lavere nitratkoncentrationer) i den øvre del af grundvandsmagasinet i fjernfeltet i forhold til nærfeltet. Distributionen af nitrat i grundvandsmagasinet skyldes formentlig nitratreduktion, og det understøttes af, at der ses signifikante indhold af nitrit i den nedre del af grundvandsmagasinet.

Indholdet af opløst jern (jern(II)) er generelt meget lavt ($< 0,5$ mg/l) i hele magasinet. De mest reducerede forhold (højeste indhold af opløst jern) er konstateret i den nedre del af grundvandsmagasinet, hvilket stemmer godt overens med observationerne af ilt-, nitrat- og nitritindholdet.

Sulfatindholdet er højt (generelt over 100 mg/l) i hele grundvandsmagasinet. I modsætning til nitratindholdet er der konstateret de højeste sulfatindhold i den nedre del af magasinet (140 til 200 mg/l), mens sulfatindholdet i den øvre del er betydeligt lavere (omkring 100 mg/l). Sulfatkoncentrationerne understøtter således ikke billedet af mere reducerede forhold i den nedre del af grundvandsmagasinet. Der er ikke nogen indikation på sulfatreduktion, hvilket bl.a. ses af de meget lave koncentrationer af sulfid ($< 0,05$ mg/l). Fordelingen af sulfat i grundvandsmagasinet er på den baggrund ikke et udtryk for resultatet af mikrobiologiske processer men for den naturlige distribution regionalt i grundvandsmagasinet.

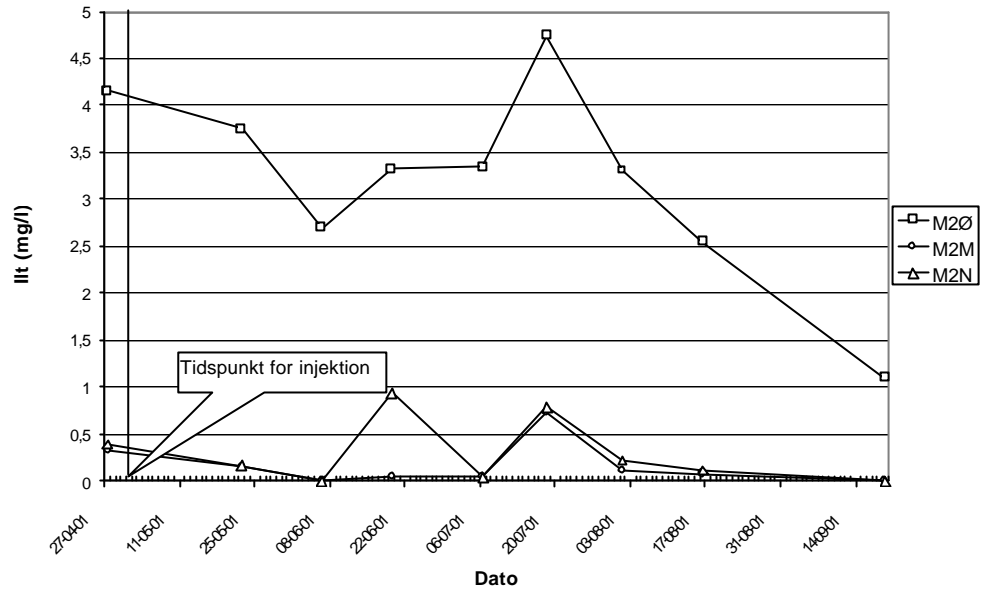
Der er ikke konstateret metan i nogle af de analyserede filtre, hvilket stemmer godt overens med, at der generelt er svagt anaerobe (sandsynligvis nitratreducerende) forhold i grundvandsmagasinet.

Efter injektion af HRC/Primer

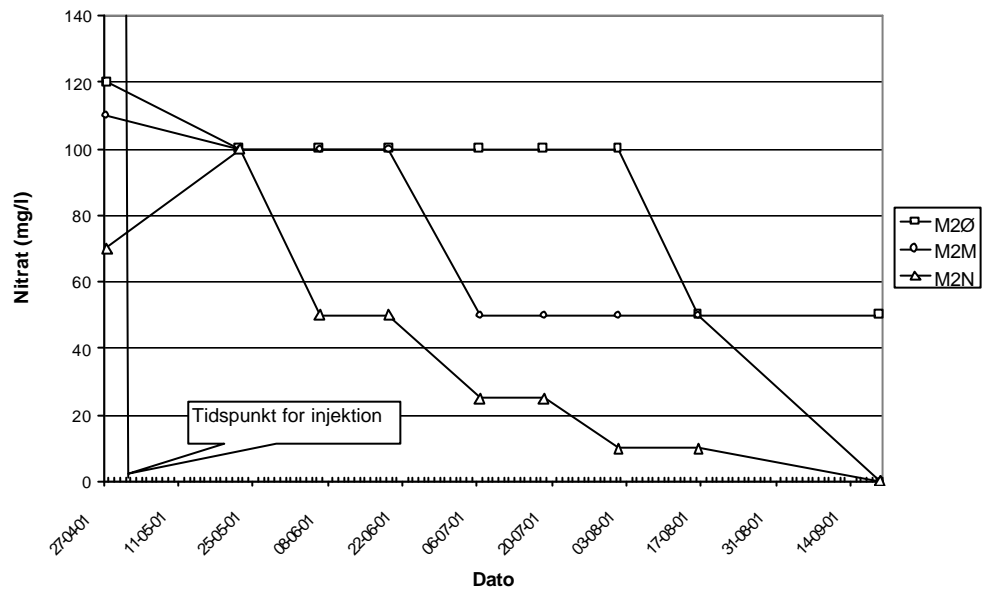
Indledende målinger

Som beskrevet i afsnit 3.3.4. blev der gennemført en række indledende feltmålinger af ilt, ledningsevne og nitrat efter injektionen af HRC/Primer. Resultatet af de indledende feltmålinger af ilt, ledningsevne og nitrat fremgår af bilag J. Ud over rådata er der også udarbejdet illustrationer af udviklingen i ilt- og nitratkoncentrationen samt ledningsevnen for filtrene i hver af de tre borer (M1, M2 og M5). Bemærk at målingerne efter injektionen er foretaget med test-kit, der inddeler nitratindholdet i niveauer. Målingerne før injektionen er foretaget ved kemisk analyse, der giver diskrete værdier.

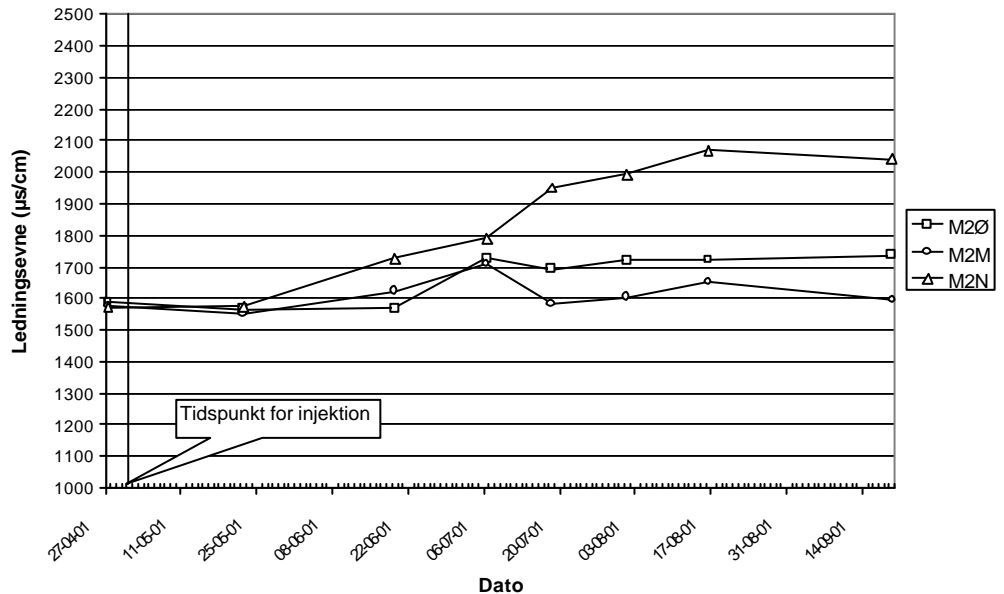
Fra bilag J er nedenfor vist figurerne (figur 3.10 - 3.12) for boring M2 til illustration af udviklingen i ilt- og nitratkoncentration, samt ledningsevne.



Figur 3.10 Udvikling i iltkoncentration i boring M2 (op til 4 måneder efter injektion af HRC/Primer)



Figur 3.11 Udvikling i nitratkoncentration i boring M2 (op til 4 måneder efter injektion af HRC/Primer)



Figur 3.12 Udvikling i ledningsevne i boring M2 (op til 4 måneder efter injektion af HRC/Primer)

Mht. iltindholdet ses der generelt kun ganske svage reduktioner i perioden efter tilsætning af HRC/Primer. Dette skyldes hovedsageligt, at iltindholdet i den mellemste og nedre del af grundvandsmagasinet allerede er meget lavt. Kun i boring M2 ses et signifikant fald i den øvre del af grundvandsmagasinet (figur 3.10).

Nitratindholdet falder derimod mærkbart i flere af de observerede filtre. I M2N (figur 3.5) konstateres et fald i nitratindholdet allerede i juni godt en måned efter injektionen. En måned senere (juli) ses også signifikante fald i nitratkoncentrationen i M1M, M1N, M2M. En reduktion i nitratindholdet ses i august i M2Ø og der konstateres tillige en reduktion i september i M5N.

Som det ses af rådata i bilag J er der konstateret kraftig svovlbrintelugt i forbindelse med vandprøvetagningen i enkelte filtre (markeret med fed i tabellen med iltkoncentrationer). Svovlbrintelugten konstateres først i M1N i juli og siden i M1M og M2N i august. Ud over lugt af svovlbrinte har grundvandet en sort farve og der er tydelig gasdannelse. Svovlbrintelugten stammer fra sulfatreducerende processer.

Ledningsevne er medtaget i de indledende målinger, da det er en indikator for "stabile vandforhold", der bruges i forbindelse med forpumpning af filtrene i forbindelse med vandprøvetagningen. Ledningsevnen ændres som følge af et forøget indhold af opløste komponenter i grundvandet og er dermed også en indirekte indikator for HRC/primers tilstedeværelse. De største ændringer i ledningsevne konstateres da også i M1M, M1N og M2N.

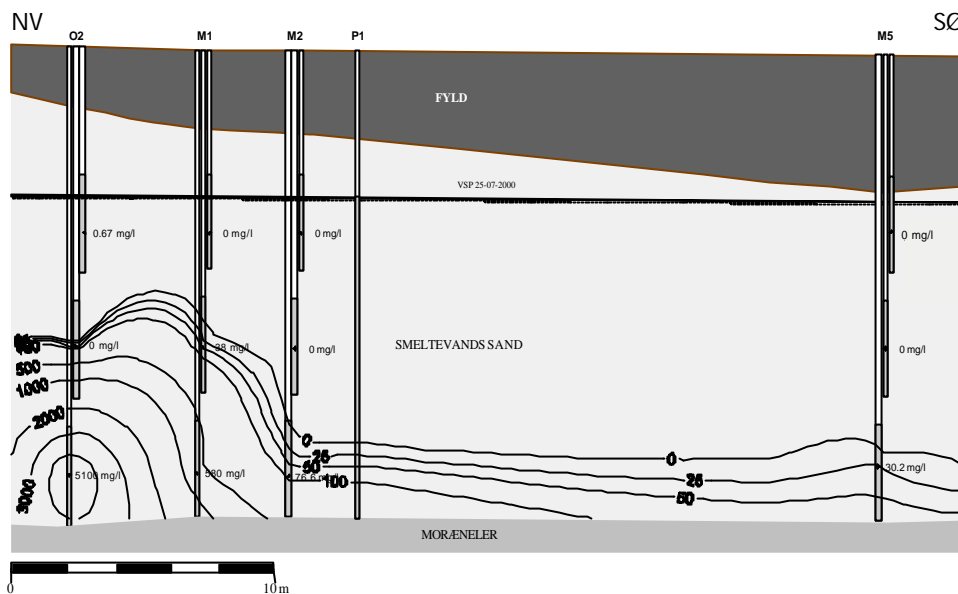
Udbredelsesmønsteret af hhv. ilt, nitrat og svovlbrintelugt indikerer, at den største mikrobiologiske aktivitet finder sted i den nedre del af grundvandsmagasinet, tættest på injektionsfeltet. Skift i redoxforhold er en indirekte indikator for udbredelsen af HRC/Primer. Det er dog vanskeligt direkte at udlede transporthastigheden for HRC/Primer på baggrund af ændringerne i redoxkemien. For det første er prøvetagningerne foretaget med ca. 14 dages mellemrum og for det andet vil ændringer i redoxkemien først observeres, når de mikrobiologiske processer er startet op. På grund af mikroorganismernes lagfase starter processerne først, når substratet har været tilstede et vist stykke tid. Målingerne af ledningsevnen vil sandsynligvis være en bedre indikator for udbredeshastigheden af substratet.

Transporttiden kan dog godt udregnes som et konservativt skøn (minimumshastighed) ved at se på, hvornår de kemiske ændringer i filtrene indtræffer i forhold til injektionstidspunktet. Boring M2 er beliggende ca. 4,5 m nedstrøms injektionsfeltet. Fald i nitrat er observeret i starten af juni 2001 ca. 35 dage efter injektionen. Dette giver en transporthastighed af HRC/Primer på ca. 50 m/år. I M5N konstateres fald i nitratindhold og stigning i NVOC og laktat og nedbrydningsprodukter i oktober 2001. Boring M5 er placeret ca. 27 meter nedstrøms injektionsfeltet. Det giver ligeledes en transporthastighed på ca. 50 m/år. Dette er som sagt at betragte som en absolut minimumshastighed, men svarer i størrelsesorden til de hydrauliske tests (100-200 m/år). På grund af apparaturdefekt er der ingen målinger af ledningsevne den 6/6 2001, hvorfor ledningsevnen ikke kan anvendes til at estimere transporthastigheden.

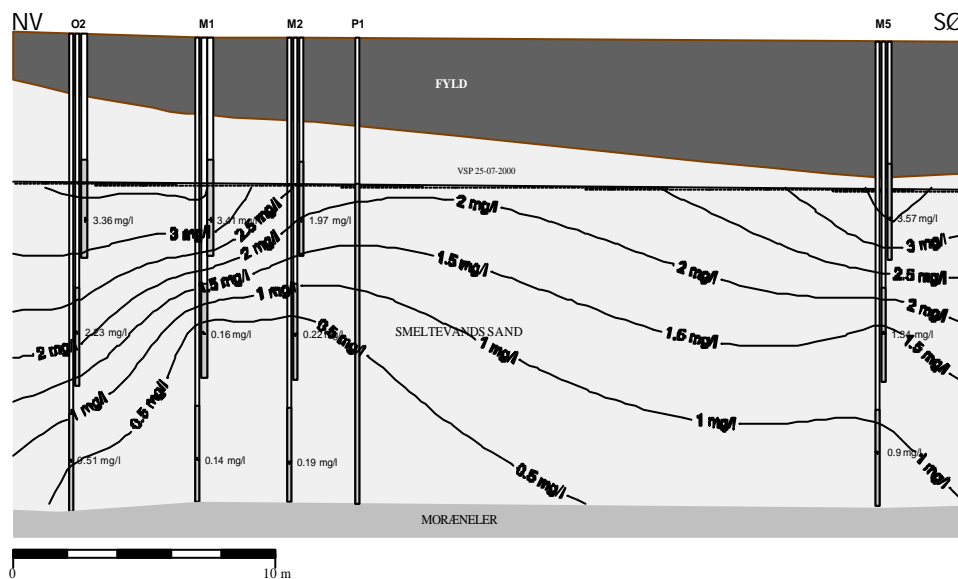
Efter 8 indledende målinger af ilt, ledningsevne og nitrat kunne der konstateres stabile, reducerede forhold i tre af de undersøgte filtre, med tydelig indikation af sulfatreduktion. Der blev på den baggrund gennemført en fuld analyserunde i oktober 2001 af samtlige 31 filtre.

Fuld monitoringsrunde

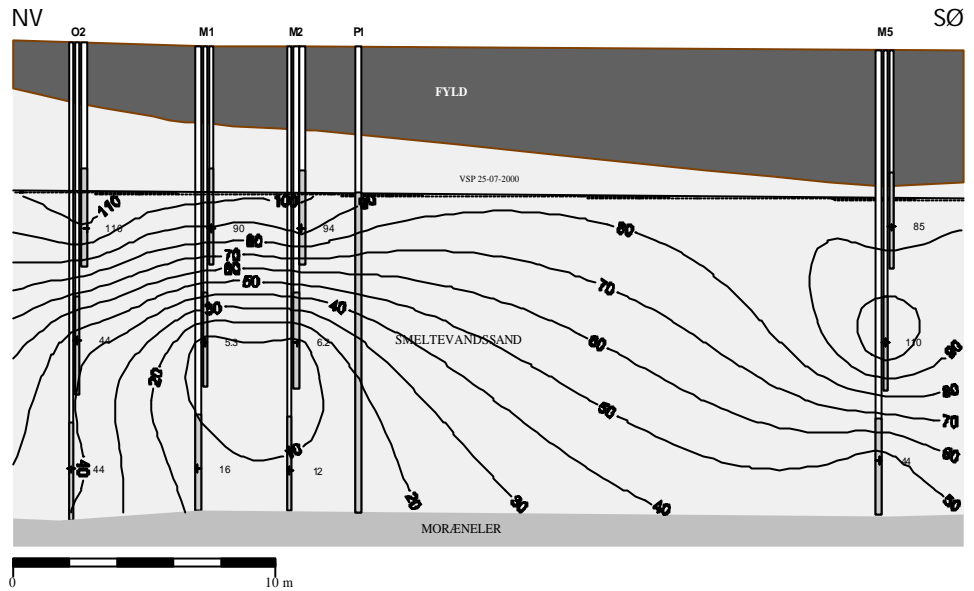
Indholdet af sum laktat og nedbrydningsprodukter, ilt, nitrat, jern(II) og sulfat er vist i bilag L, for hvert "lag" i grundvandszonen. Figur 3.13 – 3.17 viser den vertikale udbredelse af sum laktat og nedbrydningsprodukter, ilt, nitrat, jern(II) og sulfat langs grundvands strømningsretning efter injektion af HRC/Primer.



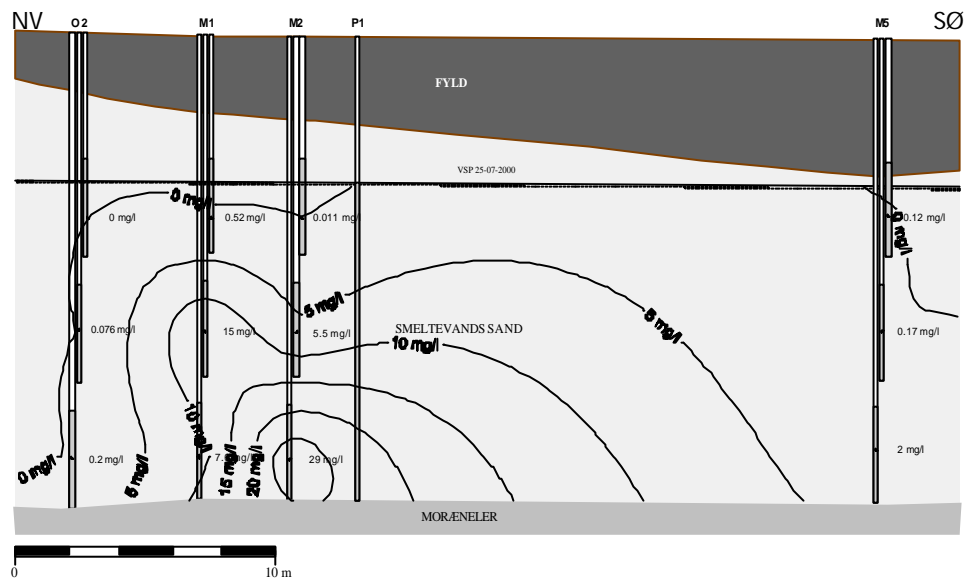
Figur 3.13 Vertikal udbredelse af summen af laktat og nedbrydningsprodukter 5 måneder efter injektion af HRC/Primer (mg/l)



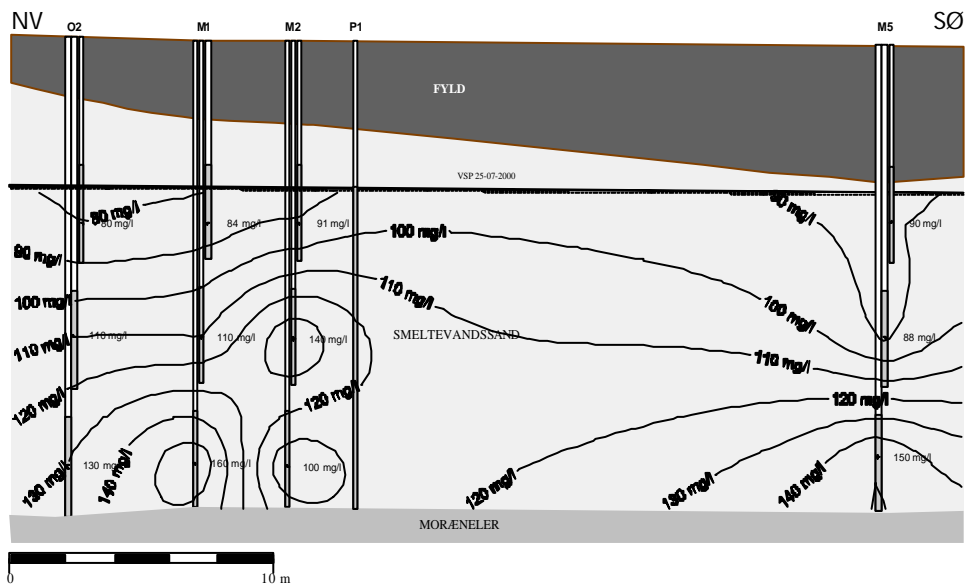
Figur 3.14 Vertikal udbredelse af ilt 5 måneder efter injektion af HRC/Primer (mg/l)



Figur 3.15 Vertikal udbredelse af nitrat 5 måneder efter injektion af HRC/Primer (mg/l)



Figur 3.16 Vertikal udbredelse af jern(II) 5 måneder efter injektion af HRC/Primer (mg/l)



Figur 3.17 Vertikal udbredelse af sulfat 5 måneder efter injektion af HRC/Primer (mg/l)

Der er en meget ujævn fordeling af substrat (sum af laktat og nedbrydningsprodukter) i grundvandsmagasinet. De største koncentrationer ses i de nedre filtre. Højeste indhold er set i O2N (5.100 mg/l), hvor der tillige blev konstateret ren HRC i filteret. Ud over det høje indhold i O2N er der konstateret høje indhold af laktat og nedbrydningsprodukter i M3N (1.190 mg/l) og i O1N (510 mg/l). I M1M, M2N og M5N er der konstateret moderate indhold (<100 mg/l) af laktat og nedbrydningsprodukter. Udbredelsen af NVOC (bilag L) svarer stort set til substrat udbredelsen, idet der er konstateret kraftigt forhøjede indhold i O2N og generelt forhøjede indhold i de samme borer, hvor der er konstateret forhøjede indhold af substrat. Tilstedeværelsen af substrat i den nedre del af grundvandsmagasinet kobles i det følgende med evt. ændringer i redoxkemien. Udviklingen i pH-værdien er et mål for tilstedeværelsen af substrat, da hydrolysen af HRC frigiver laktat (svag syrer). I O2N og M3N ses de største ændringer i pH med fald fra 7,0 til hhv. 4,2 og 6,4.

Af figur 3.14 ses, at der generelt er konstateret højere iltkoncentrationer i den nedre del af grundvandsmagasinet end i april. Dette billede ses tydeligst omkring boring O2, M5 og M6, hvor der i det mellemste lag af grundvandsmagasinet er konstateret iltindhold over 1 mg/l. De forhøjede iltværdier kan stamme fra den igangværende airsparging i kildeområdet opstrøms testfeltet. Airsparging anlægget blev sat i drift i september 2000 ca. 14 måneder før analyserne i oktober 2001. Opholdstiden mellem kildeområdet og testfeltet er ca. 1 år hvilket betyder, at det iltholdige grundvand fra kildeområdet kan have nået testfeltet i oktober 2001. Der er fortsat stort set iltfrie forhold i mellemste og nedre filter i boring M1, M2 og M3.

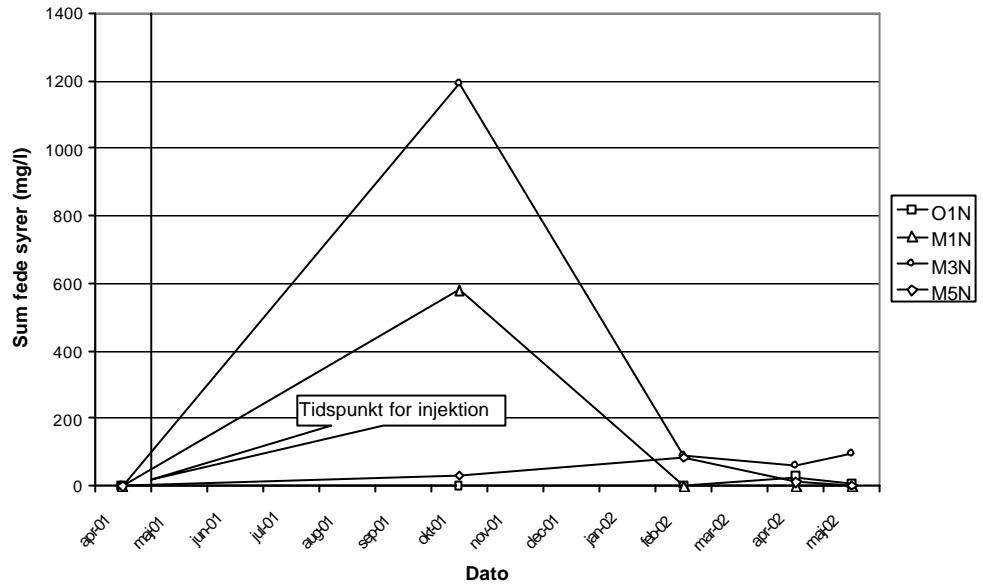
Nitratindholdet (figur 3.15) er stort set uændret i den øvre del af magasinet i forhold til april måned. De største ændringer i forhold til april måned er konstateret i de mellemste og nedre filtre i boring M1, M2 og M3. Den største nitratreduktion er set i M2M med et fald fra 110 mg/l til 6,2 mg/l. Dette understøtter de indledende nitratmålinger. At faldet skyldes mikrobiologisk nitratreduktion understøttes af en stigning i nitritindholdet (ca. en faktor 10 i forhold til april) i disse filtre.

Figur 3.16 viser kraftig dannelse af jern(II) i den nedre del af grundvandsmagasinet i oktober. Højeste indhold ses i M3N (83 mg/l) og gennemsnitligt er der ca. 23 mg/l i mellemste og nedre filter i boring M1, M2 og M3. Til sammenligning er der ikke konstateret indhold af jern(II) over 0,55 mg/l i april måned. Resultaterne viser, at der er en betydelig mikrobiologisk jern(III)reduktion i de nedre filtre i nærfeltet.

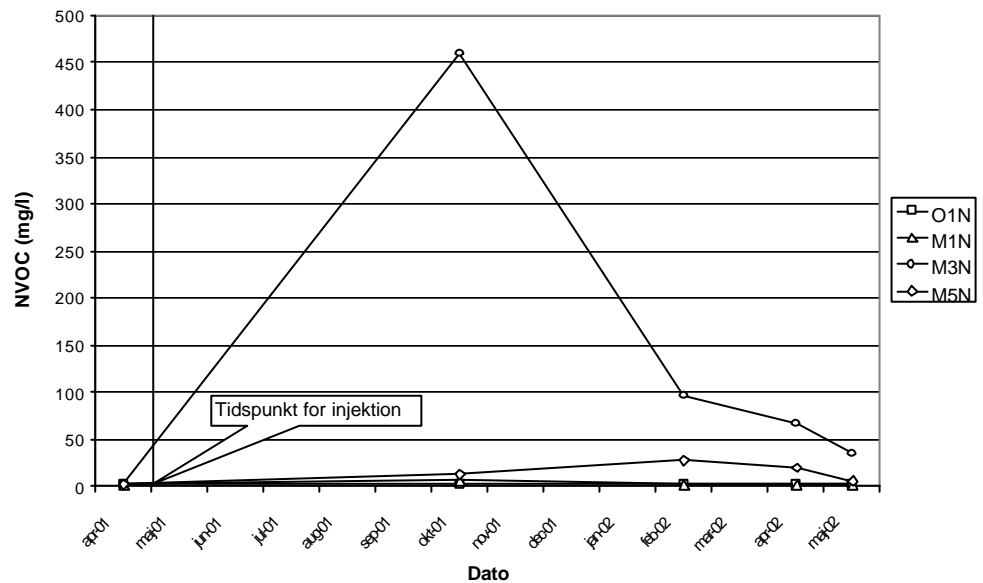
Sulfatindholdet (figur 3.17) er stort set uændret i forhold til april måned, med niveauer omkring 100 – 200 mg/l og stigende koncentrationer med større dybde i grundvandsmagasinet. Eneste undtagelse er M3N, hvor der i oktober kun er konstateret et sulfatindhold på 1 mg/l i modsætning til 150 mg/l i april måned. At det skyldes en betydelig mikrobiologisk sulfatreduktion understøttes af en stigning i indholdet af sulfid (fra <0,010 til 0,27 mg/l). Der er imidlertid også konstateret stigning i sulfidindholdet i andre filtre uden, at der er set en tilsvarende reduktion i sulfatindholdet. En forklaring herpå kan være, at sulfid dannes andre steder i grundvandsmagasinet og transporteres med grundvandsstrømmen. Det vurderes, at der foregår mikrobiologisk sulfatreduktion i M3N, samt begyndende sulfatreduktion i O2N, M1M, M2M og M2N. Dette er tildels sammenfaldende med registrering af svovlbrintelugt ved de indledende ilt- og nitratmålinger.

Monitering på udvalgte filtre

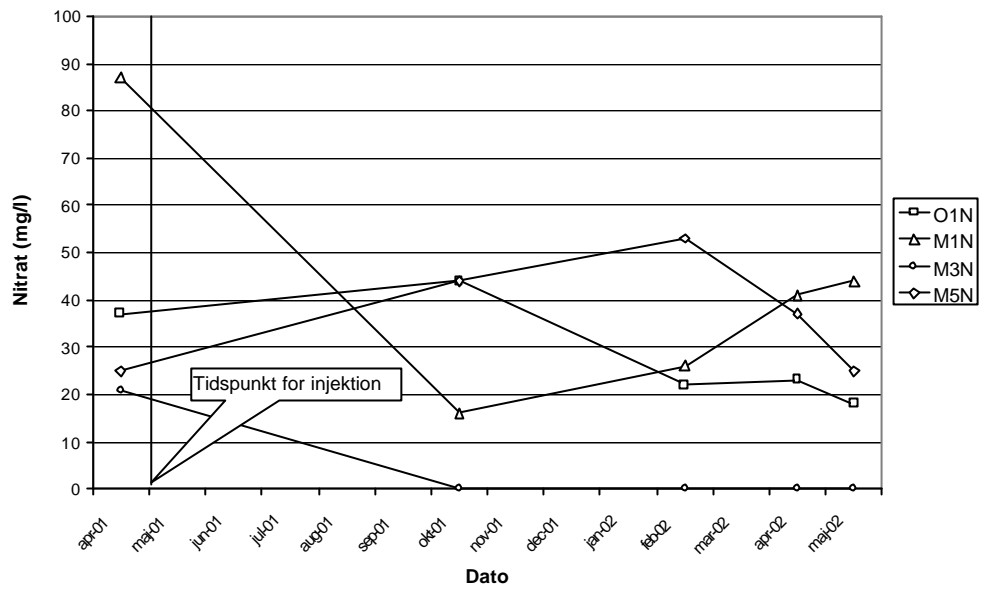
Efter den fulde monitoringsrunde blev udviklingen fulgt i fire filtre, hvor der var de mest lovende forhold for reduktiv deklorering. Figur 3.18 – 3.23 viser udviklingen i koncentrationsudviklingen af substrat, NVOOC, nitrat, jern(II), sulfat og metan, fra før injektion til ca. 1 år efter injektionen i boring O1N, M1N, M3N og M5N.



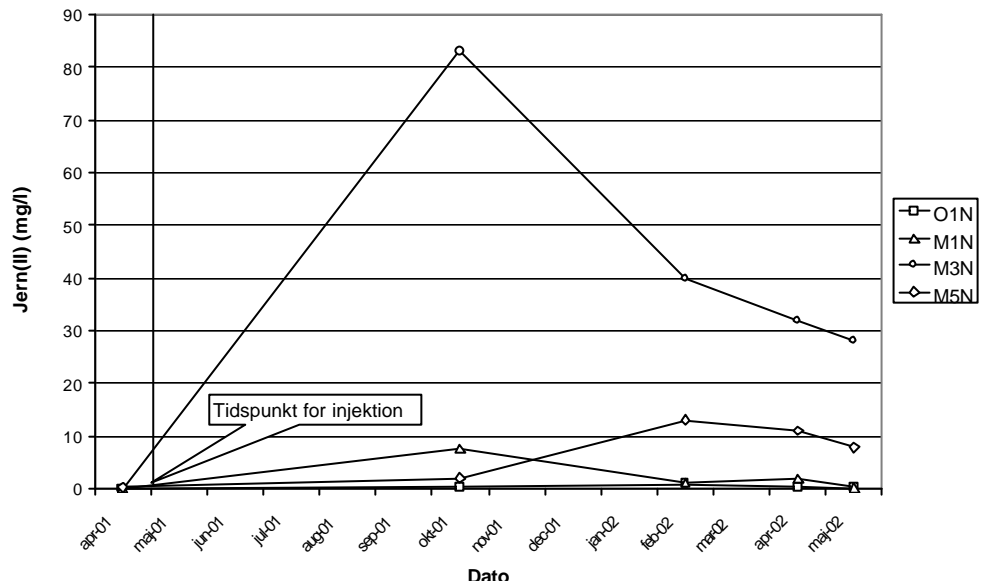
Figur 3.18 Udvikling i koncentration af laktat+nedbrydningsprodukter indtil 12 mdr. efter injektion af HRC/Primer



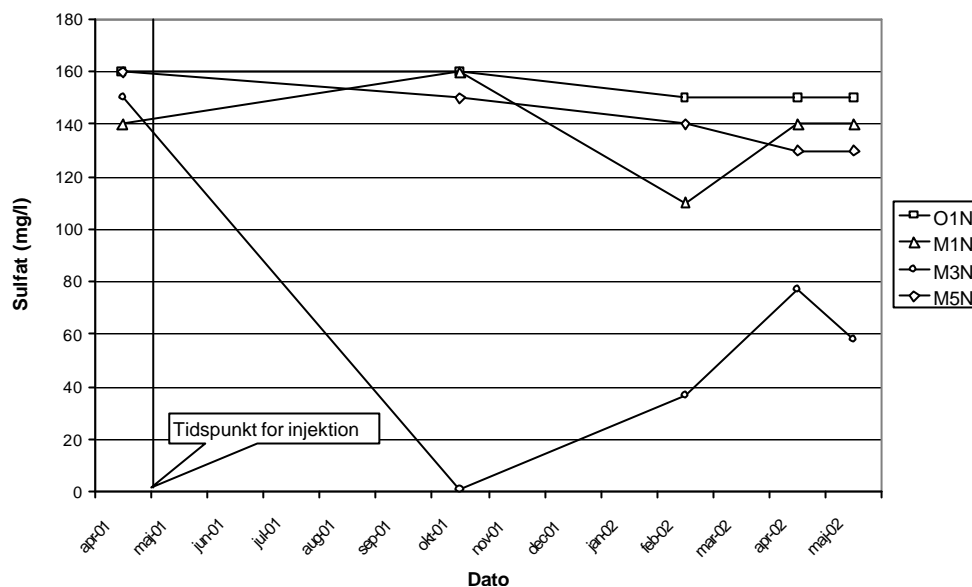
Figur 3.19 Udvikling i koncentration af NVOOC indtil 12 mdr. efter injektion af HRC/Primer



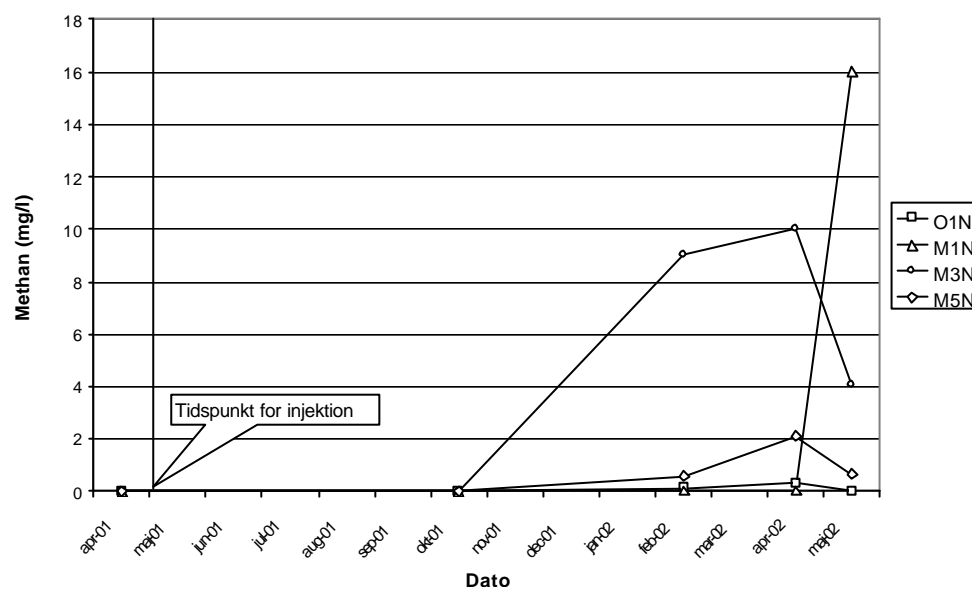
Figur 3.20 Udvikling i koncentration af nitrat indtil 12 mdr. efter injektion af HRC/Primer



Figur 3.21 Udvikling i koncentration af jern(II) indtil 12 mdr. efter injektion af HRC/Primer



Figur 3.22 Udvikling i koncentration af sulfat indtil 12 mdr. efter injektion af HRC/Primer



Figur 3.23 Udvikling i koncentration af metan indtil 12 mdr. efter injektion af HRC/Primer

Udviklingen i indholdet af laktat og nedbrydningsprodukter efter injektionen (figur 3.18) viser, at der efter den fulde monitoringsrunde i oktober sker et fald i indholdet af laktat og nedbrydningsprodukter. Efter 12 måneder er indholdet stort set tilbage til niveauet før injektionen. Eneste undtagelse er O3N, hvor der fortsat ses moderate indhold af laktat og nedbrydningsprodukter. Udviklingen i indholdet af substrat svarer godt overens med Regensis' estimat af "levetiden for HRC" på ca. 1 år. I figur 3.18 er det antaget, at der ikke var laktat og nedbrydningsprodukter i grundvandet før injektionen (der er ikke foretaget analyser af laktat og nedbrydningsprodukter før injektionen).

Udviklingen i koncentrationen af de laktat og nedbrydningsprodukter afspejles i indholdet af NVOC (figur 3.19). Overordnet ses det samme billede som figur 3.18. Indholdet af NVOC er dog generelt lavere end summen af de laktat og nedbrydningsprodukter, hvilket skyldes at NVOC er et mål for den

ikke-flygtige fraktion af det organiske stof. Eksempelvis er der stort set ikke konstateret forhøjede NVOC indhold i M1N, selv om der er konstateret betydelige indhold af laktat og nedbrydningsprodukter.

Der er gennemført en pH-måling i juni 2002 (Andersen et al., 2002). Målingen viser at pH på dette tidspunkt er tilbage til neutrale værdier, hvilket bekræfter, at substratindholdet atter er aftagende.

Iltindholdet er som forventet stabilt, lavt i de udvalgte nedre filtre. Af figur 3.20 fremgår det, at der fortsat ikke er konstateret nitrat over analysemetodens detektionsgrænse i M3N efter injektion af HRC/Primer. Indholdet er generelt faldende i O1N. I M1N er nitratindholdet atter stigende efter et indledende kraftigt fald. Udviklingen i M5N er mere usikker, men kan tolkes som et fald i den sidste del af forløbet.

Udviklingen viser, at der er vedvarende kraftigt reducerede forhold i M3N, mens forholdene i M1N efter en kraftig reduktion er på vej tilbage til de oprindelige forhold før injektionen. I M5N er der i slutningen af forløbet konstateret begyndende fald i nitratkoncentrationen, hvilket kan skyldes, at substratet har spredt sig i større afstand nedstrøms injektionsfeltet. Det sene fald i nitratkoncentration i O1N kan ikke umiddelbart forklares med et øget indhold af substrat, da boringen er beliggende opstrøms injektionsfeltet.

Figur 3.21 viser, at indholdet af jern(II) er faldende i M3N efter de høje indhold observeret i oktober. I O1N og M1N er der også konstateret et fald efter et forhøjet indhold i oktober. Indholdet i disse to filtre er stort set tilbage til indholdet før injektionen. I M5N ses der først en stigning i indholdet af jern(II) i februar 2002, hvorefter indholdet ser ud til at være på vej ned igen. 12 måneder efter injektionen er der stadig moderat forhøjede indhold af jern(II) i M3N og M5N.

Sulfatindholdet (figur 3.22) er temmelig konstant, højt i O1N, M1N og M5N. I M3N ses derimod et kraftigt fald i sulfatindholdet i oktober 2001. Indholdet er herefter stigende. 12 måneder efter injektionen er indholdet dog stadig markant lavere end før injektionen.

Figur 3.23 viser en kraftig stigning i metan i M1N og M3N i slutningen af perioden efter jern(II)indholdet og sulfatindholdet er på vej tilbage til niveauerne før injektionen. Metandannelsen vurderes at stamme fra metanogene mikroorganismers omsætning af substrat og evt. bakteriebiomasse opbygget i forbindelse med nitrat-, jern- og sulfatreduktionen.

Brintmålinger blev foretaget i udvalgte filtre (M1N, M3N, M5N, O1N) i juni 2002 (Andersen et al., 2002). M1N og M5N viste meget lave brintniveauer (0,07-0,13 nM) som indikerer svagt reducerede forhold, mens O1N udviste et lidt højere niveau svarende til mere reducerede forhold. M3N er den mest interessante, da brintniveauet her er 3,5 nM, hvilket indikerer stærkt reducerede forhold. Der er en rimelig overensstemmelse mellem disse niveauer og observationerne fra de øvrige redoxfølsomme parametre. M3N har fx det højeste NVOC niveau, laveste nitratkoncentration, højeste koncentration af jern(II) og laveste koncentration af sulfat. Alt sammen indikatorer for stærkt reducerede redoxforhold.

Udviklingen kan sammenfattes på følgende vis; de højeste indhold af substrat er registreret i oktober måned, ca. 5 måneder efter injektionen. Samtidig ses

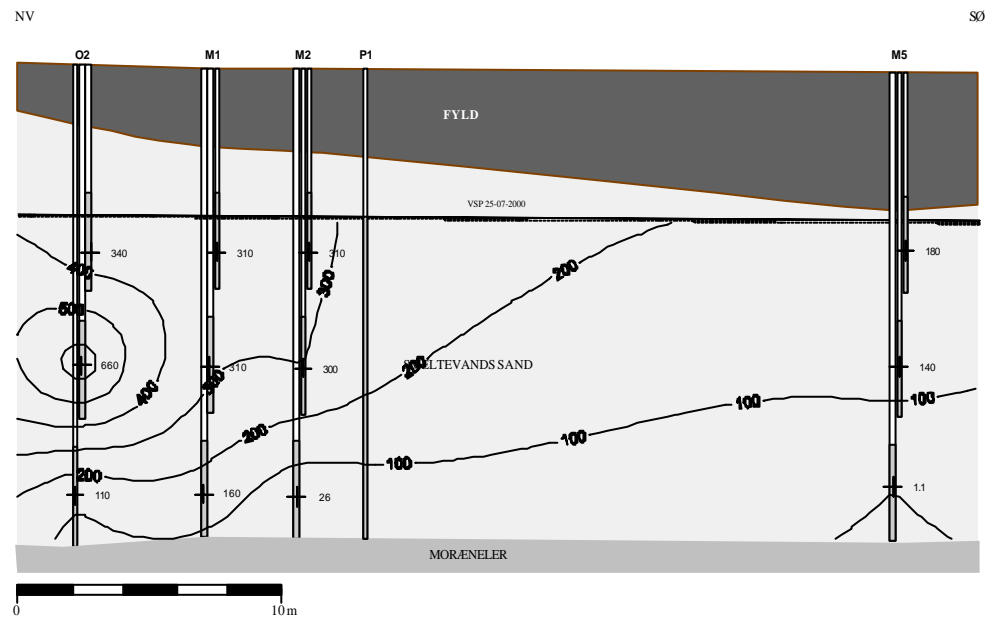
kraftigt reducerede forhold på dette tidspunkt. Således er der konstateret betydelig dannelse af jern(II) og fjernelse af nitrat og sulfat i oktober, hvilket indikerer omsætning af substratet under nitrat-, jern, og sulfatreducerende forhold. Efterhånden som substratindholdet atter falder, som følge af transport og nedbrydning, ses et fald i jern(II) og en stigning i sulfat, samt en produktion af metan. Forholdene 12 måneder efter injektionen er dog ikke tilbage til situationen for injektionen. De optimale forhold for reduktiv deklorering vurderes at have været tilstede i en periode omkring oktober 2001, hvor der sker betydelig sulfatreduktion men endnu ingen metanogenese. Mest lovende er forholdene i M3N, men også M1N udviser mere reducerede forhold i perioden fra oktober 2001 til marts 2002.

3.2.2 Klorerede opløsningsmidler

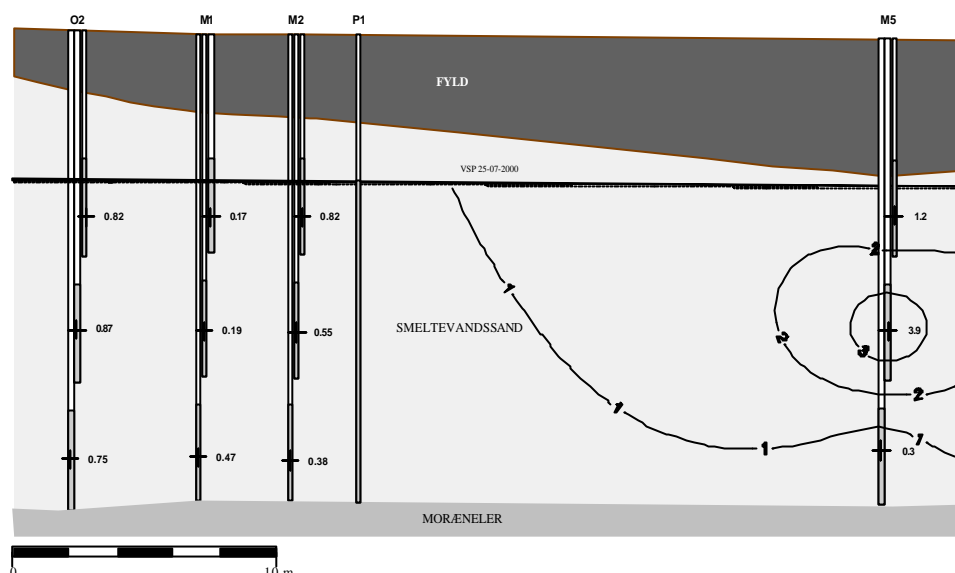
Såvel før (april 2001) som efter (oktober 2001) injektionen af HRC/primer blev der gennemført en monitoringsrunde hvor bl.a. forureningsforholdene blev kortlagt i testfeltet. Indholdet af PCE og *cis*-DCE er vist i bilag L, for hvert "lag" i grundvandszonen. PCE er moderproduktet og *cis*-DCE er det af nedbrydningsprodukterne, der oftest ophobes i en ufuldstændig reduktiv deklorering.

Før injektion af HRC/Primer

Figur 3.24 og 3.25 viser den vertikale udbredelse af hhv. PCE og *cis*-DCE langs grundvandetets strømningretning før injektion af HRC/Primer.



Figur 3.24 Vertikal udbredelse af PCE før injektion af HRC/Primer ($\mu\text{g/l}$)



Figur 3.25 Vertikal udbredelse af *cis*-DCE før injektion af HRC/Primer ($\mu\text{g/l}$)

Som det fremgår af figur 3.24 er de højeste indhold af PCE konstateret i den øvre del af grundvandsmagasinet med indhold i størrelsesordenen 200 - 500 $\mu\text{g/l}$. Indholdet er aftagende i større afstand fra kildeområdet (boring M5). Af den horisontale udbredelse af PCE (bilag L), fremgår det, at de højeste koncentrationer ligger i den nordøstlige del af testfeltet. Boring M5 er den boring i fjernfeltet, hvor der er konstateret de laveste indhold af PCE. Boringen vurderes at stå optimalt i forhold til injektionsfeltet, da det er den eneste af borerne i fjernfeltet, hvor der ses en stigning i indholdet af laktat og nedbrydningsprodukter efter injektionen af HRC. De lave koncentrationer af PCE i M5N vurderes ikke at stamme fra en naturlig nedbrydning af PCE, men et ujævnt spredningsmønster i grundvandet. En mulig forklaring kan være at de lange filterstrækninger (3,5 meter) primært inddrager vand fra et lag med lavt indhold af PCE og samtidig inddrager vand fra et mindre lag med højt indhold af laktat og nedbrydningsprodukter.

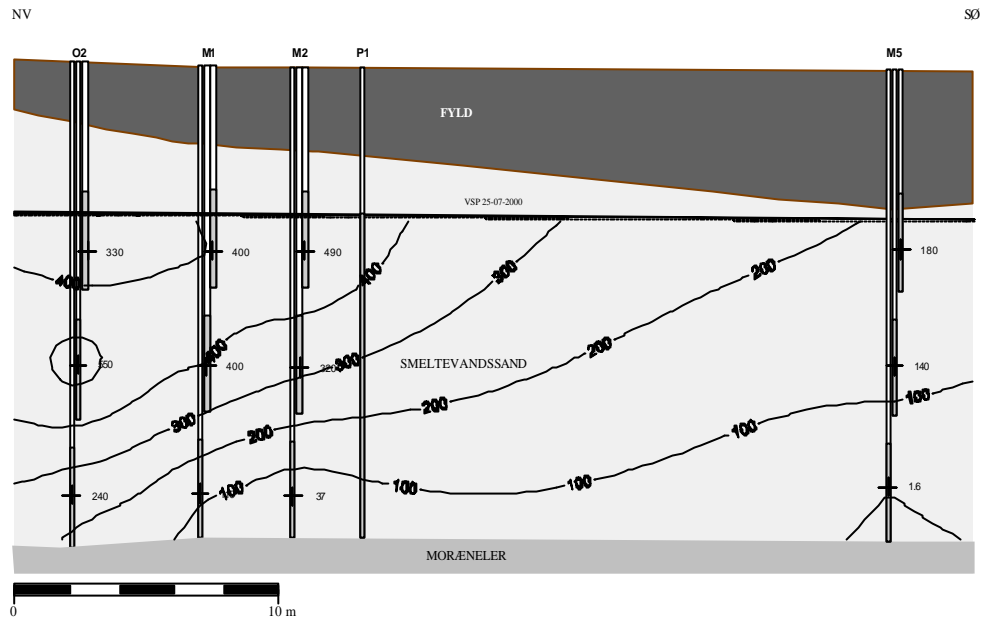
Den vertikale udbredelse af TCE følger billedet af PCE. Af data i bilag K ses, at de højeste indhold er konstateret i de øvre filtre. Billedet af den horisontale TCE udbredelse er mere uklar. Indholdet af TCE ligger i størrelsesordenen 10 $\mu\text{g/l}$, med de højeste indhold i fjernfeltet (op til 51 $\mu\text{g/l}$ i M4Ø).

Koncentrationen af *cis*-DCE (figur 3.25) viser at der generelt er lave indhold i størrelsesordenen et par $\mu\text{g/l}$. Af den horisontale udbredelse af *cis*-DCE (bilag L) ses, at det højeste indhold på 12 $\mu\text{g/l}$ findes i M6M. Indholdet er så højt, at det ikke kan afvises, at det stammer fra lokale områder med igangværende reduktiv deklorering. De resterende filtre viser dog indhold i samme størrelsesorden som på figur 3.25. Tilstedeværelsen af *cis*-DCE i disse lave koncentrationer vurderes ikke at stamme fra en igangværende naturlig reduktiv deklorering på lokaliteten. Centralt i kildeområdet i umættet zone er der også konstateret små indhold af *cis*-DCE, hvilket tolkes som værende urenheder i det oprindelige rensmiddel.

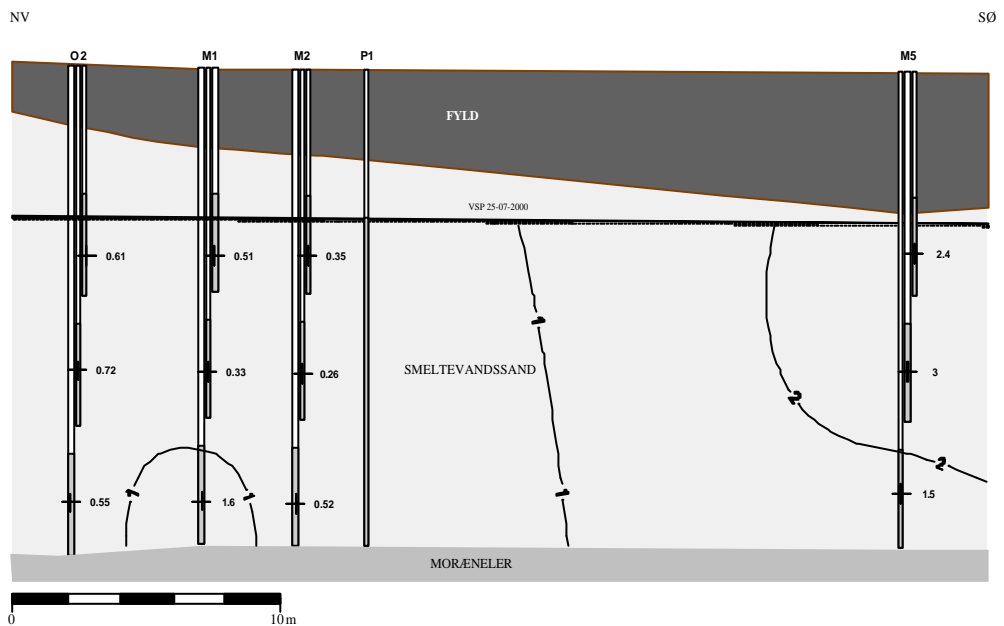
Der er generelt kun konstateret trans-DCE i enkelte filtre i ganske lave koncentrationer og der er ikke konstateret vinylklorid (VC) i nogen af filtrene. Der er heller ikke observeret ethen i nogen af filtrene. Disse observationer understøtter tesen om, at der ikke foregår naturlig reduktiv deklorering.

Efter injektion af HRC/Primer
Fuld monitoringsrunde

Figur 3.26 og 3.27 viser den vertikale udbredelse af hhv. PCE og *cis*-DCE langs grundvandets strømningretning *efter* injektion af HRC/Primer.



Figur 3.26 Vertikal udbredelse af PCE 5 måneder efter injektion af HRC/Primer (µg/l)



Figur 3.27 Vertikal udbredelse af *cis*-DCE 5 måneder efter injektion af HRC/Primer (µg/l)

Som det fremgår af figur 3.26, er indholdet af PCE 5 måneder efter injektionen af HRC/Primer stort set uændret i forhold til situationen før injektionen. Indholdet af PCE svinger noget, når man betragter den horisontale udbredelse (bilag L), men den generelle tendens til høje koncentrationer i den nordøstlige del af testfeltet ses stadig. Der er således ikke set en signifikant reduktion af PCE som følge af tilsætning af HRC/Primer.

TCE indholdet er stort set uændret i forhold til situationen før injektion af HRC/Primer.

Mht. indholdet af *cis*-DCE (figur 3.27) er indholdet tilsvarende stort set uændret i forhold til situationen før injektionen. Horisontalt (bilag L) ses tillige en mindre variation, men billedet er stadig lave koncentrationer af *cis*-DCE. Den forventede stigning i *cis*-DCE indholdet er således ikke konstateret 5 måneder efter injektion af HRC/Primer.

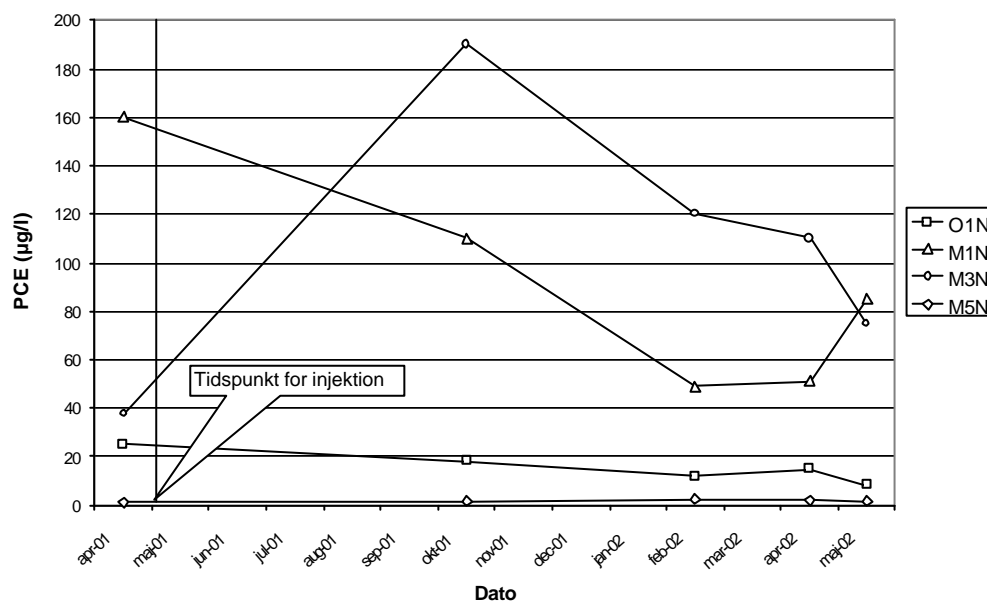
Efter injektionen er der stadig kun konstateret *trans*-DCE i enkelte filtre i ganske lave koncentrationer og der er stadig ikke konstateret vinylklorid (VC) eller ethen i nogen af filtrene.

Den overordnede forureningsudbredelse er ikke blevet ændret af injektionen af HRC og HRC Primer. I fjernfeltet er der fortsat konstateret lave indhold i de nedre filtre i forhold til nærfeltet, hvilket må tilskrives forskelle i de hydrauliske forhold. Boring M5 viser det laveste indhold af klorerede opløsningsmidler, hvilket muligvis skyldes, at boringen kan være placeret mellem to forureningsfaner – den ene stammende fra Jægersborg Allé 24 og den anden fra Trunnevangen 2.

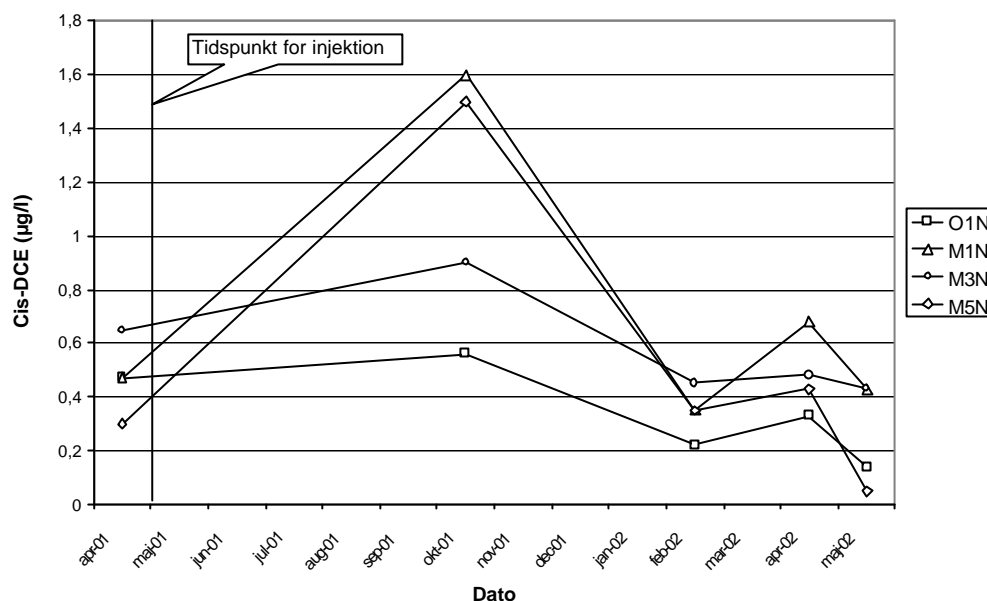
Monitering på udvalgte filtre

På samme måde som ved redoxkemien og substratforholdene blev udviklingen efterfølgende fulgt i de samme fire udvalgte filtre, hvor de mest lovende forhold for reaktiv deklorering var tilstede.

Figur 3.28 og 3.29 viser hele udviklingen i koncentrationen af PCE og *cis*-DCE, fra før injektion til ca. 1 år efter injektionen.



Figur 3.28 Udvikling i koncentration af PCE indtil 12 mdr. efter injektion af HRC/Primer



Figur 3.29 Udvikling i koncentration af *cis*-DCE indtil 12 mdr. efter injektion af HRC/Primer

PCE indholdet i M3N (figur 3.28), hvor de mest favorable forhold eksisterer, viser et meget svingende forløb. Omkring oktober 2001, hvor de mest optimale redoxforhold blev registreret var PCE indholdet højest. Siden er det faldet igen, men har ikke nået niveauet svarende til før injektionen. Indholdet af PCE i M1N og O1N viser generelt faldende tendens i perioden, mens indholdet i M5N er meget lavt (1-2 µg/l) i hele perioden. Det generelle fald i PCE indhold vurderes at stamme fra oprensningseffekterne af airsparging og vakuumventilation i kildeområdet.

Udviklingen i indholdet af *cis*-DCE (figur 3.29) udviser et mere ensartet forløb. Den generelle tendens er svagt faldende efter en indledende stigning i oktober. Faldet i *cis*-DCE understøtter tesen om, at det er den igangværende fjernelse af forurening i kildeområdet, der er hovedårsagen til faldet. I tilfælde af stimuleret reduktiv deklorering ville man forvente at se en stigning i *cis*-DCE samtidig med faldet i PCE indholdet.

3.3 Ændringer i de hydrauliske forhold

Et af formålene med projektet var at belyse effekten af substrattilsætningen og den forventede mikrobielle vækst på de hydrauliske forhold. Før injektionen blev der gennemført en pumpetest til belysning af de hydrauliske forhold. Ifølge planen skulle der tillige gennemføres en ny pumpetest efter afslutning af monitorings-programmet, til sammenligning med den første pumpetest. Det er imidlertid valgt ikke at gennemføre den sidste pumpetest, da den ikke vurderes at kunne give svar på, hvorvidt tilsætningen af substrat har påvirket de hydrauliske forhold.

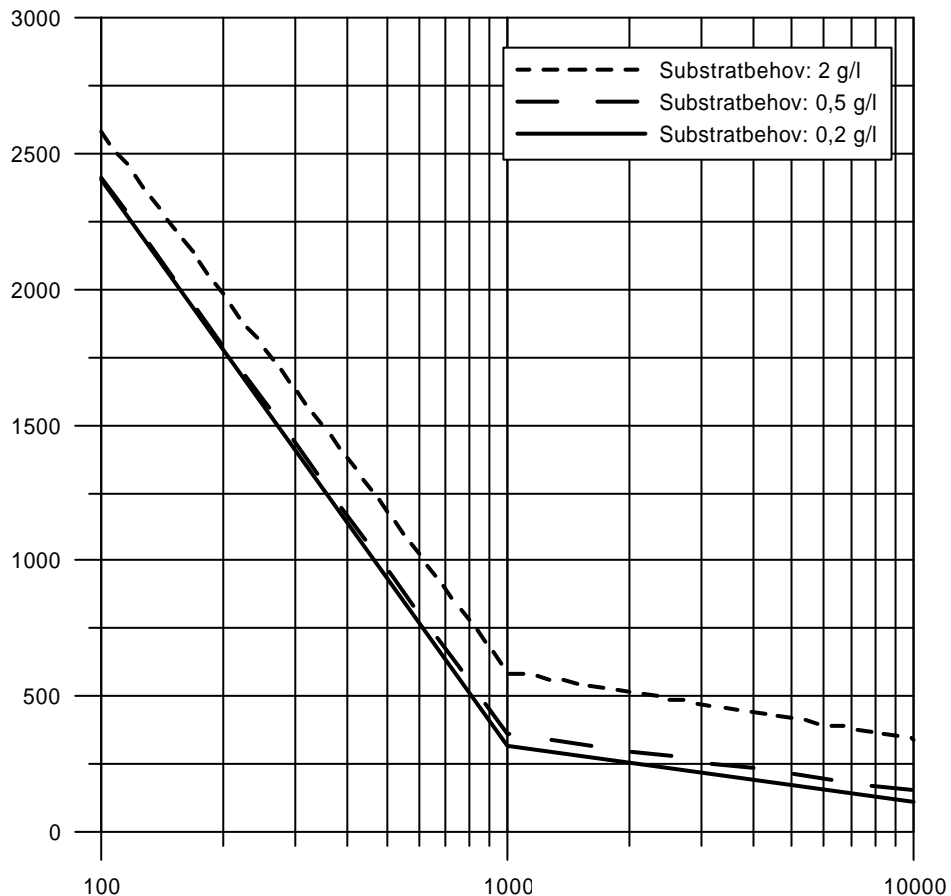
Forudsætningen for en sammenligning af de to pumpetest var en forholdsvis jævn fordeling af substrat over hele dybden af grundvandsmagasinet. Da substratet fortrinsvis findes i den nedre del af grundvandsmagasinet, er den primære bakterievækst også at finde i dette område. Effekten af tilklogning i den nedre del af grundvandsmagasinet, vurderes ikke at kunne ses ved et nyt pumpeforsøg.

3.4 Overordnet økonomisk vurdering af oprensning ved HRC

Et af formålene med projektet var at foretage en overordnet vurdering af oprensning baseret på HRC. For at kunne gennemføre en sådan vurdering forudsættes det naturligvis, at substratet har den ønskede effekt til fjernelse af de klorerede opløsningsmidler. I det konkrete projekt er det ikke lykkedes at stimulere den reductive deklorering og dermed skabe en komplet fjernelse af de klorerede opløsningsmidler. Den efterfølgende økonomiske vurdering er derfor baseret på den teoretiske effektivitet af HRC som substrat.

Overordnet set har koncentrationen af de klorerede opløsningsmidler (typisk målt i $\mu\text{g/l}$) kun meget lille effekt på behovet for substrat. Langt størstedelen af substratet går til fjernelse af konkurrerende elektronacceptorer (typisk målt i mg/l), såvel opløste som fastsiddende. Det er kun ca. 1 promille af det samlede substratbehov der går til reaktiv deklorering. De kritiske faktorer for økonomien i en oprensning baseret på HRC er derfor de eksisterende redoxforhold, geokemien og de hydrauliske forhold.

I det følgende er taget udgangspunkt i de konkrete forhold på Jægersborg Allé, og det er forsøgt at illustrere, hvilken økonomisk betydning de forskellige forhold har på den samlede økonomi. Aktiviteterne forbundet med teknologiudviklingsdelen af projektet er forsøgt udeladt, således at økonomien bedst muligt afspejler en traditionel afværagesag baseret på HRC. Figur 3.30 illustrerer de estimerede udgifter til in-situ behandling af forurenet grundvand med HRC (teoretisk set uafhængig af forureningsgrad).



Figur 3.30 Pris for in-situ behandling af forurenet grundvand via HRC

Det varierende substratbehov, vist ved de tre kurver på figur 3.30, skyldes alene forskelle i redoxkemien. Således svarer et substratbehov på 2 g/l til stærkt oxiderede forhold, mens substratbehovet på 0,2 g/l svarer til anaerobe forhold. På Jægersborg Allé er grundvandsmagasinet svagt oxideret i toppen og anaerobt i bunden. Substratbehovet er her estimeret til ca. 0,5 g/l.

Tabel 3.5 viser prisberegningen for de tre typer substratbehov kombineret med forskelligt behandlingsvolumen.

Tabel 3.5 Prisberegning for oprensning baseret på HRC

Substratbehov	0,2 g/l			0,5 g/l			2 g/l		
Partikelhastighed (m/år)	4	40	400	4	40	400	4	40	400
Vandmængde (m ³)	100	1000	10000	100	1000	10000	100	1000	10000
Samlet substratbehov (kg)	20	200	2000	50	500	5000	200	2000	20000
Udgift: (kr.)									
Borearbejde	60000	60000	270000	60000	60000	270000	60000	60000	270000
Injektion	20000	20000	100000	20000	20000	220000	20000	10000	750000
Substrat	5000	23000	210000	6000	60000	470000	23000	210000	1700000
Monitering	45000	45000	200000	45000	45000	200000	45000	45000	200000
Honorar	110000	165000	340000	110000	175000	365000	110000	175000	515000
Total (kr.)	240000	313000	1120000	241000	360000	1525000	258000	590000	3435000
Behandlingspris pr. m ³ (kr.)	2400	313	112	2410	360	152,5	2580	590	343,5

Nedenfor er gengivet forudsætningerne for prisberegningen i tabel 3.5.

- Akviferdybde = 10 meter
- Fanebredde = 10 meter
- Behandling af 1 års grundvandstransport gennem 10x10 meter
- Porøsitet = 0,25
- 3 filtre placeret opstrøms injektionen (fast post)
- 3 filtre placeret pr. 500 m² forureningsfane, dog minimum 1 x 3 filtre nedstrøms injektionen
- 1 boring med 3 filtre koster 30.000 kr.
- 225 kg. substrat pr injektionspunkt
- Et injektionspunkt = 10.000 kr. Dog minimum 20.000 kr. pr. sag.
- 1 analysepakke til monitering indeholder klorerede opløsningsmidler, nedbrydningsprodukter, TOC, ilt, nitrat, jern, sulfat = 2.500 kr.
- Der gennemføres en analyserunde før injektion og to analyserunder efter injektionen
- Honorar dækker sagsbehandling, koordinering og tilsyn med feltarbejde, vandprøvetagning og rapportering
- Priserne for HRC er fastsat ud fra priser oplyst af Regenesi

Prisen for behandling af en kubikmeter forurenede grundvand ved små vandmængder er betydeligt højere end tilfældet ved større vandmængder. Dette skyldes dels, at prisen er udregnet på baggrund af en forureningsdistribution og geologi svarende til Jægersborg Allé, dels at der naturligvis er nogle minimumsudgifter forbundet med gennemførelse af et projekt. Såfremt der er tale om en mindre forurening i et mere terrænnært beliggende grundvandsmagasin, vil behandlingsprisen pr. kubikmeter grundvand være betydeligt lavere, også ved små vandmængder.

I forsøget ved Jægersborg Allé blev det beregnede behandlede vandvolumen opgjort til 5.225 m³. Ved denne vandmængde ligger behandlingsprisen jf. figur 3.30 og tabel 3.5 ca. på 150 kr/m³. Herved bliver den samlede estimerede pris for 1 års oprensning (5.225 m³ x 150 kr/m³) knap 785.000 kr. I det konkrete tilfælde vil de økonomiske midler modsvare en fjernelse af (5.225 m³ x 0,5 g/m³) godt 2,5 kg klorerede opløsningsmidler. Den lille mængde klorerede opløsningsmidler der potentielt kan renses op, skyldes primært at forureningsgraden i grundvandet er lav.

Af ovenstående betragtninger er det klart, at det er en bekostelig metode til fjernelse af klorerede opløsningsmidler, særligt når behandlingen skal gentages efter 1 år. Det skal dog holdes for øje at en stor del af udgiften for det første år består i etablering af borer mv. En reinjektion af HRC efter et år vil desuden være betydelig billigere, da en stor del af den oxiderede pulje af sedimentbundet jern allerede vil være fjernet. Denne pulje fornyes ikke i behandlingszonen, i modsætning til ilt, nitrat og sulfat, der kontinuerligt tilføres behandlingszonen sammen med de klorerede opløsningsmidler. Set i forhold til fjernelse af de klorerede opløsningsmidler er det også klart, at man får mest "miljø for pengene" ved at behandle forureningsfanen så tæt på kildeområdet som muligt.

4 Diskussion

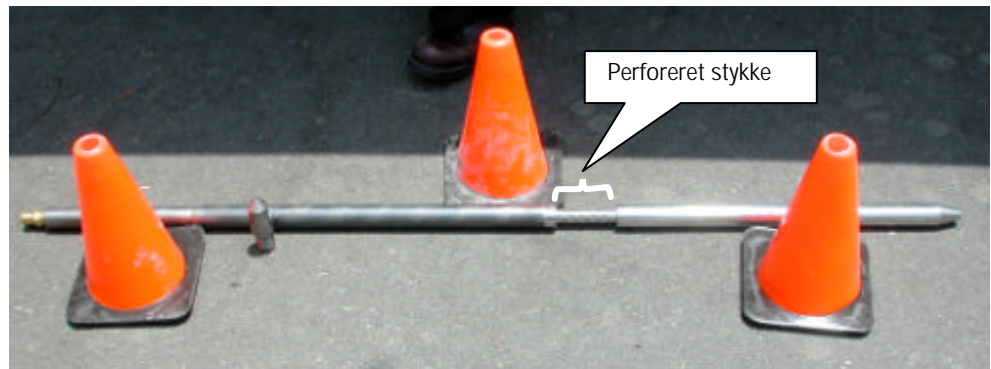
Forløbet af pilotforsøget har vist sig markant anderledes end først antaget på to centrale områder. For det første er det ikke lykkedes at få en homogen tilsætning af HRC/Primer til grundvandsmagasinet, for det andet er det ikke lykkedes at initiere den reductive deklorering, selv om redoxforholdene tilsyneladende er optimale i dele af grundvandsmagasinet.

4.1 Substratfordeling

I afsnit 3.3.3. blev forholdene omkring injektionen af substrat behandlet. Injektionsmetoden "open tip" blev valgt på baggrund af anbefalinger fra Regenesi, da geologien af sandlaget blev vurderet at være rimelig homogen. Der var observeret forskelle i kornstørrelse og hydraulisk ledningsevne som funktion af dybden, men ikke så store at en "open tip" injektion blev vurderet til at være uegnet.

Det vurderes, at den primære årsag til den ujævne vertikale fordeling af substrat skyldes kombinationen af "open tip" injektionen (med et tryk på ca. 90 bar) og den højere permeabilitet i bunden af grundvandsmagasinet. Forskelle i massefylde, viskositet og temperatur mellem substratet og grundvandet vurderes ikke at have nogen signifikant betydning for udbredelsesmønstret af substratet. I forbindelse med injektionen blev der anvendt et initialtryk på ca. 90 bar. Ved hver injektionsdybde blev gjort et ophold indtil den korrekte mængde substrat var blevet tilført. Tiden ved injektionsskudene varierede meget i løbet af injektionen fra få minutter til over 10 minutter. Denne forskel i tid indikerer, at al substratet ikke blot er løbet ud gennem bunden af boringen, men at den lokale permeabilitet omkring injektionspunktet har haft indflydelse. Dette indikerer igen, at en del af substratet er blevet tilført formationen ud for injektionspunktet.

Før projektet blev det overvejet at lave en injektion startende fra toppen af magasinet til bunden af magasinet, dvs. injektion mens borestængerne rammes ned. Der er imidlertid store vanskeligheder ved at anvende en perforeret injektionsspids, der tillader passage af HRC. En sådan injektionsspids vil risikere at blive tilklogget med geologisk materiale ligesom den sandsynligvis vil være for svag til at modstå det store modtryk i formationen under nedramning af borestængerne. Siden injektionen på Jægersborg Allé er der udviklet nye injektionsspids, der tillader bedre kontrol over den vertikale udbredelse. En sådan spids er vist på figur 4.1.



Figur 4.1 Specialudviklet injektionsspids til "top til bund" injektion fra firmaet Environex i USA

Injektionsspidsen på figur 4.1 anvendes til en injektion gående fra toppen til bunden af magasinet. Princippet er, at injektionsspidsen er kompakt under nedramningen. Ud for den ønskede injektionsdybde trækkes borestængerne 10-20 cm retur, hvorved der blottes et perforeret stykke midt på injektionsspidsen (se figur 4.1). Gennem det perforerede stykke tilføres formationen HRC. Den øvre og nedre del af injektionsspidsen forhindrer HRC i at trænge hhv. op eller ned i formationen. Injektionsspidsen er desuden forsynet med en kontraventil, der sikrer at HRC ikke skyder op gennem borestængerne, når disse på- eller afmonteres.

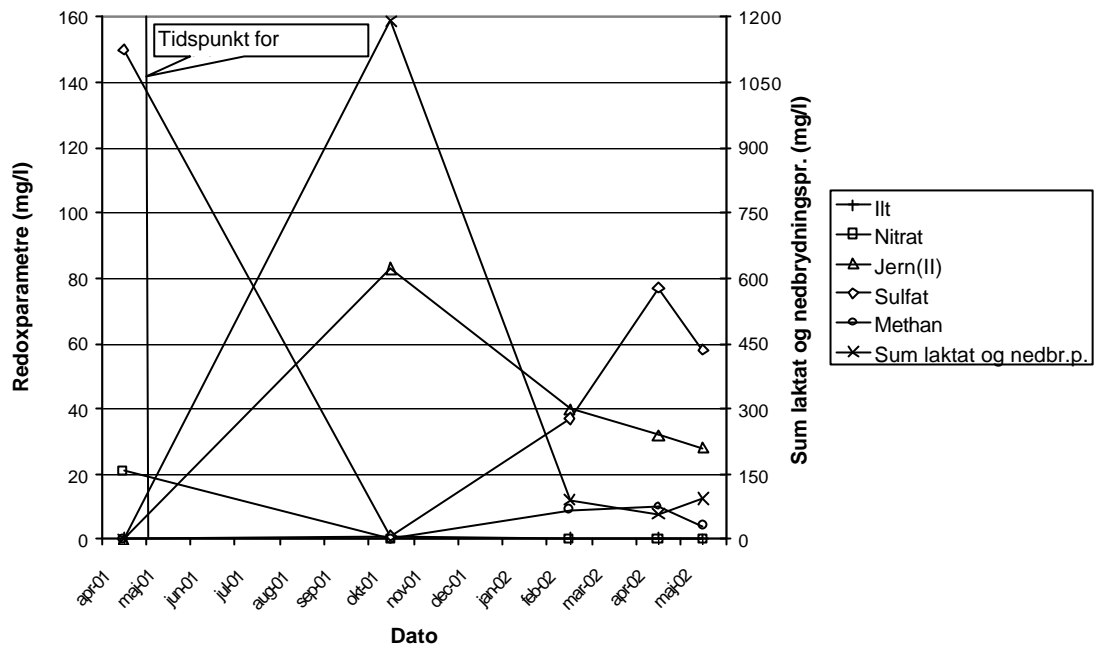
Udfordringen ved injektionen af HRC er at få et temmelig tykflydende substrat til at fortrænge vand i sedimentets porer. Injektion af et mere tyndflydende substrat under lavere tryk og over længere tid vil sandsynligvis give en mere homogen fordeling.

Diskussionen af tyndflydende kontra tykflydende substrater er dog ikke så entydig. Fordelen ved HRC er netop at det er en tykflydende polymer, der langsomt frigiver laktat. En injektion af et mere tyndflydende substrat vil betyde en hurtige opløsning og transport med grundvandet, hvorved hele kulstofpuljen udvaskes for hurtigt. En løsning på dette kunne være etablering af et recirkulations system, hvor grundvandet pumpes op nedstrøms injektionspunktet og atter tilsættes i injektionspunktet sammen med yderligere substrat. En anden løsning kan være installation af et permanent system af lanser, hvor der kontinuerligt tilføres substrat i små koncentrationer.

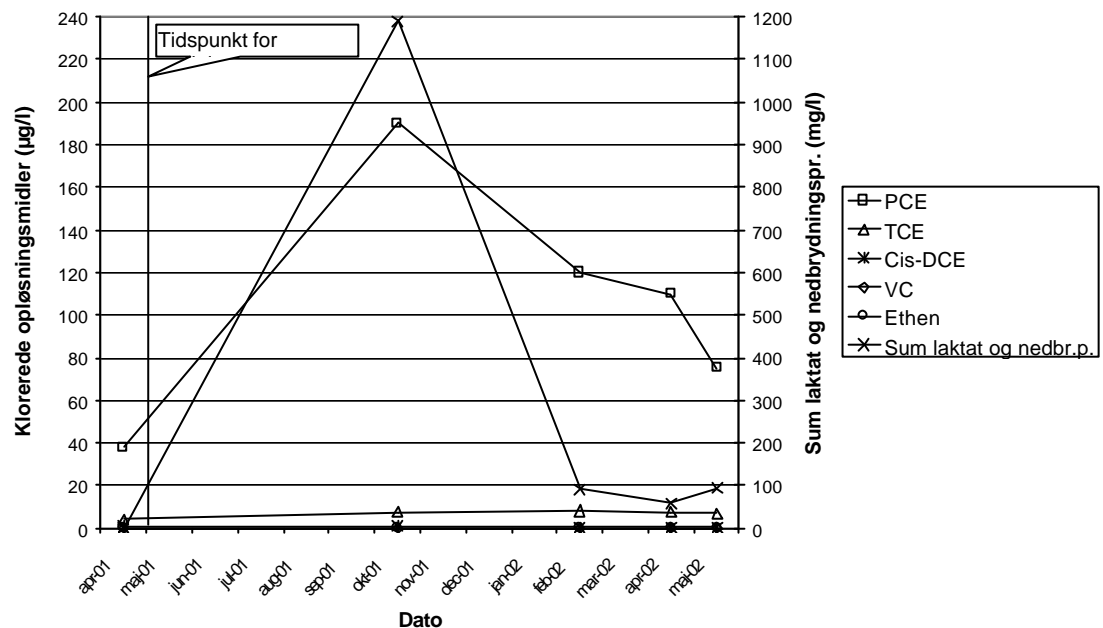
4.2 Redox forhold, mikrobiologi og anaerob deklorering

Tilsætningen af substrat gav signifikante ændringer i grundvandskemi, særligt i den nedre del af grundvandsmagasinet, tættest på injektionen. Der var en sammenhæng mellem høje koncentrationer af substrat og et skift i redoxforholdene i mere reduceret retning. I perioden fra oktober 2001 og et par måneder frem, vurderes det, at forholdene har været gunstige for reduktiv deklorering omkring borerne (fx M3N) i dette område. Efter denne periode aftager substratkoncentrationen, sulfatindholdet stiger og jern(II) indholdet falder. Samtidig med dette ses en begyndende metandannelse.

Figur 4.2 og 4.3 viser udviklingen af hhv. redoxkomponenter og klorerede opløsningsmidler sammen med substratudviklingen i M3N. Figurene illustrerer på udmærket vis det sekventielle forbrug af elektronacceptorer som funktion af substrattilsætningen og den efterfølgende effekt på koncentrationen af klorerede opløsningsmidler.



Figur 4.2 Udvikling i koncentration af redoxkomponenter og substrat i M3N indtil 12 mdr. efter injektion af HRC/Primer



Figur 4.3 Udvikling i koncentration af klorerede opløsningsmidler og substrat i M3N indtil 12 mdr. efter injektion af HRC/Primer

Analyser af de klorerede opløsningsmidler viser imidlertid, at det ikke er lykkedes at initiere den reductive deklorering, da der ikke ses en markant dannelse af nedbrydningsprodukter. I det følgende diskuteres mulige forklaringer på dette fænomen.

Et af de centrale punkter i stimuleret reductiv deklorering ligger netop i ordet *stimuleret*. Det er vurderet på baggrund af data før injektionen, at der ikke fandt reductiv deklorering sted før injektionen af substrat. De centrale mikroorganismer i den anaerobe deklorering, har enten ikke været tilstede eller har ikke været aktive. Der er således behov for en *initiering* af processerne og ikke *stimulering* af en allerede igangværende proces.

Såfremt mikroorganismene ikke er naturligt tilstede, er det måske ikke muligt at initiere processerne. Diskussionen handler om, hvorvidt de rette mikroorganismer findes overalt i grundvandsmiljøerne eller kun i visse tilfælde. Der er ikke enighed om dette spørgsmål blandt de amerikanske firmaer, som er involveret i teknikkerne omkring reduktiv deklorering. Regenesi oplyste før projektets start, at man også havde positive erfaringer med initiering af reduktiv deklorering på lokaliteter, hvor processerne øjensynligt ikke skete naturligt. Et andet firma – Geosyntec – har den opfattelse, at tilstedeværelsen af de rette mikroorganismer kan være et problem på visse lokaliteter (Cox et al., 2002). De har især oplevet det på lokaliteter, hvor processen resulterer i en ophobning af *cis*-DCE. Dette er er ikke tilfældet i denne sag, hvor der tilsyneladende kun i meget ringe grad, hvis overhovedet sker reduktiv deklorering. Dermed er Jægersborg Allé muligvis ikke en typisk sag, således at andre årsager til manglende reduktiv deklorering bør undersøges.

Det er muligt, at de rette mikroorganismer findes i lille antal på lokaliteten, men at de er inaktive. Det er velkendt at mikroorganismer ofte har lange lagfaser i forbindelse med omstilling af metaboliske processer. De ideelle substrat- og redoxforhold skal således være tilstede tilstrækkeligt længe førend mikroorganismene har opformeret sig og etableret de nødvendige enzymsystemer til den nye metabolisme. På lokaliteten vurderes de rette forhold at have været tilstede i området omkring M3N i et længere stykke tid, op til et halvt år. Spørgsmålet er så, om dette er tid nok i forhold til en eventuel omstillingsfase. Der er observeret lange lagfaser (½-1 år) i litteraturen, og Regenesi taler i deres publikationer om op til 3 måneder. I denne diskussion kan det også spille en rolle, at koncentrationerne af de klorerede opløsningsmidler på Jægersborg Allé er forholdsvis lave, ikke mindst i den nedre del af grundvandsmagasinet. De amerikanske erfaringer er typisk opnået ved koncentrationer i mg/l, mens vi her taler om koncentrationer fra få µg/l til ca. 200 µg/l i M3N. Det kunne være en barriere for udvikling af de nødvendige mikroorganismer eller betyde, at der kræves længere stimuleringsperiode. Det kan dermed ikke afvises, at en fortsat stimulering kan lede til den ønskede initiering af dekloreringsprocessen.

I litteraturen er der ofte lagt vægt på vigtigheden af tilstedeværelsen af brint til den reductive deklorering. Det er vigtigt, at der er de rette koncentrationer af brint tilstede. Er brintkoncentrationen for høj favoriseres de metanogene mikroorganismer, der omdanner kuldioxid og brint til metan. På Jægersborg Allé kunne der konstateres metandannelse 9-12 måneder efter injektionen, hvor substratindholdet var aftagende og de øvrige redoxforhold var på vej tilbage til forholdene før injektionen. Metanmålinger i flere boringer (bl.a. M3N) efter 13½ måneder viste stadig metanproduktion. En samtidig brintmåling i M3N viste en værdi (3,5 nM) indenfor det optimale niveau (2-11 nM) for anaerob deklorering foreslået af Yang og McCarty (1998). Der burde således ikke være en forhindring for processen på dette tidspunkt. Det kan dog ikke udelukkes, at brintniveauet tidligere har være u hensigtsmæssigt højt og derved favoriseret metanproduktion efter ca. 9 måneder (februar 2002).

Det er dog sikkert, at der sker et markant skift i redoxforholdene fra jern- og sulfatreducerende mod metanproducerende forhold. Dette skift kunne hænge sammen med, at jernreduktionskapaciteten er opbrugt på dette tidspunkt. Meget tyder på, at så længe jernreduktionen pågår, vil det forhindre anaerob deklorering. Brintniveauet vil blive holdt på et meget lavt niveau (< 1nM)

svarende til det, som observeres i de øvrige borer i juni 2002 (0,1-0,6 nM). I forhold til de amerikanske erfaringer er betydningen af jernreduktionen meget større på denne lokalitet, og det kan være en medvirkende årsag til, at de optimale forhold ikke opnås i løbet af 1 år.

Den ujævne fordeling af HRC kan også være en årsag til den manglende reductive deklorerings, da det kan give anledning til u hensigtsmæssige geokemiske forhold lokalt eller potentielle toksiske effekter af laktat på mikroorganismene. Tilsætningen af HRC har i boring O2N medført en sænkning af pH værdien fra ca. 7 til 4,2. Dette skyldes, at HRC i ren form er en svag syre. I O2N er der konstateret ren HRC. De lave pH værdier hæmmer sandsynligvis mikrobiel vækst, hvilket kan forklare, hvorfor de største redoxkemiske ændringer ikke sker i denne boring, men i borerne nedstrøms injektionsområdet. I boring M3N, hvor de mest lovende redoxforhold er set, er pH kun ganske svagt sænket fra ca. 7 til 6,4. En sænkning af pH i denne størrelsesorden vurderes ikke at være hæmmende for nogen af de processer, der omsætter substratet. Laktatkoncentrationerne i O2N kunne have en toksisk effekt, men koncentrationerne i de øvrige borer burde ikke give anledning til nogen hæmning af den anaerobe deklorerings.

Samlet vurderes det, at der kan være flere årsager til den manglende initiering af den anaerobe deklorerings på Jægersborg Allé. På det foreliggende grundlag kan der ikke peges på én årsag, men at grundvandsmagasinet grundlæggende er svagt anaerobt, og at de mikrobielle processer ikke foregår naturligt på lokaliteten, vurderes at være nøglefaktorer. De u hensigtsmæssigt høje substratkoncentrationer i visse områder kan forårsage lokale problemer, og forklare de store forskelle i de observerede ændringer i redoxforholdene, men det forklarer sandsynligvis ikke udeblivelsen af anaerob deklorerings i hele grundvandsmagasinet.

4.3 Monitering

Der er tre forhold omkring moniteringen på lokaliteten under pilotprojektet, som vil blive diskuteret:

- Filtersætning.
- Prøvetagningsstrategi.
- Valg af analyseparametre.

Det blev i projektet valgt at anvende relativt lange filtersætninger (3,5 meter) i borerne, da der ønskedes en god dækning over dybden, og det skulle være økonomisk overkommeligt. Boringstypen med lange filtre blev vurderet at være tilstrækkelig til afklaring af den kvalitative problemstilling. Lange filtre betyder, at der sker en opblanding af grundvand over dybden under vandprøvetagning, således at vurderinger af de aktuelle processer kan være vanskelig. Identifikation af mindre områder i grundvandsmagasinet, hvor der foregår reductiv deklorerings kan overses, på grund af opblanding med andre vandtyper. Der kan også lokalt forekomme ekstreme forhold, som ikke afspejles i vandprøver fra sådanne filtre. I forhold til vurdering af årsager til den udeblevne anaerobe deklorerings er det en klar ulempe. Det anbefales, at der ved fremtidige projekter også inddrages borer med kortere filtre og evt. borer med et større antal filtre over dybden (multi level samplers).

Prøvetagningsstrategien i projektet var baseret på et ønske om en kvalitativ vurdering af HRC's evne til at initiere reductiv deklorerings. Det førte frem til

en synoptisk prøvetagning i et stort antal filtre. Da der ikke var den ønskede effekt, og spredningen af substrat var ujævn, ændredes strategien til udtagning af tidsserier i udvalgte boringer. Den synoptiske prøvetagning viste klart sin værdi, da det blev afklaret efter 6 mdr., at der tilsyneladende ikke foregik anaerob deklorering nogen steder i grundvandsmagasinet. Det ville ikke have været muligt med tidsserier i udvalgte boringer. Omvendt gav tidsserierne et nuanceret billede af udviklingen af de enkelte parametre og derfor mulighed for en diskussion af ændringer af årsager til de opnåede resultater. Det kunne være ønskeligt med tidsserier i udvalgte boringer gennem hele forløbet, men det er ikke vurderingen, at det havde ændret på fortolkningen af pilotforsøget. En mere radikal analyse af data ville have krævet tidsserier i et større antal filtre og inddragelse af en tracer i fortolkningen.

Der blev i valget af analyseparametre udarbejdet en meget omfattende analysepakke, som vurderes at give et meget godt indblik i de relevante processer. Der blev foretaget mindre justeringer undervejs, men i forhold til de ønskede mål var de valgte analyseparametre dækkende. Dog ville inddragelsen af brintmålinger i hele forløbet været en god ide. Det kunne også være hensigtsmæssigt, at arbejde med en reduceret analysepakke hvis der på et andet tidspunkt vælges en strategi, hvor tidsserier har større vægt. En sådan analysepakke skulle have vægt på at påvise ændringer, og her ville feltparametre, udvalgte redoxfølsomme parametre, brint og TOC være tilstrækkeligt. Dette kunne suppleres med målinger for PCE, TCE og *cis*-DCE.

5 Konklusioner

Der er gennemført et pilotprojekt ved Jægersborg Allé for at belyse stimuleringen af anaerob deklorering ved hjælp af HRC. På baggrund af det gennemførte pilotprojekt kan følgende konkluderes i forhold til formålet med projektet:

- Overordnet set er det lykkedes at etablere et testfelt, hvor monitoringsboringerne har været opstillet optimalt i forhold injektionspunkterne.
- Der er ikke konstateret fald i PCE koncentrationen eller stigning i koncentrationen af nedbrydningsprodukter, efter injektion af HRC/primer. Det er således ikke lykkedes at stimulere/initiere reduktiv deklorering af PCE.
- Den primære årsag til dette vurderes at være manglende tilstedeværelse af de mikroorganismer, der forestår reduktiv deklorering. Dette understøttes af, at der ikke kunne konstateres tegn på naturlig reduktiv deklorering før injektionen af substrat.
- Det er ikke lykkedes at skabe en jævn fordeling af substratet i grundvandsmagasinet. Dette skyldes sandsynligvis anvendelse af en injektionsmetode, der ikke er robust overfor forskelle i permeabilitet i sedimentet.
- Substratet er primært tilført den nedre del af grundvandsmagasinet. I dette område er der konstateret en betydelig ændring i redoxforholdene. Omkring 5 måneder efter injektionen er der konstateret jern- og sulfat reducerende forhold i flere af de nedre filtre. 9 måneder efter injektionen ses begyndende metandannelse. 12 måneder efter injektionen er metandannelsen igen aftagende i de fleste filtre, sulfat- og jern(II)indholdet er på vej tilbage til forholdene før injektionen. Nitratindholdet er stadig lavt i forhold til situationen før injektionen.
- Levetiden af substratet svarer godt overens med de anslåede 12 måneder.
- Det har ikke været muligt at undersøge eventuelle tilklogningsfænomener pga. den ujævne fordeling af substrat.
- De økonomiske beregninger har vist, at det afgørende for prisen af in-situ behandling af grundvand med HRC er de hydrauliske og redoxmæssige forhold. Indholdet af klorerede opløsningsmidler har stort set ingen effekt på behandlingsprisen, da der går en forsvindende del af substratet til omsætning af PCE i forhold til alle de konkurrerende elektronacceptorer. Det betyder at prisen pr. kg PCE bliver meget høj, hvis en forureningsfane med lave PCE koncentrationer behandles.

Regenesis har en række generelle kommentarer til ovenstående konklusioner (bilag M).

6 Referencer

- Andersen, J.T., Andersen, P., Heron, L., Mondrup, J. & Oldenburg, L.C. (2002): Pilotprojekt med stimuleret reduktiv deklorering på Jægersborg Allé, Gentofte. Specialkursus. Miljø & Ressourcer DTU, Danmarks Tekniske Universitet, Kgs. Lyngby.
- Bjerg, P.L., Broholm, K. & Kjeldsen, P. (1996): Transport af opløste stoffer i grundvand. Kapitel 6, fig. 6.4. In: Kjeldsen, P. & Christensen, T.H. (eds.), *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand*, p. 172. Miljøstyrelsen, København. (Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen 20).
- Bradley, P.M. (2000): Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems. *Hydrogeology Journal*, **8**, 104-111.
- Bradley, P.M. & Chapelle, F.H. (2000): Aerobic microbial mineralization of dichloroethene as sole carbon substrate. *Environmental Science & Technology*, **34**, 221-223.
- Cox, E.E., McMaster, M. & Major, D. (2002): Successful field demonstrations of bioaugmentation to remediate trichloroethylene in groundwater. In: Biologiske afværgeteknikker i jord og grundvand, Schæffergården 6. november, p. 9-14. ATV Jord og Grundvand, Kgs. Lyngby.
- Ellis, D.E., Lutz, E.J., Odom, J.M, Buchanan, R.J. Jr., Bartlett, C.L., Lee, M.D., Harkness, M.R. & Deweerdt, K.A. (2000): Bioaugmentation for accelerated in situ anaerobic bioremediation. *Environmental Science & Technology*, **34**, 2254-2260.
- Geodætisk Institut (1980): Geologisk basisdatakort 1:50.000 – 1513 I København. Geodætisk Institut, København.
- He, J., Sung, Y., Dollhopf, M.E., Fathepure, B.Z., Tiedje, J.M. & Löffler, F.E. (2002): Acetate versus hydrogen as direct electron donors to stimulate the microbial reductive dechlorination process at chloroethene-contaminated sites. *Environmental Science & Technology*, **36**, 3945-3952.
- Hendrickson, E.R., Payne, J.A., Young, R.M., Starr, M.G., Perry, M.P., Fahnestock, S., Ellis, D.E. & Ebersole, R.C. (2002): Molecular analysis of *Dehalococcoides* 16S ribosomal DNA from chloroethene-contaminated sites throughout North America and Europe. *Applied and Environmental Microbiology*, **68**, 485-495.
- Heron, G., Christensen, T.H. & Tjell, J.C. (1994): Oxidation capacity of aquifer sediments. *Environmental Science and Technology*, **28**, 153-158.
- Holliger, C. & Schumacher, W. (1994): Reductive dehalogenation as a respiratory process. *Antonie van Leeuwenhoek*, **66**, 239-246.

Holliger, C., Wohlfarth, G. & Diekert, G. (1999): Reductive dechlorination in the energy metabolism of anaerobic bacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, **22**, 383-398.

Horst, J.F., Beil, K.A., Burdick, J.S. & Suthersan, S.S. (2000): Comparison of natural and enhanced attenuation rates through substrate amendments. In: Wickramanayake, G.B., Gavaskar, A.R., Alleman, B.C. & Magar, V.S. (eds.): Bioremediation and phytoremediation of chlorinated and recalcitrant compounds. 2nd international conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, Monterey, May 22-25, pp. 271-278. Battelle Press, Columbus, OH.

Kjærgaard, M., Ringsted, J.P., Albrechtsen, H.-J. & Bjerg, P.L. (1998): Naturlig nedbrydning af miljøfremmede stoffer i jord og grundvand. Litteraturstudium af 1.-ordens nedbrydningshastigheder af miljøfremmede stoffer for hvilke der er fastsat et kvalitetskriterium i jord eller grundvand. Miljøstyrelsen, København. (Miljøprojekt, 408).

Koenigsberg, S.S. (ed.) (2000): Accelerated bioremediation of chlorinated compounds in groundwater. Selected Battelle conference papers 1999-2000. Regensis Bioremediation Products, San Clemente, CA, USA.

Københavns Amt (2000): Forundersøgelse til HRC-pilotprojekt. Forureningsfanen nedstrøms Jægersborg Allé 24, Gentofte. Udarbejdet af Hedeselskabet, Miljø & Energi AS. Københavns Amt, Glostrup.

Københavns Amt (1999a): Grundvandspotentiale i kalkmagasinet oktober 1999 for Københavns Amt. Kort er udarbejdet for Københavns Amt og Københavns Vand af Rambøll. Københavns Amt, Glostrup.

Københavns Amt (1999b): Skitseprojekt for afværgeforanstaltninger. Jægersborg Allé 24, Gentofte. Udarbejdet af HOH Water Technology. Københavns Amt, Glostrup.

Langguth, H.-R. & Voigt, R. (1980): Hydrogeologische Methoden, Afsnit 3.3.5. Springer Verlag, Berlin.

Lendvay, J.M., Barcelona, M.J., Daniels, G., Dollhopf, M., Fathepure, B.Z., Gebhard, M., Heine, R., Hickey, R., Löffler, F., Major Jr., C.L., Petrovskis, E., Shi, J., Tiedje, J. & Adriaens, P. (2002): Plume control using bioaugmentation with halorespiring microorganisms. In: Thornton, S. & Oswald, S. (eds.), Groundwater quality 2001. Natural and enhanced restoration of groundwater pollution. Selected papers presented at the international conference on groundwater quality, University of Sheffield, UK, 18-21 June 2001, pp. 325-332. IAHS, Oxfordshire, UK. (IAHS Publication 275).

Lowe, M., Madsen, E.L., Schindler, K., Smith, C., Emrich, S., Robb, F. & Halden, R.U. (2002): Geochemistry and microbial diversity of a trichloroethene-contaminated superfund site undergoing intrinsic in situ reductive dechlorination. *FEMS Microbiology Ecology*, **40**, 123-134.

Major, D.W., McMaster, M.L., Cox, E.E., Edwards, E.A., Dworatzek, S.M., Hendrickson, E.R., Starr, M.G., Payne, J.A. & Buonamici, L.W. (2002): Field demonstration of successful bioaugmentation to achieve dechlorination of

tetrachloroethene to ethene. *Environmental Science & Technology*, **36**, 5106-5116.

Middeldorp, P.J.M., Luijten, M.L.G.C., van de Pas, B.A., van Eekert, M.H.A., Kengen, S.W.M., Schraa, G. & Stams, A.J.M. (1999): Anaerobic microbial reductive dehalogenation of chlorinated ethenes. *Bioremediation Journal*, **3**, 151-169.

Miljøstyrelsen (1998): Oprydning på forurenede lokaliteter. Miljøstyrelsen, København. (Vejledning nr. 7 /1998).

Morgan, P., Major, D.W., McMaster, M.L., Cox, E.E., Hendrickson, E., Edwards, E. & Dworatzek, S. (2002): Successful field demonstration of bioaugmentation to degrade PCE and TCE to ethane. In: Thornton, S. & Oswald, S. (eds.), *Groundwater quality 2001. Natural and enhanced restoration of groundwater pollution. Selected papers presented at the international conference on groundwater quality, University of Sheffield, UK, 18-21 June 2001*, pp. 369-374. IAHS, Oxfordshire, UK. (IAHS Publication 275).

Murray, W. & Koenigsberg, S. (2000): HRC enhanced bioremediation of chlorinated solvents. In: Wickramanayake, G.B., Gavaskar, A.R., Alleman, B.C. & Magar, V.S. (eds.): *Bioremediation and phytoremediation of chlorinated and recalcitrant compounds. 2nd international conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, Monterey, May 22-25*, pp. 287-294. Battelle Press, Columbus, OH.

Witt, M.E., Klecka, G.M., Lutz, E.J., Ei, T.A., Grosso, N.R. & Chapelle, F.H. (2002): Natural attenuation of chlorinated solvents at Area 6, Dover Air Force Base: groundwater biogeochemistry. *Journal of Contaminant Hydrology*, **57**, 61-80.

Wu, W.-M., Nye, J., Jain, M.K. & Hickey, R.F. (1998): Anaerobic dechlorination of trichloroethylene (TCE) to ethylene using complex organic materials. *Water Research*, **32**, 1445-1454.

Yang, Y. & McCarty, P.L. (1998): Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture. *Environmental Science & Technology*, **32**, 3591-3597.