



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Udfordringer med nedbrydningsprodukter ved stimuleret reduktiv dechlorering som afværgeteknik

Miljøprojekt nr. 1445, 2012

Titel:

Udfordringer med nedbrydningsprodukter ved stimuleret reduktiv dechlorering som afværgeteknik

Redaktion:

Katerina Tsitonaki (Orbicon A/S)
Camilla Merkel (Orbicon A/S)
Thomas Larsen (Orbicon A/S)
Henrik Aktor (Aktor Innovation A/S)

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2012

ISBN nr.

978-87-92903-61-7

Ansvarsfraskrivelse:

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.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	5
Sammenfatning og konklusion og	6
Summary and Conclusion	9
1. Baggrund	11
2. Projektets formål	13
3. Litteratursøgning	14
4. Introduktion til processer	15
4.1 Stimuleret reduktiv dechlorering (SRD).....	15
4.2 Nedbrydning af vinylchlorid ved oxidation	17
5. Oversigt over litteraturgennemgang	18
5.1 Oversigt over lokaliteter	18
5.2 Datakvalitet	18
6. Erfaringer fra SRD lokaliteter	20
6.1 Konceptualisering	20
6.2 Oversigt over årsager til akkumulering/spredning af cisDCE/VC	22
6.3 Betydning af SRD Leveringsmetode	23
6.4 Mangel på/lavt antal af specifikke nedbrydere	24
6.5 Andre årsager til cisDCE/VC påvirkning/spredning	24
6.5.1 Høje forureningskoncentrationer:	27
6.5.2 Donorbegrænsninger	27
6.5.3 Lavt antal af bakterier	27
6.5.4 Sammenspil mellem forskellige årsager	28
7. Tekniske muligheder for håndtering af problemet	29
7.1 Erfaringer med håndtering af cisDCE/VC problemer.....	29
7.1.1 Erfaringer med SRD.....	30
7.1.2 Erfaringer med stimulering af aerob nedbrydning af VC.....	30
7.1.3 Erfaringer med nul valent jern (ZVI)	30
7.2 Øvrige tekniske muligheder	31
8. Geokemiske implikationer ifm. manipulering af redoxforhold	32
8.1 Resultater for et sandmagasin.....	33
8.2 Resultater for et kalkmagasin.....	34
8.3 Opsummering	35
9. Opsamling og konklusion	36
9.1 Sammenfatning af erfaringer fra litteratur gennemgang.....	36
9.2 Perspektivering om anvendelse af SRD som afværgemetode	36
9.2.1 Aktuel forskning og udvikling	37
9.3 Tekniske muligheder til løsning af cisDCE/VC problemer i grundvandsmagasiner	37
9.4 Afsluttende konklusion.....	38
Referencer	39

Bilag 1: Lokaltetsoversigt fra litteraturgennemgang

Bilag 2: Notat om geokemiske konsekvenser af manipulering af redox forhold

Forord

Dette projekt er udført som et teknologiudviklingsprojekt under Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram 2010.

Tilskudsmodtager og bygherre er Region Hovedstaden og projektet er udført af Orbicon A/S med deltagelse af følgende medarbejdere:

- Katerina Tsitonaki, projektleder og faglig medarbejder,
- Camilla Merkel, projektmedarbejder,
- Thomas Larsen, kvalitetssikring,
- Henrik Aktor, Aktor Innovation har bidraget til projektet med geokemiske vurderinger.

Formålet med projektet er at belyse a) omfanget af problemer relateret til spredning/påvirkning af/med vinylchlorid og cis-dichlorethylen under stimuleret reduktiv dechlorering, b) om der findes forhold, der på forhånd indikerer en meget stor risiko for problemet og c) mulige metoder til håndtering af problemet.

I forbindelse med projektet er der oprettet en følgegruppe, bestående af følgende medlemmer:

- Katrine Smith, Miljøstyrelsen
- Henriette Kern-Jespersen Region Hovedstaden
- Henrik Østergaard, Region Hovedstaden
- Mette Broholm, DTU Miljø

Sammenfatning og konklusion

Sammenfatning af erfaringer fra litteratur gennemgang

Formålet med projektet er at belyse omfanget af problemer relateret til spredning/påvirkning af/med vinylchlorid(VC) og cis-dichloroethylene (cisDCE) under stimuleret reduktiv dechlorering (SRD), og undersøge mulige treatment trains til håndtering af problemet ift. anvendelighed, effektivitet og afledte effekter. Projektets formål er senere udvidet til ved hjælp af en dyberegående litteraturgennemgang at belyse om der findes forhold, der på forhånd indikerer en meget stor risiko for VC spredning/påvirkning. Det har ikke været muligt at finde frem til specifikke parametre eks. hydrogeologiske, mikrobiologiske parametre. Der er dog identificeret en række forhold, der har en betydning for øget risiko for VC spredning ved SRD projekter.

Litteraturgennemgangen har dokumenteret, at akkumulering/spredning af cisDCE og VC er et bredt forekommende problem på SRD lokaliteter. Der er gennemgået materiale fra 55 sager, hvor der er anvendt biologisk afværge overfor chlorerede opløsningsmidler i pilot eller fuldskala.

Den hyppigste årsag til akkumulering er mangel på specifikke nedbrydere, der kan udføre dechlorering til ethen. I dag er den almene praksis at tilsætte specifikke nedbrydere, men selv på disse lokaliteter kan cisDCE eller VC akkumulering forekomme på grund af andre årsager.

Problemer med cisDCE og VC påvirkning /spredning ses oftere på lavpermeable lokaliteter (lerlokaliteter) og sjældnere på sandlokaliteter. Behandlingszonens geologi har en stor betydning for årsagerne til problemet. På sandlokaliteter er donorbegrænsninger, høje forureningskoncentrationer og ugunstige pH- eller redoxforhold identificeret som årsager. Lerlokaliteter er mere komplicerede, og der er oftest en kombination af flere af de ovenstående årsager, der forstærkes af problemer med spredning af donor og bakterier i lavpermeable lag samt tilbagediffusion af forurening fra de lavpermeable lag, der fører til cisDCE/VC problemer. Samspejlet mellem de forskellige årsager er især stærk på lerlokaliteter, hvor den lave permeabilitet og den høje heterogenitet både kan skabe zoner med donorbegrænsning og lavt bakterieindhold og samtidig zoner med optimale forhold for dechlorering ofte lokaliseret i sandlinser og frakturer. Samtidigt ses der ofte meget høje forureningskoncentrationer, pga. af stoffernes høje sorption i ler.

Perspektivering om anvendelse af SRD som afværgete metode

Dette projekt har opsamlet erfaringer fra flere danske og udenlandske fuldskala SRD projekter. På baggrund af disse erfaringer kan der udtrages nogle generelle observationer, der kan anvendes til at vurdere om SRD er velegnet som afværgete metode under forskellige forhold:

Forhold der medfører gode chancer for en vellykket SRD applikation

- Geologien består af højpermeable lag.
- Lave (op til få mg/l) forureningskoncentrationer, ingen fri fase.
- SRD applikationer bør altid omfatte bioaugmentering med specifikke nedbrydere.

Forhold der medfører høj risiko for cisDCE eller VC akkumulering/spredning ved SRD applikation. Denne risiko bør tænkes ind i afværgete designet.

- Geologien består af lavpermeable lag, der forhindrer god fordeling af donor og medfører stor rumlig variation i nedbrydningsprocesserne med de leveringsteknikker, som vi kender i dag, dvs. direct push og hydraulisk/pneumatisk frakturering. Desuden er den høje sorption i moræneler af betydning for specielt matrixdiffusion og giver anledning til mere langvarige

sekundære kilder i moræner og til potentielt langsommere oprensning (Broholm et al., 2012).

- Kort afstand til et vigtigt grundvandsmagasin, eksempelvis opsprækket ler direkte over kalk, øger risiko for spredning af de mobile nedbrydningsprodukter via sprække-transport.
- Høj grundvandsstrømning i magasinet øger risiko for dannelse af en lang forureningsfane.
- Høje forureningskoncentrationer (eks. på flere hundrede mg/l) og/eller tilstedeværelse af fri fase, resulterer i dannelse af store mængde cisDCE og VC, der omsættes langsommere. Dette øger risiko for udvaskning til lag, hvor der ikke er gode forhold for SRD. Desuden kan høje forureningskoncentrationer virke inhiberende for bakterierne.

Tekniske muligheder til løsning af cisDCE/VC problemer i grundvandsmagasiner

I situationen hvor det vurderes, at der er større risiko for spredning/ eller akkumulering af nedbrydningsprodukter, kan SRD stadig anvendes, såfremt der foretages tiltag til løsning af problemet.

Der kan anvendes en række løsninger i form af en efterbehandlingszone i magasinet. Dog er der kun få erfaringer i litteraturen, og alle stammer fra sandmagasiner. De vigtigste muligheder er:

- Stimulering af den reductive dechlorering i grundvandszonen (udvidelse af behandlingszonen til magasinet).
- Stimulering af den aerobe nedbrydning ved iltning af magasinet.
- Stimulering af abiotisk nedbrydning ved kemisk reduktion, eksempelvis ved brug af ZVI.

Teoretisk set kan ovenstående løsninger anvendes i Danmark, men på nuværende tidspunkt findes der meget få erfaringer med ovenstående teknikker i kalkmagasiner. Udover ovenstående metoder kan afværgepumpning anvendes til at kontrollere udbredelsen af en cisDCE/VC fane i grundvandet.

Ved manipulering af redox forholdene til mere oxiderede forhold (stimulering af den aerobe nedbrydning), kan der dog forekomme en risiko for mobilisering af metaller, især nikkel og arsen. Arsen kan være specielt problematisk i kalkmagasiner pga. den højere strømningshastighed i kombination med lavere sorption.

Ved valg af en efterbehandlingsmetode bør evt. tilstedeværelse af andre stoffer udover nedbrydningsprodukterne i magasinet (eksempelvis moderstofferne) og den valgte metodes effekt over for disse tages i betragtning.

Opsummering

Erfaringer fra projekter gennemgået i forbindelse med udarbejdelse af denne rapport viser, at stimuleret reaktiv dechlorering som afværgemetode i nogle sager kan generere et affødt problem i form af akkumulering og spredning af nedbrydningsprodukterne cisDCE og/eller VC nedstrøms behandlingsområdet. Litteraturgennemgangen viser, at det er et kompleks sammenspil af flere parametre, der fører til udfordringerne med nedbrydningsprodukterne. Dog tegner der sig et billede af, at de største udfordringer fås ved etablering af stimuleret reaktiv dechlorering i et kildeområde med høje forureningsniveauer i lavpermeable aflejringer. Problemstillingen med nedbrydningsprodukterne forværres af, at det erfaringsmæssigt er vanskeligt at levere donor og bakterier jævnt og tæt i lavpermeable aflejringer. Det medfører at nedbrydningsforholdene af cisDCE og/eller VC i nogle områder af matricen langt fra er optimale.

Forud for et valg af afværgeforanstaltninger baseret på stimuleret reaktiv dechlorering i et kildeområde i lavpermeable aflejringer bør der gennemføres en nøje analyse af en realistisk oprensningstid i kildeområdet, en vurdering af risikoen for akkumulering og spredning af nedbrydningsprodukterne fra behandlingsområdet samt risikovurdering heraf i forhold til grundvandsressourcen. Analysen kan på denne baggrund belyse, om afværgedesignet bør omfatte

en afværgeindsats i grundvandet til håndtering af afledte nedbrydningsprodukter. Denne analyse danner baggrund for prisfastsættelse og vurdering af miljøeffekterne ved afværgeprojektet, som så kan sammenlignes med andre afværgetekniker.

Summary and Conclusion

Lessons learned from literature review

This project aims to elucidate the extent of problems related to the unwanted accumulation/migration of vinyl chloride (VC) and cis-dichloroethylene (cisDCE) at sites where enhanced reductive dechlorination (ERD) is applied, and to identify possible treatment trains for dealing with such problems and assess these in terms of usability, efficiency and side effects. The project objective was later extended to, by means of an in depth literature review attempt to identify conditions that in advance indicate a very high risk of cisDCE/VC problems. It has not been possible to identify specific parameters or parameter values that indicate higher risk. However several factors that indicate a greater risk of problematic generation of degradation products in connection with ERD have been identified.

The literature review has demonstrated that the accumulation / migration of cisDCE and VC are a commonly occurring problem in ERD sites. This review is based on material from 55 studies where ERD for chlorinated solvents has been applied in either pilot or full scale.

The most frequent cause of accumulation is the lack of specific degraders that can perform dechlorination to ethene. Today it is common practice to add specific degraders, but even at these locations cisDCE or VC may occur due to other causes.

Problems with cisDCE and VC are most often observed in low-permeability sites (e.g. clay till sites) and less often on high permeability (e.g. sand) sites. The geology of the treated zone has a great influence on the underlying causes of such problems. At high permeability sites, the donor shortage, high contaminant levels and adverse pH or redox conditions are identified as the most typical causes. Low permeability sites are more complicated and there is usually a combination of several of the above reasons, aggravated by the poor distribution of donor and bacteria in low-permeable layers and the back diffusion of contaminants from the low-permeability matrix that leads to cisDCE / VC problems. The low permeability and high heterogeneity can create zones with donor shortage and low bacterial content, while areas with optimal conditions for dechlorination are often localized in the sand lenses and fractures. At the same time, these sites are often heavily contaminated as chlorinated solvents sorb into the clay minerals.

Perspectives on the use of ERD as a remediation method

This project has collected experiences from several Danish and foreign full-scale SRD projects. Based on these experiences from some general observations for assessing the suitability of ERD under various conditions can be drawn:

Conditions that indicate good chances for a successful ERD application

- The target zone geology can be described as highly permeable.
- Low contaminant concentrations (few mg /l), no DNAPL.
- ERD applications should always include bioaugmentering specific decomposers.

Conditions that indicate a high risk of cisDCE or VC problems. This risk should be considered early in the remedial design.

- The geology consists of low-permeable layer that prevents good distribution of donor (- with the delivery techniques that have been applied to this date, i.e. direct push and hydraulic / pneumatic fracturing). This leads to large spatial variability in degradation processes. In

addition, the high absorption in clay matrix results to diffusion /back diffusion in the matrix causes a more long-lasting till the secondary source increases the remediation timeframe (Broholm et al., 2012).

- Short depth to a regional aquifer, such as fractured clay directly over limestone, increases the risk of migration of the mobile degradation products through fracture transport.
- High groundwater flow in the aquifer increases the risk for the formation of a long plume
- High contaminant concentrations (> hundreds mg/l) and / or the presence of DNAPL, resulting in the formation of large amounts of cisDCE and VC. This increases the risk of leaching to areas where no dechlorination is occurring. Moreover, high pollution levels can be inhibitory to the bacteria.

Technologies for dealing with cisDCE / VC plumes in aquifers

Problems with accumulation/migration of cisDCE and VC in an aquifer can be addressed by several technologies. There are only few experiences in the literature, all derived from sand aquifers. The main options are:

- Stimulation of the reductive dechlorination in groundwater zone (extension of the treatment zone to the magazine.)
- Stimulation of the aerobic degradation by oxidation of the magazine.
- In situ chemical oxidation or reduction.

Theoretically, the above solutions could be used in Denmark, but currently there is very little experience with the above techniques in limestone aquifers. Traditional pump and treat systems can also be employed to control a cisDCE / VC plume. When manipulating the redox conditions to more oxidized conditions (stimulation of the aerobic degradation), there may be a risk for mobilization of metals, especially nickel and arsenic. The problem is more pronounced in limestone aquifers due to the combination of high flow velocity and lower sorption. The presence of other substances in addition to the degradation products in the plume (e.g., the parent substances) must be taken into account when selecting a polishing remediation method for a cisDCE/VC plume.

In brief

Experience from projects completed during the preparation of this report shows that ERD in some cases may result in unwanted accumulation or migration of cisDCE /VC down gradient the treated zone. The literature review shows that it is a complex interplay of several parameters that behind such problems, but the biggest challenges occur when applying ERD in a low permeability area with high contaminant levels. A large part of the problem occurs due to the fact that it is difficult to distribute donor and bacteria evenly in low-permeability settings. This results in zones where the degradation ratios of cisDCE and VC are not optimal.

Prior to the selection of ERD for the remediation of a source area in low permeability sites, a thorough analysis of realistic remediation timeframe in the source area, an assessment of the risk of accumulation/migration of cisDCE/VC problems and the associated risk to the groundwater resource should be conducted. Based on this analysis the remediation design may include a treatment step for the cisDCE/VC plume. This treatment should also be taken into consideration when assessing the overall cost and effect of ERD compared to other technologies for the given source zone.

1. Baggrund

Stimuleret reduktiv dechlorering (SRD) bruges i stigende omfang som afværgeteknik for chlorerede opløsningsmidler. En stor udfordring ved implementering af SRD er om dechloreringsprocessen forløber fuldstændigt til ethen/ethan, eller om der dannes uønskede mængder af nedbrydningsprodukter såsom cis-dichlorethylen (cisDCE) og vinylchlorid (VC), så man ender med en højere "giftighed" end man startede med. Dette gælder især for VC. CisDCE og VC sorberer mindre og kan derfor sprede sig længere med grundvandet. Dette betyder, at der er en risiko for en utilsigtet påvirkning af grundvandet med disse stoffer, når SRD anvendes som oprensningsteknik i kildeområdet eller i selve magasinet.

I dag kendes mikroorganismer der evner komplet dechlorering af PCE/TCE over cisDCE til VC og ethen. Det sidste dechloreringstrin fra VC til ethen er ofte betydeligt langsommere end de forrige trin, og kræver mere reducerede forhold (Bjerg et al., 2006), hvilket kan resultere i akkumulering af VC. I de tilfælde, hvor afværgezone ligger i nærheden af en betydende grundvandsressource, kan dette resultere i spredning af VC til denne.

Høje koncentrationer af cisDCE og VC umiddelbart nedstrøms afværgeområdet er observeret på mindst 2 danske lokaliteter (Damgaard et al., 2009), hvor der er foretaget kildeoprensning ved SRD. Til trods for at komplet dechlorering til ethen finder sted på disse lokaliteter, er mobiliteten af cisDCE og VC så høj, at der er risiko for yderligere spredning af cisDCE og VC i grundvandsmagasinet. Der er også eksempler i USA, hvor samme problem er opstået (Bjerg et al., 2006; EPA, 2000).

Det kan derfor være nødvendigt at etablere en efterbehandlingszone for at kunne kontrollere udbredelsen af cisDCE/VC, alternativt kontrollere, at de rette redoxforhold er til stede, så stofferne nedbrydes. Idet cisDCE og VC kan nedbrydes både under anaerobe og aerobe forhold og er mere opløselige og flygtige end moderstofferne PCE/TCE, er der en bred liste af teknikker, der potentielt kan anvendes til cisDCE/VC kontrol.

En mulighed kan være at skabe en "buffer zone" med stimuleret reduktiv dechlorering nedstrøms kildeområdet. En anden mulighed er at skabe en zone med aerobe forhold, i cisDCE/VC fanen, men der kan også være andre gunstige processer, for eksempel kemisk oxidation eller kemisk reduktion, der kan anvendes til fjernelse af disse stoffer. Der er dog en række tekniske og geokemiske forhold, der bør overvejes nøje ved de forskellige metoder.

For mere generel information om reduktiv dechlorering, spredningsveje, redox processer og bakterier henvises til tidligere projekter og til kapitel 4:

- "Stimuleret reduktiv dechlorering som afværgeteknologi i moræner: Erfaringer og modellering", udgivet af DTU Miljø i 2009 (Chambon et al., 2009a).
- "Stimuleret in situ reduktiv dechlorering Vidensopsamling og screening af lokaliteter. Hovedrapport" Miljøprojekt Nr. 983, 2005 (Jørgensen et al., 2005).
- "Erfaringsopsamling for reduktiv dechlorering som afværgeteknologi i moræner" Delrapport I, Miljøprojekt Nr. 1294, 2009, (Damgaard et al., 2009).

- “Model assessment of reductive dechlorination as a remediation technology for contaminant sources in fractured clay”, Delrapport II, Miljøprojekt Nr. 1295, 2009 (Chambon et al., 2009b), og Delrapport III Case studies, Miljøprojekt Nr. 1296, 2009 (Chambon et al., 2009c).

2. Projektets formål

Formålet med projektet er at belyse omfanget af problemer relateret til spredning/påvirkning af/med vinylchlorid (og cisDCE) under stimuleret reaktiv dechlorering (SRD), og undersøge mulige treatment trains til håndtering af problemet ift. anvendelighed, effektivitet og afledte effekter.

Projektets formål er senere udvidet til ved hjælp af en dyberegående litteraturgennemgang at belyse, om der findes forhold, der på forhånd indikerer en meget stor risiko for cisDCE/VC spredning/påvirkning. En bedre klarlægning af forhold, der har haft betydning for cisDCE/VC spredning/påvirkning, vil kunne give en mere operationel tilgang i beslutningsfasen i forbindelse med valg af en SRD-afværgeløsning.

Målsætningen er, at finde frem til de specifikke parametre/feltforhold, der på forhånd øger risikoen for cisDCE/VC –problemer ved en SRD løsning, for i så fald enten at anbefale en anden afværgeløsning, eller til på et tidligt tidspunkt at tage de nødvendige tiltag for at mindske risikoen.

I forbindelse med litteraturgennemgangen har ikke været muligt at finde frem til specifikke parametre eller værdier til trods for, at forfattere af artiklerne er kontaktet. Der er dog identificeret en række forhold, der har en betydning for øget risiko ved SRD projekter.

Oprindeligt har projektet fokuseret alene på VC-problematikken, men oftest vil cisDCE også optræde sammen med VC og være det dominerende stof. Disse lokaliteter er medtaget i dataanalysen og den efterfølgende diskussion.

3. Litteratursøgning

Den videnskabelige litteratur er søgt via artikeldatabasen FINDit (<https://findit.cvt.dk/Login>), som giver fri adgang til resumeer fra peer reviewed tidsskrifter, samt en række konferenceartikler. Databasen indeholder hovedsageligt litteratur publiceret i internationale videnskabelige tidsskrifter, dvs. artikler der inden publikation er kritisk gennemlæst (peer reviewed) af eksterne forskere.

Der findes kun få videnskabelige artikler til beskrivelse af erfaringer om feltforsøg, økonomi og risikovurderinger. Der er derfor indhentet supplerende viden fra øvrige artikler og rapporter m.v. (grå litteratur). Dette inkluderer konference-proceedings fra fx Battelle konferencer (2000 og frem), andre europæiske og nordamerikanske konferencer og danske møder, samt en række rapporter udgivet af Miljøstyrelsen (Jørgensen et al., 2005, Damgaard et al, 2009, Chambon et al., 2009a-c, Bjerg et al., 2006) i Danmark og USA (EPA, 2000; ESTCP, 2005; OPPTD, 2006). Da der er store kvalitetsforskelle i denne litteratur, er der efter en faglig bedømmelse sket en udvælgelse af de mest relevante artikler og rapporter.

Der er opstillet en række optimale søgekriterier som er anvendt i søgningen på FINDit databasen. Der er foretaget en "iterativ" søgning.

Søgekriterier i FINDit var: vinyl chloride, eller VC, kombineret med følgende ord:

"Accumulation", "remediation", "field scale", "passive systems", "groundwater (ground water)", "Dehalococcoides", "cisDCE to VC", "DCE, in situ", "field", "full-scale", "degradation", "dehalogenation" og "reductive dechlorination"

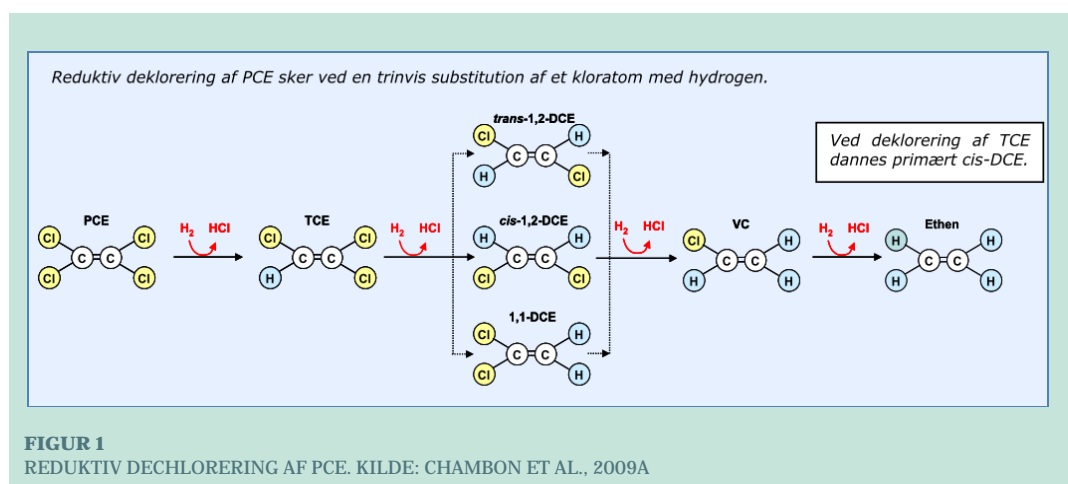
Resumeerne på de fremsøgte artikler blev gennemgået, og der blev foretaget en vurdering af om artiklen var relevant eller ej.

4. Introduktion til processer

4.1 Stimuleret reduktiv dechlorering (SRD)

I det følgende gives der en kort introduktion til SRD med det formål at fremme denne rapportes læsevenlighed. Beskrivelsen og figurerne stammer fra et tidligere projekt (Chambon et al., 2009a).

Ved SRD stimuleres den mikrobielle nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler ved tilførsel af en organisk donor. Reduktiv dechlorering foregår kun under anaerobe forhold. Da forureningen med chlorerede opløsningsmidler ikke i sig selv fører til anaerobe forhold er forudsætningerne for reduktiv dechlorering ikke altid til stede på forurenede lokaliteter. Stimulering af forholdene ved tilsætning af en organisk donor kan således være nødvendigt. Omsætning af den tilsatte donor skaber gunstige forhold for den anaerobe dechloreringsproces i form af anaerobe redoxforhold, fermentering af donor med dannelse af brint til direkte brug i dechloreringsprocessen samt tilførsel af kulstofkilde til opretholdelse af mikrobiel aktivitet og vækst. Under den reductive dechlorering fraspaltes et chloratom og erstattes med hydrogen. Ved en fuldstændig nedbrydning gentages denne proces sekventielt, indtil alle chloratomer er fraspaltet, og ethen er dannet. Processen illustreres i Figur 1.



Der findes en lang række produkter, der kan anvendes som donor. Nogle produkter omsættes hurtigt til mindre komplekse forbindelser og brint, men andre opløses og fermenteres langsomt. En oversigt over de oftest anvendte donorer gives i Tabel 1. (Bjerg et al., 2006).

TABEL 1
OVERSIGT OVER DONORER TIL SRD. (KILDE: CHAMBON ET AL., 2009A)

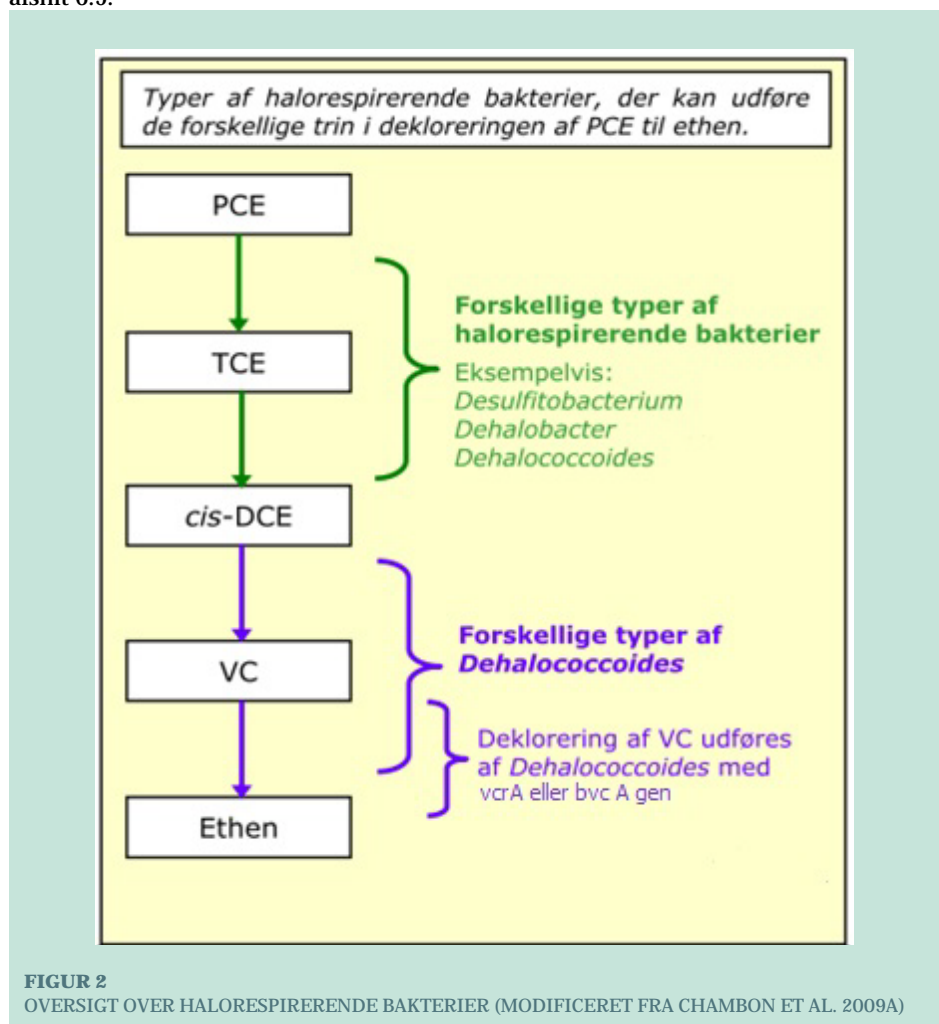
Hurtigt omsættelige donorer	Langsomt omsættelige donorer
Natrium-laktat eller mælkesyre	HRC™ (Hydrogen Releasing Compound, polylaktat)
Ethanol	EOS™ (emulgeret soyabønneolie)
Methanol	Newman Zone™ (emulgeret soyabønneolie)
Propionat	Chitorem™ (rejeskaller)
	Valle (restprodukt fra osteproduktion)
	Melasse (restprodukt fra kartoffelstivelse/sukkerproduktion)

Ved bioaugmentering tilføres der, udover donor, også en bakteriekultur. Bioaugmentering udføres, hvis de specifikke bakterier, som er nødvendige for en komplet nedbrydning til eten ikke er til stede, eller for at øge antallet af specifikke nedbrydere og dermed øge nedbrydningsraten. En række forskellige haloinspirerende bakterier kan omdanne tetrachlorethen (PCE) til trichlorethen (TCE) og cisDCE via den reductive dechloreringsproces, men det er kun bakterier af typen Dehalococcoides (Dhc), der kan udføre den videre dechlorering af cisDCE og VC. For at kunne dechlorere vinylchlorid skal Dehalococcoides bakterien være bærer af generne vinylchloridreduktase (vcrA og bvcA), se Figur 2 (Chambon et al., 2009a).

Vinylchlorid er således et forventet og uundgåelig nedbrydningsprodukt ved stimuleret reaktiv dechlorering, og der forventes i alle tilfælde en midlertidig stigning i koncentrationen af vinylchlorid på SRD lokaliteter. For at vinylchlorid videre omsættes til eten ved reaktiv dechlorering er der to vigtige forudsætninger:

- Specifikke nedbrydere, der kan omdanne VC, skal være til stede.
- Redox forholdene skal være gunstige. Omdannelsen til eten foregår under stærkt reducerende forhold (sulfat reducerende-methanogene forhold).

Desuden kan en række andre forhold spille en inhiberende eller stimulerende rolle i processen, se afsnit 6.5.



4.2 Nedbrydning af vinylchlorid ved oxidation

VC kan også oxideres ved direkte aerob oxidation, hvor VC indgår som primær kulstofskilde i mikroorganismernes metabolisme (Singh et al., 2004). Der er pt. kun identificeret to typer mikroorganismer, der kan bruge VC som eneste kulstofskilde under aerobe forhold. Disse er *Pseudomonas* spp. strain MF1 og *Mycobacterium* spp. strain JS60. Singh et al. (2004) har desuden dokumenteret, at en blandet kultur med navnet TRW kan nedbryde VC selv i svagt aerobe miljøer (opløst ilt < 1,8 mg/l).

VC kan oxideres til CO₂, H₂O og Cl⁻ under aerobe forhold. Oxidation kan også ske igennem cometaboliske mekanismer, hvilket forudsætter eksistensen af et substrat i kombination med aerobe forhold. Aerobe forhold kan træffes i frie magasiner, men træffes sjældent i dybere/spændte magasiner (Bradley et al., 2000). Der findes mange mikroorganismer, der kan foretage denne type nedbrydning, der faciliteres af mono og dioxygenase enzymer (Singh et al., 2004). I bilag A er der omtalt 5 studier, hvor der er anvendt aerob nedbrydning til oprensning af chlorerede ethener. Jf. tidligere forsøg kan VC desuden oxideres til CO₂ under anaerobe forhold forudsat tilstedeværelsen af en stærkt oxidant, eksempelvis Fe(III) oxidider (Bradley and Chapelle, 1996). Det er sjældent, at der træffes oxiderede mineraler og anaerobe forhold under naturlige forhold, men Bradley og Chapelle, (1996) viste, at selv lave koncentrationer af Fe(III) kan drive oxidationen. Senere undersøgelser har kastet tvivl om, hvorvidt denne type oxidation faktisk foregår under anaerobe forhold, eller om forholdene er "mikroaerobe".

Den seneste forskning (Bradley et al., 2011; Gossett et al., 2010) har slået fast, at cisDCE og VC oxidation også kan finde sted under forhold, der i almen feltpraksis vil beskrives som anaerobe (dvs. opløst ilt < 0,1 mg/l). Oxidationen under disse forhold bæres af spor af O₂, og raten for nedbrydningen kan være 1-2 størrelsesordener hurtigere end ved anoxiske forhold (opløst ilt < 0,01 mg/l). Denne type oxidation kan være forklaring på de uoverensstemmelser mellem den producerede mængde af ethen og den forsvundne mængde af cisDCE og VC, der er observeret på flere SRD lokaliteter, da en del af cisDCE og VC muligvis omdannes til CO₂ i stedet for at blive reduceret til ethen. En anden forklaring kan være aerob eller anaerob nedbrydning af ethen.

En oversigt over ovenstående processer ses i Tabel 2.

TABEL 2
OVERSIGT OVER VC OXIDATION

Forhold	Aerobe forhold	Mikro aerobe forhold Opløst ilt 0,01-0,1 mg/l	Anaerobe forhold
Er VC oxidation mulig?	JA	JA	Måske
	<ul style="list-style-type: none">Direkte oxidation <i>Pseudomonas</i> spp. strain MF1 og <i>Mycobacterium</i> spp. strainCometabolisk oxidation		<ul style="list-style-type: none">Fe(III) medieret oxidation

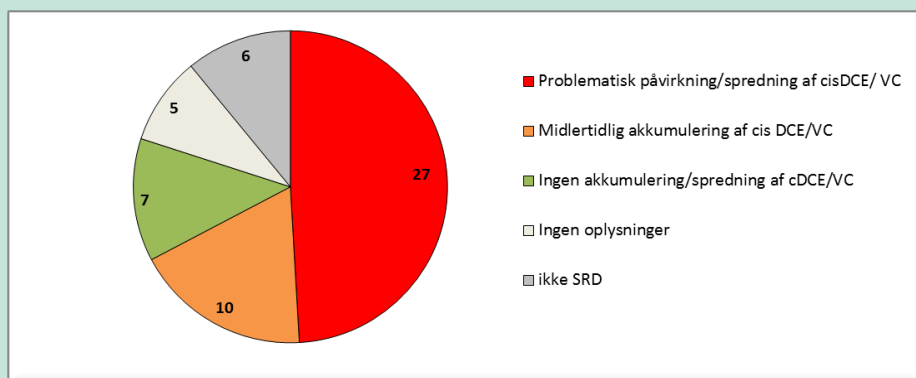
5. Oversigt over litteraturgennemgang

5.1 Oversigt over lokaliteter

Der er gennemgået materiale fra 55 sager, hvor der er anvendt biologisk afværge overfor chlorerede opløsningsmidler i pilot eller fuldskala. På 5 sager er der tale om stimulering af aerob nedbrydning til fjernelse af VC og/eller cisDCE og en enkelt sag drejer sig om anvendelse af nul valent jern (ZVI). Disse 6 sager er medtaget i litteratur gennemgangen, da et af projektets formål er at identificere potentielle afværgeløsninger til at reducere VC påvirkning/spredning.

De resterende 49 sager omhandler stimuleret reduktiv dechlorering. En oversigt over omfanget af VC-relaterede problemer på sagerne ses i Figur 3. På 27 af lokaliteterne er der observeret en problematisk akkumulering eller spredning af cisDCE/VC. På yderligere 10 lokaliteter er der observeret en midlertidig akkumulering af cisDCE/VC, som er løst inden projektets afslutning uden yderligere stimulering af processerne har været nødvendig. Endvidere er det i 7 sager dokumenteret, at dechlorering er forløbet helt til ethen og ethan uden, at der er efterladt en restforurening med cisDCE/VC. I de resterende 5 tilfælde er det ikke oplyst eller undersøgt, hvorvidt nedbrydningen af de chlorerede moderprodukter er forløbet fuldstændig til ende, eller der er ikke monitoreret for VC.

De væsentligste oplysninger om de enkelte artikler (både videnskabelige og andre artikler) er samlet i et skema i bilag A.



FIGUR 3
OVERSIGT OVER SAGER

5.2 Datakvalitet

Det skal bemærkes, at i langt de fleste projekter er dokumentation af oprensningen foretaget alene ved udtagning af vandprøver. Dette er problematisk, da erfaringer har vist, at vandprøverne giver et overoptimistisk billede af dechloreringsgraden, da de mere mobile chlorerede opløsningsmidler ofte er i vandfasen. På den anden side vil evt. påvirkning med cisDCE og VC være større i vandprøver. Der er desuden meget få tilfælde, hvor der er udført en længerevarende monitoring af oprensningseffekten, hvilket kan betyde, at evt. tilbageslag af restforurening kan være overset.

Det har desuden været umuligt at skaffe komplette oplysninger om de geokemiske forhold på flere af lokaliteterne eller data om den hydrauliske ledningsevne.

Dokumentation af dechloreringsprocessen er for det meste ligeledes dokumenteret ved udtagning af vandprøver, som i et enkelt tilfælde inkluderer analyse for specifikke nedbrydere (Dhc). Analyser for specifikke gener *vcrA* og *bvcA*, som er nødvendig for omdannelse af VC til ethen er kun foretaget i meget få tilfælde.

I denne rapport nævnes der 2 niveauer for forureningsstyrke, henholdsvis lav og høj. Det er svært at sætte generelle tal på disse koncentrationsintervaller og succes af SRD på de enkelte lokaliteter vil afhænge primært af muligheden for fordeling af reagenterne, og korrekt dimensionering og dernæst af selve forureningsniveauet. I den gennemgæede litteratur stammer data fra meget forskelligartede sager og kun ved meget få tilfælde angives forureningskoncentrationer fra jordprøver. Generelt forstås der ved høje koncentrationer, et niveau der indikerer tilstedeværelse af fri fase i den pågældende geologi (dvs. en størrelsesorden på flere hundrede mg/l), mens der ved lave niveauer forstås der koncentrationer i en størrelsesorden på op til 1 eller få mg/l.

De nærmere resultater fra litteraturgennemgangen behandles i de efterfølgende kapitler.

6. Erfaringer fra SRD lokaliteter

Af et tidligere erfaringsopsamlingsprojekt fra Miljøstyrelsen (Damgaard et al., 2009) fremgår det, at stimuleret reaktiv dechlorering har været anvendt som oprensningss metode på en række lokaliteter, og der er opnået gode erfaringer fra især sandmagasiner. Oprensningen i moræneler er en mere kompleks proces, da den lave permeabilitet af sedimentet gør, at samspillet mellem lermatrix, sprækker og sandslirer har stor betydning for spredningen af elektrondonor og bakterier. Hittidige erfaringer med anaerob reaktiv dechlorering af chlorerede ethener tyder på, at de største udfordringer ved oprensningen ikke er forbundet med selve de mikrobiologiske processer (Damgaard et al., 2009), men derimod med masseoverføring ved transportprocesser, såsom diffusion.

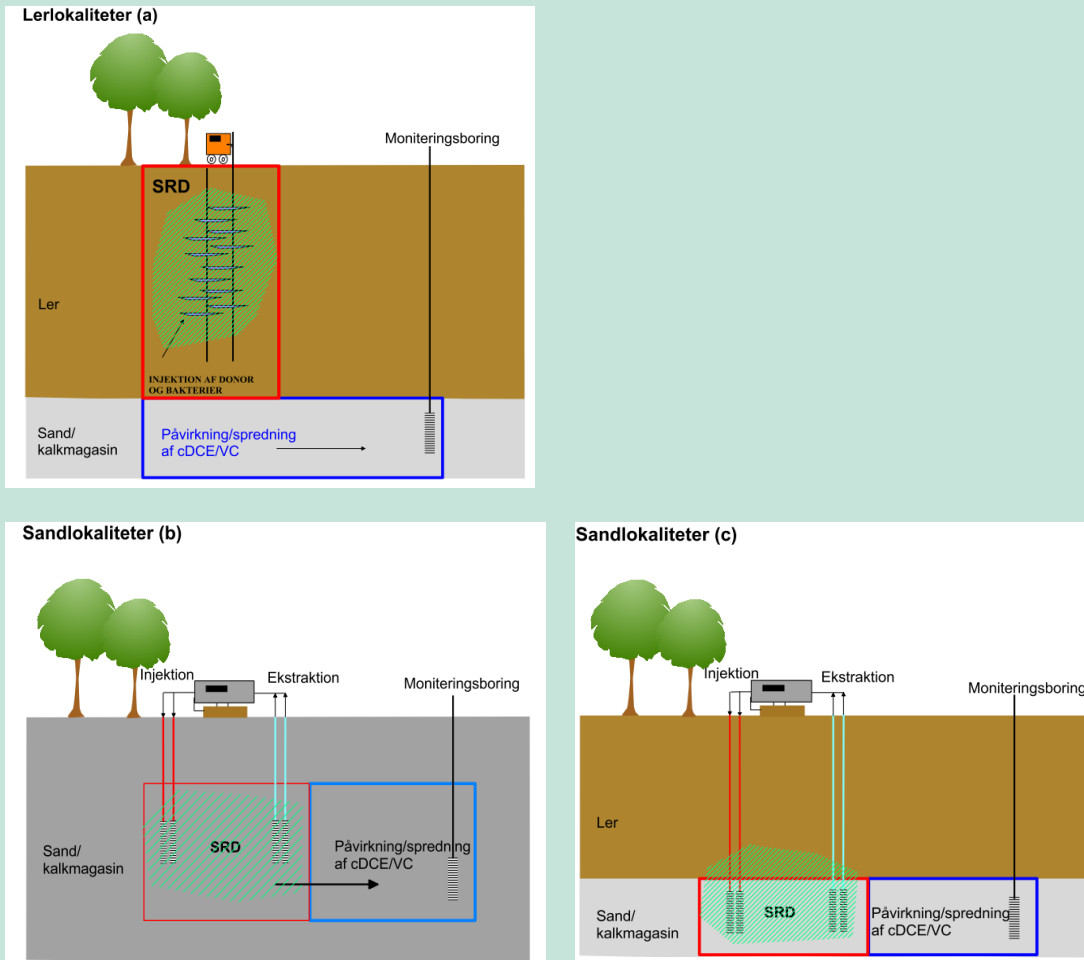
6.1 Konceptualisering

Ved gennemgang af litteraturen er lokaliteterne delt (afhængigt af geologien i den behandlede zone) i sandlokaliteter (her inkluderes andre høj permeable jordtyper, som grus og kalk) og lerlokaliteter (herunder også siltlokaliteter). Konceptuelle modeller af disse lokalitetstyper kan ses på Figur 4.

Der kan skelnes mellem to forskellige problemer omkring forekomsten af cisDCE/VC i forbindelse med SRD (se figur 4):

- Akkumulering af cisDCE/VC, hvilket betyder, at der dannes høje koncentrationer af cisDCE/VC i den behandlede zone (SRD-zone, Figur 4, rød indramning), og den videre omsætning ikke foregår eller foregår langsomt.
- Spredning af cisDCE/VC udenfor det behandlede område, eksempelvis i et underliggende magasin eller tilstødende forureningsfane (Figur 4, blå indramning).

På lokaliteter hvor den primære forureningsmasse er placeret i lavpermeable aflejringer er afværgeindsatsen typisk en form for levering af substrat og bakterier i de lavpermeable aflejringer. Under de lavpermeable aflejringer træffes et grundvandsmagasin, som ofte ikke indgår i området for afværgeindsatsen. Såfremt der sker en akkumulering af cisDCE og VC i de lavpermeable aflejringer, er der risiko for spredning til det underliggende grundvandsmagasin eksempelvis ved sprække transport. Levering af bakterier og substrat sker i Danmark oftest med direct push metoder. På figur 4a er skitseret en morænelerslokalitet med et underliggende grundvandsmagasin. Forureningen er primært beliggende i de lavpermeable aflejringer i den røde indramning. Den blå indramning angiver en evt. spredning af cisDCE og VC, der vil påvirke det underliggende magasin.



FIGUR 4
OVERSIGT OVER LOKALITETSTYPER. DET FORURENEDE AREAL ER SKITSERET MED GRØNT

Den anden type af lokaliteter er karakteriseret ved, at indsatsområdet er beliggende i højpermeable aflejringer (eks. sand, grus og i nogle tilfælde kalk). SRD implementeres i de fleste af de gennemgåede artikler som et recirkulationsanlæg. I et recirkulationsanlæg oppumpes forurenede grundvand, som tilføres bakterier og substrat inden det reinjiceres tilbage i formationen, som skitseret på figur 4b og c. SDR kan også implementeres som et injektionsanlæg i de højpermeable aflejringer. Figur 4b illustrerer en lokalitet, hvor der ikke er efterladt nogen restforurening af betydning ovenover indsatsområdet. Enten er de evt. overliggende lavpermeable aflejringer så begrænsede af omfang, at de ikke indeholder nogen forureningsmasse af betydning eller også har der allerede været en afværge i de overliggende lag. Der sker derfor ikke en tilførsel af forurening til indsatsområdet ovenfra. Figur 4c illustrerer et eksempel hvor indsatsområdet stadig er det højpermeable magasin, og SRD implementeres typisk som et recirkuleringsanlæg. Forskellen til situationen i figur 4b er, at der i figur 4c er en forurening ovenover indsatsområdet, der tilfører forurening ovenfra til indsatsområdet. Det betyder, at tidsperspektivet for denne oprensning er meget længere end i situationen vist på figur 4b. De områder, der kan påvirkes af en akkumulering og spredning af cisDCE og VC er grundvandsmagasinet nedstrøms det behandlede område (blå indramning, figur b og c), under forudsætning af, at der ikke er etableret hydraulisk kontrol. Det skal bemærkes, at selv på lokaliteter, hvor der er etableret hydraulisk kontrol, kan der forekomme påvirkning med cisDCE/VC hvis der ikke er tilført en tilstrækkelig mængde donor/bakterier. Nedbrydningsprodukterne vil blive dannet i SRD zonen og sprede sig nedstrøms når den hydrauliske kontrol på et senere tidspunkt slukkes.

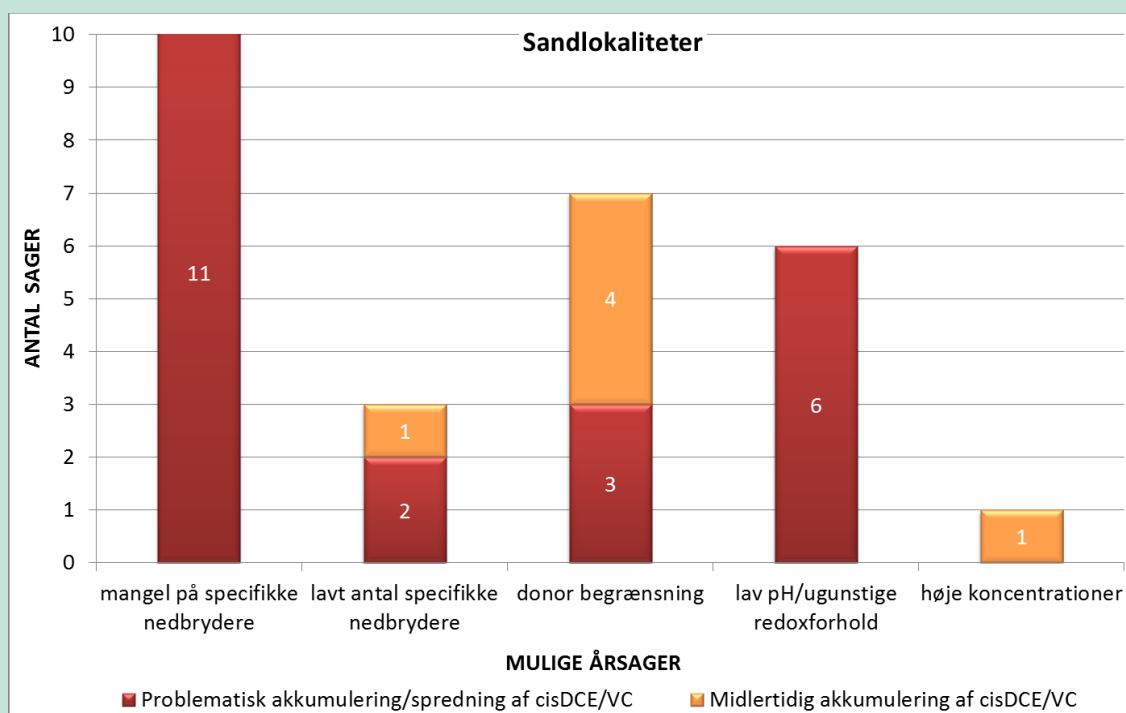
6.2 Oversigt over årsager til akkumulering/spredning af cisDCE/VC

Ved gennemgang af sagerne er der fundet en række forskellige årsager, der har ført til akkumulering eller spredning af cisDCE/VC. Disse er:

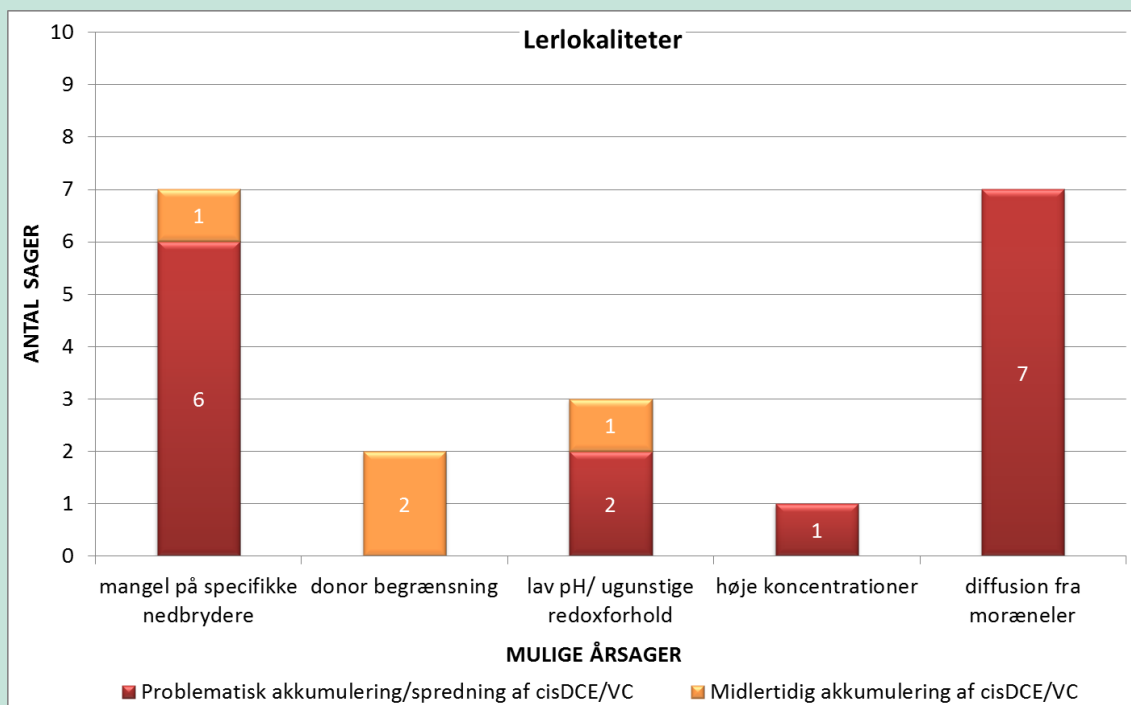
- Mangel på eller for lavt antal af specifikke bakterier.
- Donorbegrænsninger.
- Høje forureningskoncentrationer.
- Ugunstige redoxforhold eller pH.
- Dårlig spredning af donor og bakterier i lavpermeable lag.
- Tilbagediffusion af forurening fra lavpermeable lag.

Efterfølgende er eksempler på lokaliteter, hvor ovennævnte årsager har været i spil diskuteret yderligere.

Et overblik over årsagerne til cisDCE/VC problemer i de forskellige lokalitetstyper ses i Figur 5 og Figur 6. For sandlokaliteter er den mest hyppige årsag mangel på/eller for lavt antal af specifikke nedbrydere. På 7 lokaliteter er det observeret, at donoren er forbrugt, inden der er opnået komplet dechlorering. I en enkelt sag ses det, at meget høje forureningskoncentrationer i starten af SRD kan føre til problematisk akkumulering/spredning af VC. Ligeledes er der på lerlokaliteter set, at mangel på de specifikke nedbrydere, samt tilbagediffusion fra moræneler er den hyppigste årsag til manglende cisDCE/VC mineralisering.



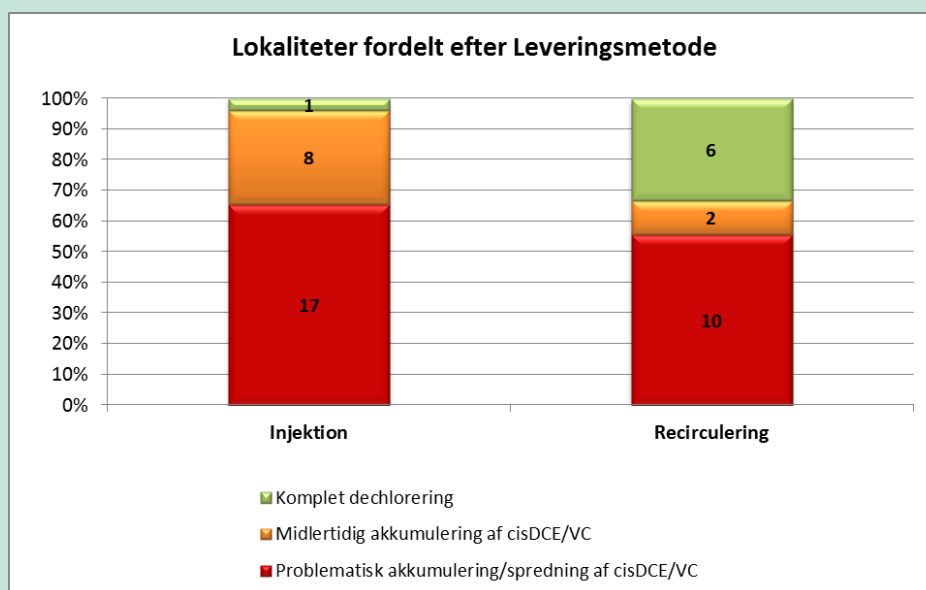
FIGUR 5
OVERSIGT OVER ÅRSAGER TIL CISDCE/VC PÅVIRKNING PÅ "SANDLOKALITETER"



FIGUR 6
OVERSIGT OVER ÅRSAGER TIL CISDCE/VC PÅVIRKNING PÅ "LERLOKALTETER"

6.3 Betydning af SRD Leveringsmetode

Figur 7 viser hvordan der generelt er set bedre resultater og færre cisDCE/VC problemer på lokaliteter, hvor SRD er anvendt ved recirkulering. Recirkulering indebærer tilførsel af donor og specifikke bakterier i magasinet igennem borer med efterfølgende ekstraktion af grundvandet nedstrøms. Det ekstraherede grundvand, der indeholder donor og nedbrydere kan reintroduceres til magasinet opstrøms (se figur 4b og c) Dette hænger primært sammen med at recirkulering anvendes på lokaliteter med høj permeabilitet .. Derudover giver recirkulering muligvis en bedre hydraulisk kontrol således, at cisDCE/VC ikke spredes.



FIGUR 7
OVERSIGT OVER LOKALTETER AFHÆNGIGT AF LEVERINGSMETODE

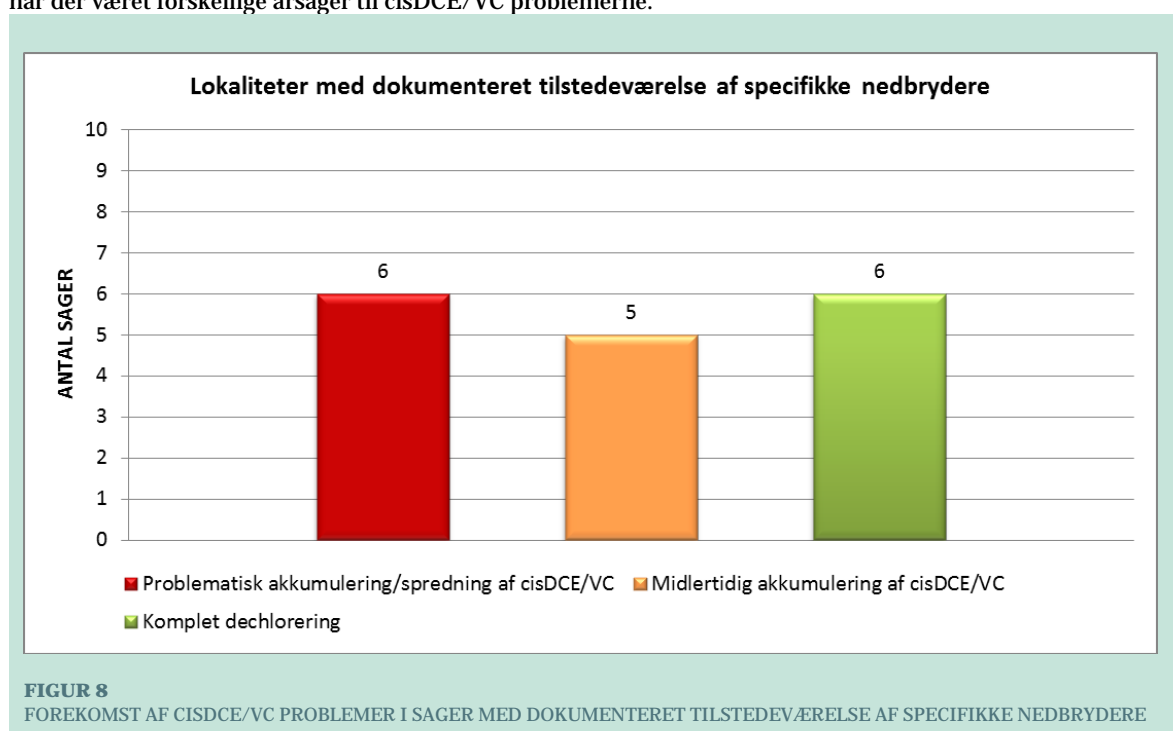
6.4 Mangel på/lavt antal af specifikke nedbrydere

Tilstedeværelse af specifikke bakterier, der kan udføre dechlorering af cis DCE til VC og VC til ethen, er en forudsætning for mineralisering af cis DCE/VC under anaerobe forhold. I en del tidlige SRD applikationer har denne betingelse ikke været opfyldt på grund af manglende viden eller på grund af fejl dimensionering, hvorfor antallet af de naturligt tilstedeværende specifikke nedbrydere var for lavt. På både sand- og lerlokaliteter har manglen på specifikke nedbrydere været en af de hyppigste årsager til cisDCE/VC-problemer (samt tilbagediffusion fra moræneler på lerlokaliteter).

Det er derfor valgt at fokusere den efterfølgende diskussion på lokaliteter, hvor det er dokumenteret, at de nødvendige specifikke nedbrydere har været til stede, i et forsøg på at isolere alternative årsager til VC akkumulering.

6.5 Andre årsager til cisDCE/VC påvirkning/spredning

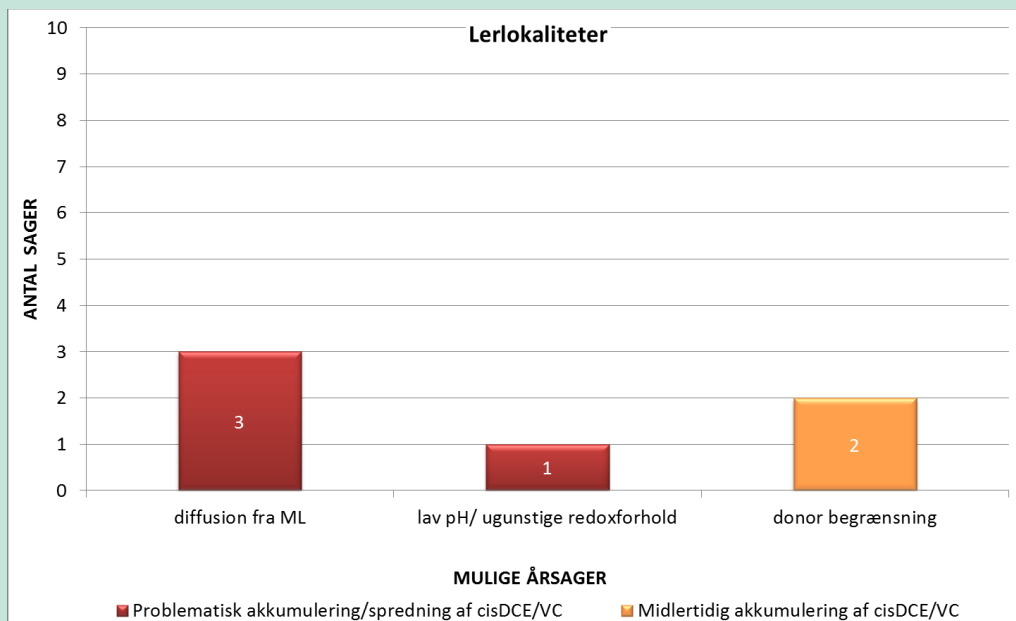
Direkte dokumentation af tilstedeværelsen af specifikke nedbrydere er kun foretaget på 17 sager af de 55 gennemgåede sager. I 6 af disse sager er dechlorering forløbet med succes til ethen og ethan uden, at der er forekommet problemer med cisDCE/VC, se Figur 8. På de resterende 11 lokaliteter har der været forskellige årsager til cisDCE/VC problemerne.



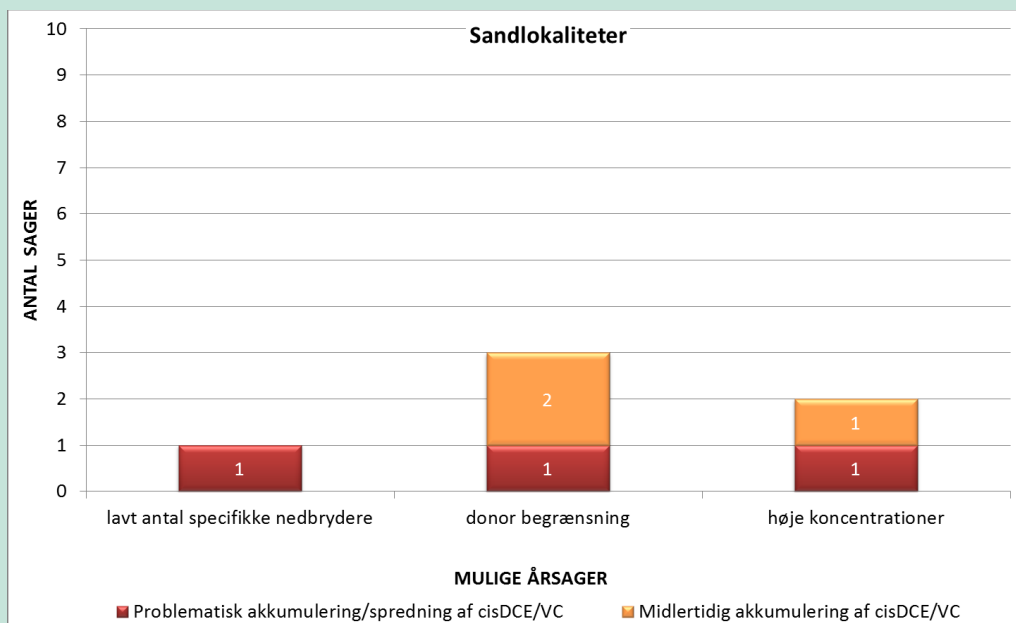
På de lokaliteter, hvor cisDCE/VC problemer ikke kan forklares på grund af mangel på specifikke bakterier, bliver det tydeligt, hvor stor en rolle geologien spiller i en vellykket SRD applikation. Figur 9 og Figur 10 viser årsagerne på henholdsvis ler- og sandlokaliteter for sager med dokumenteret tilstedeværelse af specifikke nedbrydere. Forudsat at de specifikke nedbrydere er tilstede, ses der en klar tendens til, at cisDCE/VC problemer oftest sker på lerlokaliteter. Der er truffet flere årsager til akkumulering af VC på lerlokaliteter. Årsagerne er stærkt knyttet til formationens lave permeabilitet, som forhindrer en optimal spredning og fordeling af donor og bakterier samtidigt med, at tilbagediffusion af forurening fra lermatricen kan udgøre en konstant forureningskilde.

SRD på lerlokaliteter har været omhandlet i en række tidligere projekter for Miljøstyrelsen (Bjerg et al., 2006; Damgaard et al., 2009, Chambon et al., a-c). I dette projekt er der fundet 6 lokaliteter (4 danske), hvor der har været anvendt SRD med dokumenteret tilstedeværelse af dechlorerende bakterier. På 5 af disse lokaliteter (4 danske) er der observeret en uønsket akkumulering eller

spredning af cisDCE/VC. I et enkelt tilfælde vurderes den lave dechlorering at skyldes et fald i pH, hvilket blev bekræftet ved omdannelsen til ethen når pH værdien blev justeret ved tilsætning af mikroZVI (Schnobrich et al., 2008). I de øvrige 5 sager er problemer ved VC akkumulering stærkt knyttet til den lave permeabilitet. Det skal bemærkes, at der kan være flere årsager pr. lokalitet.



FIGUR 9
ÅRSAGER TIL CISDCE/VC PROBLEMER PÅ "LERLOKALTETER" MED DOKUMENTERET TILSTEDEVÆRELSE AF SPECIFIKKE NEDBRYDERE



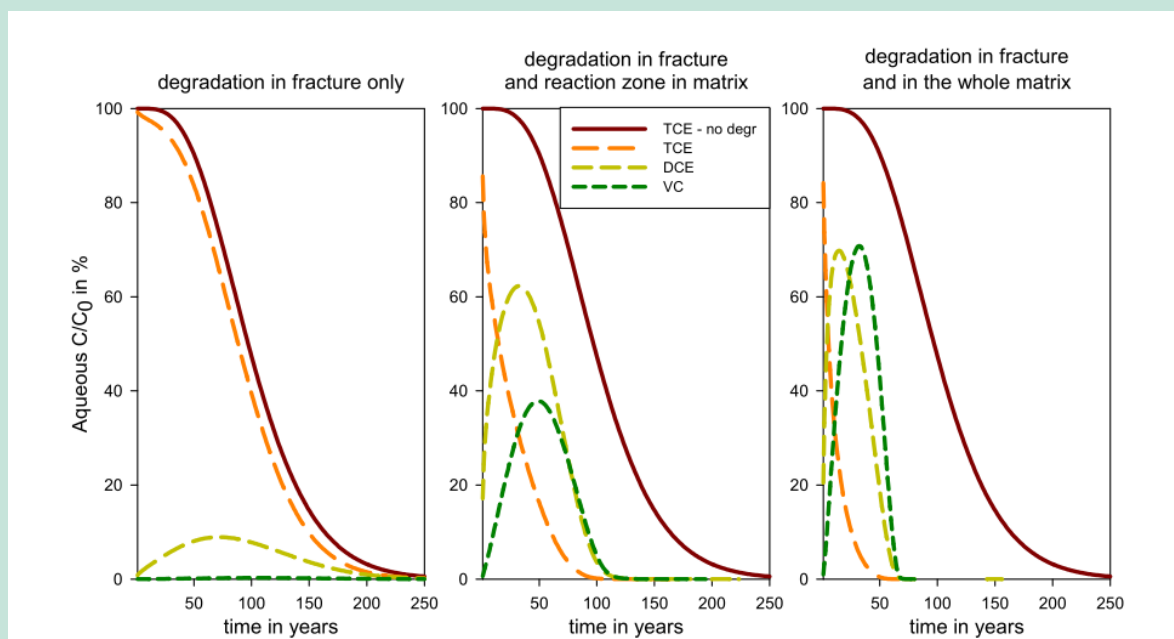
FIGUR 10
ÅRSAGER TIL CISDCE/VC PROBLEMER PÅ "SANDLOKALTETER" MED DOKUMENTERET TILSTEDEVÆRELSE AF SPECIFIKKE NEDBRYDERE

Stimuleret reduktiv dechlorering i moræner er styret af en række processer udover den mikrobielle omsætning af forureningsstofferne. De vigtigste er bl.a. diffusion af forurening i matricen og tilbagediffusion fra lermatricen til sprækkerne og transport af forureningsstoffer i

sprækkerne. Fordeling af donor på lerlokaliteter er ofte problematisk, hvilket betyder, at der sjældent etableres en reaktionszone, der dækker hele matricen. Til trods for at bakterier evner at bevæge sig langt ind i matricen (Damgaard et al., submitted), vil reaktionszonen oftest begrænse sig til de mest permeable zoner (sandlinser og sprækker) og kun nogle få cm inde i matricen (Orbicon, 2011), hvor donoren er spredt. Samtidigt vil den vertikale transport i opsprækket moræneler være hurtig igennem sprækkerne, som fungerer som en genvej for de mere mobile nedbrydningsprodukter fra kildeområdet til evt. underliggende grundvandsmagasiner.

Miljøstyrelsen og DTU har udviklet et modelværktøj for transport og anaerob reaktiv dechlorering af TCE i opsprækket moræneler. I modellen inddrages tilbagediffusion af forureningsstofferne fra matrix til sprækkerne, hvor forureningsstofferne transporteres ved advektion/dispersion. Modellen fokuserer på den vertikale transport af TCE fra et kildeområde i moræneler til en underliggende vandførende magasin, hvorfor kun vertikale sprækker inddrages (Chambon et al., 2009b).

Modelværktøjet har vist, at der kan forekomme situationer, hvor de mere mobile nedbrydningsprodukter som cisDCE og VC transporteres igennem sprækkerne med en hastighed, der er hurtigere end omsætningshastigheden i selve sprækkerne, hvilket kan resultere i meget høje koncentrationer af cisDCE og VC i udgangen af sprækkerne (se Figur 11). Hvis det underliggende magasin ligger i kort afstand fra behandlingsområdet, og har direkte kontakt med sprækkerne, kan dette resultere i en høj forureningsflux til magasinet af nedbrydningsprodukterne, herunder VC.



FIGUR 11

TCE, cisDCE OG VC KONCENTRATIONER I UDGANG AF SPRÆKKEN FOR TRE SCENARIER: VENSTRE: NEDBRYDNING FOREGÅR KUN I SPRÆKKEN. MIDT: NEDBRYDNING FOREGÅR I SPRÆKKEN OG 5 CM INDE I LERMATRICEN. HØJRE: DER FOREGÅR NEDBRYDNING I HELE LERMATRICEN. FORUDSÆTNING FOR MODELLEN ER EN SPRÆKKE AFSTAND PÅ 1 M KILDE: CHAMBON ET AL., 2009B

6.5.1 Høje forureningskoncentrationer:

Høje forureningskoncentrationer kan resultere i inhibering af dechloreringsprocessen. I batch forsøg med forskellige dechlorerende kulturer (Yu & Semprini, 2004) er der konstateret, at dechloreringsprocessen både kan forhindres ved

- kompetitiv inhibering (hvor høje koncentrationer af cisDCE inhiberer VC dechlorering på grund af konkurrence mellem specifikke nedbrydere med *vcrA* gen, der kan nedbryde VC → ethen og andre dechlorerende bakterier), eller
- Haldane inhibering, hvor høje koncentrationer af stoffet, der nedbrydes, virker inhiberende.

Koncentrationsniveauer, der aktiverer de forskellige processer er forskelligt for de forskellige bakteriekulturer, eksempelvis varierede de fra 75 til 500 mg/l chlorerede opløsningsmidler for Haldane inhibering for to forskellige bakteriekulturer (Yu & Semprini, 2004), som er et højt niveau ift. typiske forurenede lokaliteter, og som regel indikerer tilstedeværelse af fri fase. Kompetitiv inhibering kan ses i lavere niveauer, eks. 10-30 mg/l chlorerede opløsningsmidler.

Kompetitiv inhibering er observeret på Rugårdsvej 234 i Danmark, hvor der bl.a. er udført et pilotforsøg til oprensning af et sandmagasin liggende under et forurenede lerlag (Damgaard et al., 2009a). Magasinet består af både fint og groft sand med grusslirer. Der er tilført dechlorerende kultur KB-1 og Newman zone som donor, og der er anvendt recirkulering for at fordele midlerne. Ved den efterfølgende monitoring var det tydeligt, at omsætning af VC var hurtigst i området med lave startkoncentrationer, idet de høje koncentrationer af chlorerede ethener (ca. 30 mg/l) har virket hæmmende for dechloreringen.

Selv i tilfælde hvor der ikke sker inhibering, kan høje forureningskoncentrationer vise sig problematiske, da de producerede mængde af VC vil være tilsvarende høje, og dermed vil risikoen for udbredelse af et uacceptabelt niveau i tilknyttede magasiner være større. Med andre ord, jo større startkoncentrationer af moderstofferne, jo større bliver de mulige koncentrationer af VC, der skal omsættes til ethen indenfor reaktionszonerne. På Patrick Air Force Base i Florida (Kerschner et al., 2008) er der anvendt SRD med tilsætning af EZVI og KB-1 i et sandmagasin, der oprindeligt var forurenede med TCE i koncentrationer op til 150 mg/l. Efter 4 år var cisDCE og VC de dominerende komponenter med en maksimal koncentration hhv. 67 og 31 mg/l. Selvom der sker komplet dechlorering til ethen, sker processerne så langsom, at cisDCE og VC nu har bredt sig i et større område i magasinet.

6.5.2 Donorbegrænsninger

Utilstrækkelig tilførsel af donor kan være inhiberende for cisDCE/VC omsætning, idet det er svært at opretholde de stærkt reducerende forhold, samt sikre den nødvendige vækst af biomasse, hvis der ikke er donor nok tilstede. Dette problem, samt en lav pH værdi vurderes at være årsag til en foreløbig akkumulering af cisDCE på en lokalitet i Pennsylvania (Kraycik et al., 2008), hvor der er tilført soyabønneolie og dechlorerende kultur SDC-9 i et sandmagasin ved recirkulering. Et år efter tilførsel stopper dechlorering ved cisDCE i enkelte borer, mens der ses omsætning til ethen i andre, hvor donoren ikke er opbrugt.

6.5.3 Lavt antal af bakterier

Akkumulering af VC kan også forekomme på lokaliteter, hvor der er en naturlig tilstedeværelse af *specifikke nedbrydere* (Dhc), hvis biomassen ikke er tilstrækkelig stor (eller ikke har et højt nok antal nedbrydere med *vcrA/bvcA* gener) til at omsætte mængden af VC. På lokaliteten "Bachman site" i USA er der udført parallelle sammenligningsforsøg med biostimulering (kun laktat) og bioaugmentering (laktat + Dhc) i 2 testceller (Lendvay et al., 2003). I begge celler er tilstedeværelsen af Dhc dokumenteret. Der er målt op til 10^4 Dhc/g jord og 10^6 Dhc/g jord i hhv. den biostimulerede og bioaugmenterede celle. I den bioaugmenterede testcelle er der nærmest fuld omsætning til ethen efter 43 dage. Til sammenligning er der efter 114 dage stadig stigende

koncentrationer af VC i den biostimulerede celle, samt begyndende dannelse af ethen. Der er i forsøget ikke målt specifikt for vcrA eller bvcA-gener.

6.5.4 Sammenspil mellem forskellige årsager

Det skal her bemærkes, at VC akkumulering ofte skyldes flere af ovenstående årsager i kombination. Samspillet er især stærkt på lerlokaliteter, hvor den lave permeabilitet og den høje heterogenitet både kan skabe zoner med donorbegrænsning og lavt bakterieantal samt zoner med optimale forhold for dechlorering i sandlinser og frakturer. Samtidigt ses der ofte meget høje forureningskoncentrationer, pga. ophobning af stofferne i leret. Dette øger potentialet for dannelse af store mængder nedbrydningsprodukter, som efterfølgende kan udvaskes fra frakturerne hurtigere, end de kan blive omsat til ethen.

I takt med at nærværende projekt færdiggøres er der udviklet et excel-baseret værktøj (Overheu et al., 2012), hvor sammenspillet mellem forskellige parametre i en SRD behandlet zone og betydning for udvaskning af forurening (inkl. cisDCE og VC) igennem sprækker til et underliggende magasin er illustreret. Værktøjet er en forsimplet version af en numerisk model (Chambon et al., 2009b) og giver mulighed for at simulere effekten af forskellige SRD designparametre, såsom afstand mellem forskellige sprækker og antal af specifikke bakterier, samt betydning af forskellige forureningskoncentrationer, tykkelse af kildeområdet mv. Værktøjet kan hentes fra hjemmesiden www.jordforurening.info.

7. Tekniske muligheder for håndtering af problemet

Påvirkning/spredning af cisDCE/ VC ses ofte på SRD lokaliteter og kan være en forhindring til opnåelse af oprensningskriterierne, der er opstillet som mål for en succesfuld afværge. På nogle lokaliteter ses en langsom omsætning af cisDCE/VC i det behandlede område, der resulterer i høje koncentrationer i behandlingszonen, mens der andre steder ses en spredning af cisDCE/VC nedstrøms det behandlede område, der resulterer i en fane udenfor det SRD behandlede område som vist på Figur 4.

7.1 Erfaringer med håndtering af cisDCE/VC problemer

Der er i indsamlet data fra flere SRD lokaliteter, hvor der er set cisDCE/VC problemer. Kun på få lokaliteter er der foretaget yderligere afværgeforanstaltninger til håndtering af problemet, som det ses i Tabel 3. Fælles for alle lokaliteter er, at løsningen er implementeret i høj permeable lag "sand/kalk lokaliteter"

Ved valg af afværgestrategi overfor en evt. påvirkning med cisDCE og VC er det også vigtigt at medtage i overvejselsen om fanen også består af moderstofferne som PCE og TCE.

TABEL 3
EKSEMPLER PÅ TILTAG TIL HÅNDBTERING AF VC PROBLEMET

Lokalitet	Permeabilitet af påvirket zone	Vigtigste årsag til VC påvirkning	Løsning	Resultat	Reference
Emeryville	Mellem	Muligvis for lidt donor og bakterier	SRD reinjektion	Reinjektion af både donor og bakterier resulterede i fuldstændig nedbrydning af restforurening med cisDCE og VC	ESTCP, 2005
Industri, USA	Høj	Muligvis utilstrækkelig antal bakterier	Hydraulisk kontrol mod spredning	Der er etableret afværgepumpning, der afskærer VC fanen fra et følsomt område	Kelley et al., 2008
Dover Air Force Base, Area 6	Høj	Mangel på specifikke nedbrydere	SRD (Bioaugmentering)	Efter en lag fase på 90 dage, har bioaugmentering resulterede i fuld omsætning til ethen	ESTCP, 2005
Bachman Road	Høj	Lavt antal specifikke nedbrydere	SRD (Bioaugmentering)	Bioaugmentering resulterede i en hurtigere omsætning af VC til ethen	Lendvay et al., 2003
NASA VAB	Høj	Spredning af VC i en stor fane	Aerob nedbrydning (Biosparging med atmosfærisk luft)	Gode resultater nedstrøms biospargingssone	Daprato et al 2008, 2010
Hoogeveen, Holland	Høj	Mangel på specifikke nedbrydere	SRD (Bioaugmentering)	Tilsætning af bakteriekultur medførte fuldstændig nedbrydning til ethen efter 1-2 måneder	Hennsen et al., 2001
Watertown site Massachusetts	Høj	Mangel på specifikke nedbrydere	Aerob nedbrydning (ORC injektion og recirkulering)	Efter injektion af ORC var der en lag fase på 30 dage, hvorefter der skete stimulering af den aerobe nedbrydning. Total VOCs fald med 99 %.	EPA, 2000
Naval Base Ventura, Point Mugu	Høj	Lavt antal specifikke bakterier	Aerob nedbrydning Tilsætning af ilt og recirkulering	Efter 50 dage er VC koncentrationer under detektionsgrænsen	Granade et al., 2003
Tidligere industri, Virginia	Mellem	Lavt antal bakterier, lavt pH	Nul valent jern (Injektion af mZVI)	SRD er inhiberet p. gr. af den lave pH og ikke god fordeling af donor. mZVI førte til en stigning i pH, ikke noget inhibering af Dhc og mere reducerede forhold.	Schnobrich et al., 2008

7.1.1 Erfaringer med SRD

På lokaliteterne Dover Air Force Base, Bachman Road og Hoogeveen skyldes VC eller cisDCE akkumulering mangel på specifikke bakterier. I disse tilfælde er bioaugmentering med specifikke nedbrydere anvendt som løsning med gode resultater. På Dover Air Force Base er der etableret en hydraulisk barriere for at kontrollere spredning af VC fanen.

Reinjektion af donor og bakterier kan være en god løsning i tilfælde, hvor VC akkumulering skyldes opbrugt donor eller lav biomasse. Det forudsættes, at der kan ske en god fordeling af reagenserne i behandlingszonen for at tilsætning af specifikke bakterier og/eller donor vil være en succes. .

Hvis årsagen til VC problemer kan spores tilbage til geologiske og hydrogeologiske udfordringer, som ofte er tilfældet på lavpermeable lokaliteter, er det ikke sikkert, at disse tiltag i SRD-zonen (se Figur 4) vil have det ønskede resultat. Der kan derimod forventes bedre resultater ved at skabe en såkaldt "bufferzone" med donor og specifikke nedbrydere i magasinet nedstrøms SRD området, så evt. spredning af cisDCE/VC (og evt. PCE eller TCE) kan nedbrydes i bufferzone, inden det spredes længere væk i magasinet. Det forudsætter, at nedbrydningshastigheden for cisDCE og VC er hurtigere end transporthastigheden, eller at der er en form for hydraulisk kontrol.

7.1.2 Erfaringer med stimulering af aerob nedbrydning af VC

VC problemet kan håndteres i de mere permeable enheder, eksempelvis i evt. underliggende eller tilgrænsende magasiner hvor VC spredning sker. Der er i litteraturen fundet tre eksempler, hvor SRD er efterfulgt af en aerob fase. Nedbrydning af VC er stimuleret under aerobe forhold ved tilsætning af ilt og recirkulering på Point Mugu (Granade et al., 2003), hvilket førte til fuldstændig fjernelse af VC efter en behandlingstid på 50 dage. Kemikalier der langsomt afgiver ilt f.eks. produkter som ORC™ kan anvendes til det samme formål. Metoden er afprøvet overfor cisDCE og VC på Watertown i Massachusetts med stor succes (EPA, 2000). Biosparging med atmosfærisk luft er også anvendt på en enkelt lokalitet til kontrol af VC fane med gode resultater (Daprato et al., 2008;2010).

Ved etablering af en aerob zone er redoxforholdene af det indkomne grundvand af stor betydning både for at få opretholdt de aerobe forhold og for de geokemiske konsekvenser ved manipulering af redoxforhold i et magasin. Der er i de ovennævnte sager ikke information om den geokemiske sammensætning af det indkomne grundvand. De geokemiske konsekvenser ved manipulering af redox forhold er diskuteret yderligere i kapitel 8.

7.1.3 Erfaringer med nul valent jern (ZVI)

Nul (zero) valent jern (ZVI) har været anvendt i flere år i reaktive barrierer til behandling af chlorerede ethener. Den primære mekanisme for destruktion af de chlorerede stoffer er igennem abiotisk reduktion (Fjordbøge, 2010), se ligning (1).



Desuden kan ZVI promovere biologiske processer ved, at jern korrosion resulterer i brintdannelse, hvor brinten efterfølgende anvendes som elektrondonor. I de seneste år er fokus rettet mod anvendelsen af mikrojern (mZVI) og nanojern (nZVI), da den store partikeloverflade giver mulighed for en større reaktivitet og dermed højere reaktionsevne. Kombinationen af abiotisk og biotisk stimulering gør, at teknologien med fordel kan anvendes i kombination med SRD, evt. som efterpoleringstrin af cisDCE eller VC restforurening.

Metoden er afprøvet på en industrilokalitet i Virginia (Schnobrich et al., 2008). På lokaliteten er der anvendt SRD med injektion af melasse og dechlorerende kultur i et sandmagasin over en periode på ca. 3 år. Der ses komplet dechlorering til ethen, men omsætningshastigheden er for langsom, grundet inhibering skyldet lave pH værdier, hvilket har resulteret i forhøjede VC koncentrationer. Det blev besluttet at injicere en blanding af mZVI og melasse. Injektionen resulterede i både en

hurtig reduktion af forureningskoncentrationen, samt en stigning af pH, på grund af jernoxidation, der førte til en yderligere stimulering af biomassen.

Wei et al. (2010) har udført den første veldokumenterede feltapplikation af nZVI til oprensning af en VC fane på et petrokemisk værk i Taiwan. nZVI (opløsning 1 % wt) blev injiceret i et sandmagasin karakteriseret af mellem- og grovkornet sand og silt. Injektion af nZVI resulterede i et stærkt fald af redoxpotentialet fra -100 til -400 mV, samt et fald i koncentration af VC på op til 99 %.

7.2 Øvrige tekniske muligheder

Udover de ovennævnte teknikker vurderes det, at der findes en række andre tekniske muligheder til håndtering af VC forurening (VJ, 2012). En indledende vurdering af teknikernes anvendelighed er foretaget her. Der er dog ikke fundet felterfaringer om disse teknikker i forbindelse med dette projekts litteraturgennemgang, da denne var begrænset til teknikker, der er anvendt efter SRD til håndtering af VC problemer.

Airsparging er en in situ afværgeteknik baseret på indblæsning af atmosfærisk luft i den mættede zone. For VC vil indblæsning dels resultere i en forhøjet afdampning/stripping, dels øge den mikrobielle omsætning af VC under aerobe forhold. Ved airsparging vil der oftest være behov for at etablere et vakuumventilationssystem til kontrolleret opsamling af de frigjorte stoffer fra grundvandszonen.

In situ kemisk oxidation er en afprøvet teknik til oprensning af forureningsfane med chlorerede opløsningsmidler. Flere oxidationsmidler (permanganat, Fentons reagens, persulfat og ozon) reagerer hurtigt med VC, hvorfor potentialet for anvendelse af kemisk oxidation til behandling af evt. VC fane er stor. (SERDP, 2011).

Oppumpning og on-site vandbehandling er en teknik, der forhindrer forurenede vand i at sprede sig fra en forurenede lokalitet til grundvandsressourcer, der udnyttes til drikkevandforsyning eller til recipienter. Da VC er mobil, er teknikken oplagt at bruge i forbindelse med uønsket spredning af VC i magasiner, såfremt der også foretages oprensning af kildeområdet, hvilket reducerer driftstiden for oppumpningen. VC tilbageholdes ikke optimalt på almindelige kulfiltre, men der kan anvendes coatet filtermateriale til dette formål.

Moniteret naturlig nedbrydning (MNA) kan i nogle tilfælde være den bedste løsning til håndtering af problemet. De seneste beviser på VC nedbrydning i magasiner der normalt vil beskrives som anaerobe (opløst ilt 0,01-0,1 mg/l) betyder, at MNA kan være en tilstrækkelig løsning til håndtering af VC problemer, afhængigt af magasinets redoxforhold og afstanden til nærmeste indvindingsboring. I Danmark ses der oftest jernreducerende forhold i primære grundvandsmagasiner, hvorfor denne mekanisme oftest ikke vil være tilstrækkelig.

8. Geokemiske implikationer ifm. manipulering af redoxforhold

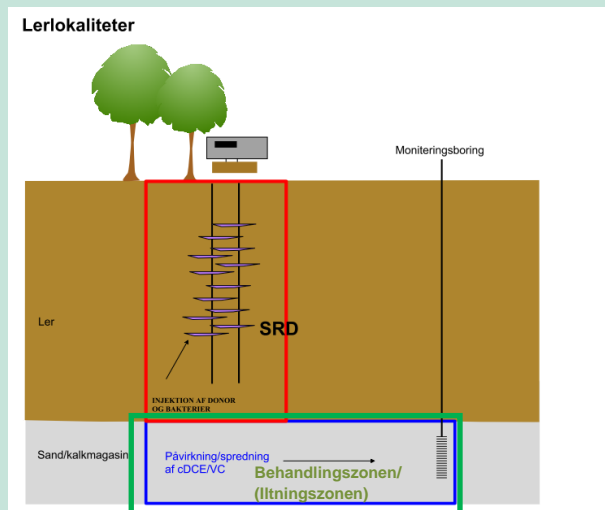
Flere af de ovennævnte teknikker involverer manipulering af redoxforholdene for at udnytte, at cisDCE og VC kan nedbrydes under aerobe forhold. I svagt reducerede magasiner kan dette være en rentabel løsning. Manipulering af redoxforhold kan dog indeholde forskellige risici, især hvis det anvendes i det primære magasin, f.eks. frigivelse af nikkel.

De geokemiske konsekvenser af at etablere en aerob eller kemisk oxiderende zone i et grundvandsmagasin, der normalt eller naturligt har et svagt reduceret miljø er vurderet ved brug af geokemisk modellering. Der henvises til bilag B for detaljer omkring modellens opsætning og resultater.

Et reduceret grundvandsmagasin i Danmark har et naturligt indhold af reducerede mineraler (som f.eks. pyrit, forskellige lermineraler og organisk stof). Disse mineraler udgør en redoxbuffer overfor oxiderende stoffer – som ilt eller nitrat – der transporteres ned i grundvandsmagasinet med poreluft og grundvand. I forbindelse med en afværgeforanstaltning, der har en begrænset udstrækning i volumen og tid vil der være en tendens til, at de geokemiske og hydrogeologiske forhold vender tilbage til de oprindelige forhold. Hvis der anvendes store mængder af stærke kemiske oxidanter som H_2O_2 eller $NaMnO_4$, kan der muligvis ske en fuldstændig fjernelse af de reducerede mineraler.

Det er valgt at begrænse vurderingen til magasiner, der oprindeligt er svagt reducerede, idet det vurderes, at der sjældent vil vælges en løsning, der involverer skabelse af aerobe forhold i magasiner, der er stærkt reduceret, da det vil være meget vanskeligt og på sigt urentabelt at opretholde disse forhold.

Der er i denne vurdering taget udgangspunkt i de typiske reducerede grundvandsmagasiners redoxbuffer med specielt fokus på indholdet af tungmetallerne nikkel og arsen i mineralet pyrit såvel som jernoxider. Erfaringsmæssigt forekommer disse to sporstoffer naturligt i så store mængder i reducerede grundvandsmagasiner, at de ved mobilisering kan udgøre et vandkvalitetsmæssigt problem. Den hydrogeologiske situation ved en SRD operation med efterfølgende oxiderende behandlingstrin er vist nedenfor i Figur 12.



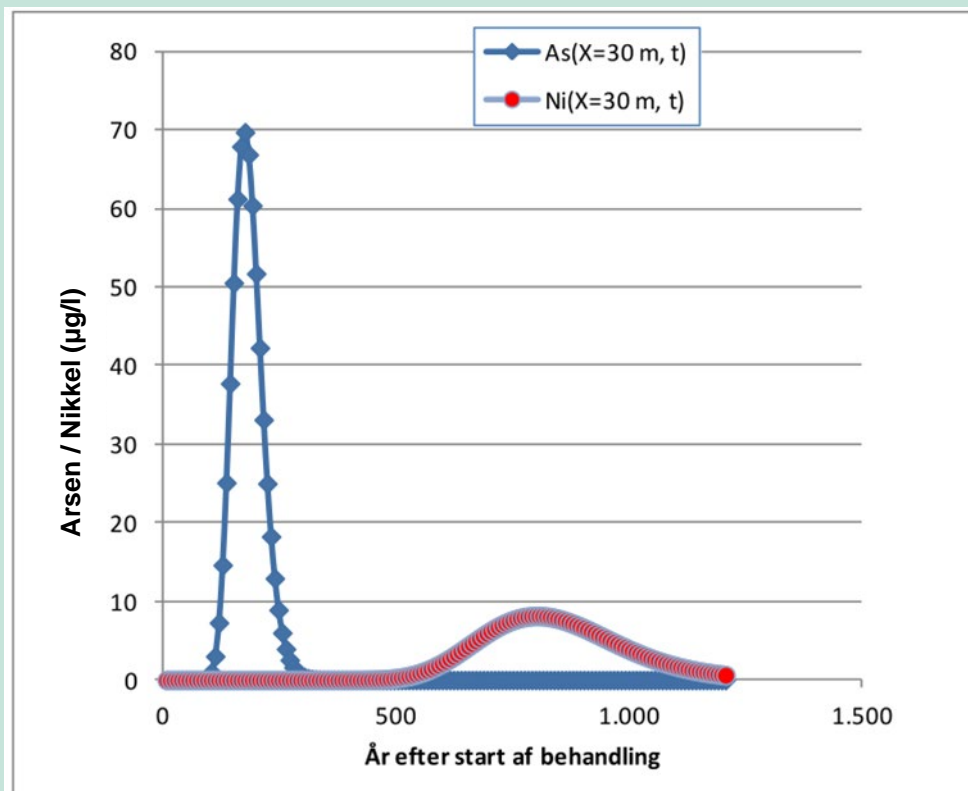
FIGUR 12
 EN HØJT LIGGENDE MORÆNELER ER BEHANDLET MED SRD, OG NEDBRYDNINGSPRODUKTET VINYLCHLORID ER TRÆNGT NED I DET UNDERLIGGENDE REDUCEREDE MAGASIN, HVOR DER TILSÆTTES OXIDERENDE KEMIKALIER I GRUNDVANDSSTRØMNINGEN

I denne sammenhæng vurderes to typiske scenarier, hvor det reducerede magasin er et højtliggende sand- eller kalkmagasin. De hydrogeologiske og geokemiske parametre samlet som forudsætninger for vurderingen, kan ses i bilag B.

Det antages, at der foretages iltning/oxidation i magasinet i 5 år. Den efterfølgende udvikling, hvor magasinet vender tilbage til reducerede forhold antages at vare 25 år. Denne antagelse afspejler, at naturlige grundvandssystemer reagerer på ændringer i redox niveauer med modsatrettede bevægelser mod ligevægt. Disse forhold er f.eks. observeret i forbindelse med vandspejls fluktuationer omkring store kildepladser (MST, 2003). I den efterfølgende fase ophører tilsætning af oxiderende kemikalier. Redoxbufferen i magasinerne fører til opløsning af jernoxider (reduceret fase vurderet til 25 år = 5 gange så lang tid som den oxiderende fase).

8.1 Resultater for et sandmagasin

Strømningsberegninger er udført med en 1-dimensionel transportmodel, der tager hensyn til dispersion, og adsorption og en tidsbegrænset kilde (Domenico & Schwartz, 1990). Resultat af beregninger af påvirkningen fra en arsen kilde med en varighed på 30 år og en gennemsnitlig kildekonzentration på 150 µg/l, samt en tilsvarende nikkel kilde med en kildekonzentration på 100 µg/l er vist i Figur 13. Påvirkningen er simuleret i en afstand på 30 meter fra behandlingszonen – dvs. på en afstandsskala svarende til selve behandlingszonen. Både for arsen og for nikkel (som har større binding til sedimentet) vil udbredelsen foregå på en meget lang tidsskala – primært pga. de store K_D værdier og lave strømningshastigheder, og forureningen vil være begrænset til et område svarende til kildeområdets skala.



FIGUR 13

ET-DIMENSIONAL MODELBEREGNING AF ARSEN OG NIKKEL KONCENTRATION 30 METER NEDSTRØM FOR BEHANDLINGSZONE (YDRE GRÆNSE) I ET SANDMAGASIN. VARIGHED AF UDVASKNING ER 30 ÅR, KONCENTRATION I BEHANDLINGSZONE 180 µG AS /L OG 100 µG NI/L, DISPERSIVITET 0,5M, POREVANDSHASTIGHED 15 M/ÅR.

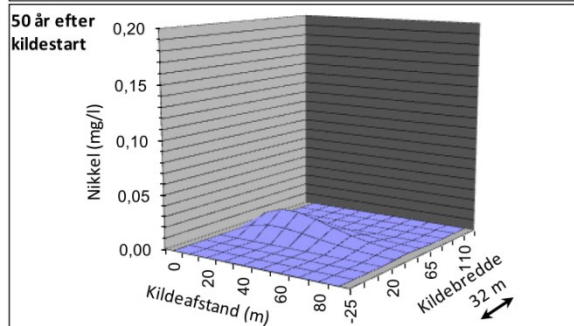
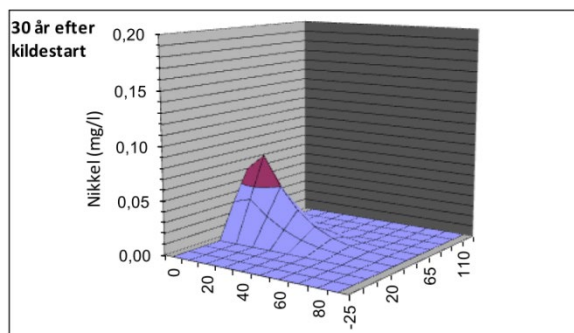
8.2 Resultater for et kalkmagasin

Strømningsberegninger i kalkmagasinet skal tage hensyn til dispersion i sprækker, diffusion ind i kalkmatrix, adsorption og en rumligt og tidsbegrænset kilde. Vurderingen af stoftransporten i sprækkerne er gennemført med SimFracFlow programmet udviklet af AKTOR innovation i VBA Excel på grundlag af den semianalytiske løsning givet af West et al. (2004).

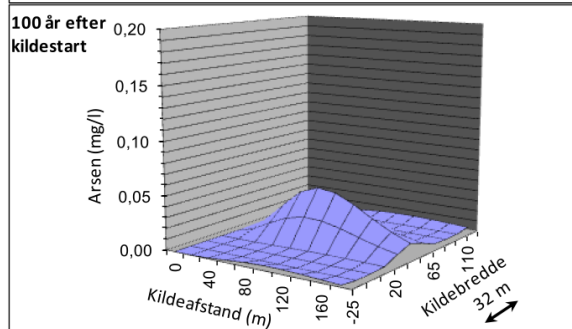
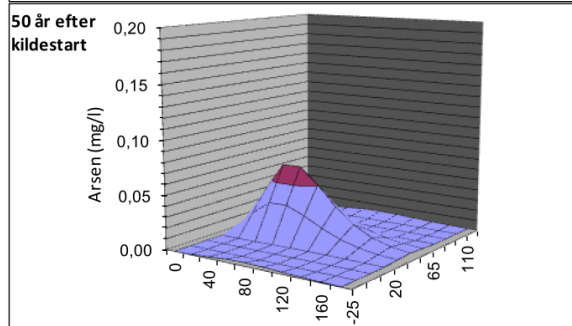
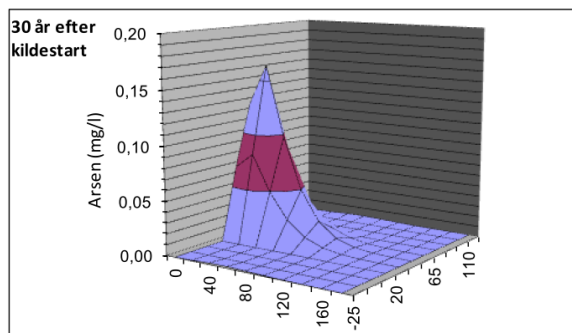
Simuleringen (se Figur 14) antyder, at der 50 år efter opstart af oprensningen og ca. 20 år efter, at kildestyrken (koncentration i behandlingszonen) af nikkel er faldet til 0 vil være nede under grænseværdien på 20 µg/l (0,02 mg/l). For arsen vurderes den påvirkede zone efter 30 år at strække sig op til 150 meter nedstrøms for behandlingszonen med maksimale koncentrationer op til 150 µg/l (0,15 mg/l). På trods af den høje strømningshastighed i sprækkerne (180 m/år) udbredes arsen ligesom nikkel væsentligt langsommere, som følge af diffusion ind i porevæsken og adsorption til kalkmatrix.

K_D -værdien for arsen i kalkmagasiner vurderes at være væsentlig lavere end K_D -værdien for nikkel, og dermed er arsen mere mobilt. For arsen viser simuleringen, at der 50 år efter opstart af oprensningen og ca. 20 år efter at kildestyrken af arsen (koncentration i behandlingszonen) er faldet til 0 vil have et påvirket område op til 200 meter nedstrøms, hvor koncentrationsbidraget fra kilden er over grænseværdien på 5 µg/l (0,005 mg/l). Selv efter 100 år har grundvandet i området 200 meter nedstrøms for behandlingszonen et indhold over grænseværdien jf. simuleringen.

NIKKEL



ARSEN



FIGUR 14

SIMULERING AF NIKKEL OG ARSEN UDBREDELSEN I ET OPSPRÆKKET KALKMAGASIN EFTER OPSTART AF OXIDERET ZONE. DEN RØDE FARVE ER SIGNATUREN FOR VÆRDIER MELLEM 0,05 OG 0,1 MG/L. VED KILDEAFSTAND/-BREDE MENES ILTNINGSZONEN. AFSTAND MÅLT FRA ILTNINGSZONES YDRE GRÆNSE

8.3 Opsummering

De geokemiske konsekvenser af at opretholde en oxideret behandlingszone i et naturligt svagt reduceret grundvandsmagasin (sand eller kalk) vil være oxidation af det naturlige indhold af reducerede mineraler – primært pyrit. I forbindelse med pyritoxidation – og senere reaktiv opløsning af jernoxider – vil der blive frigivet tungmetaller, der naturligt forekommer som urenheder i pyrit. Nikkel og arsen er de vigtigste metaller pga. deres naturligt høje forekomst i pyrit og fordi kvalitetsgrænserne for drikkevands indhold er lave – hhv. 20 og 5 µg/l.

Nikkel og arsens mobilitet varierer alt efter redoxforhold og magasintype. Det vurderes, at mobiliteten i svagt reducerede sandmagasiner er tilstrækkelig lav til at forebygge væsentlige følgeproblemer fra en evt. oxideret behandlingszone. I opsprækkede kalkmagasiner er den potentielle udbredelse af begge stoffer mere kritisk pga. de høje strømningshastigheder i sprækkerne og de noget lavere K_D -værdier. Det vurderes, at især mobiliteten af arsen kan være problematisk.

9. Opsamling og konklusion

9.1 Sammenfatning af erfaringer fra litteratur gennemgang

Denne litteraturgennemgang har dokumenteret, at akkumulering af cisDCE og VC er et bredt forekommende problem på SRD lokaliteter. Den hyppigste årsag er mangel på specifikke nedbrydere, der kan udføre dechlorering til ethen. I dag er den almene praksis at tilsætte specifikke bakterier, men selv på disse lokaliteter kan cisDCE eller VC akkumulering forekomme. På lokaliteter, hvor tilstedeværelsen af specifikke bakterier er dokumenteret, findes der stadig en række faktorer, der kan føre til disse problemer.

Problemer med cisDCE og VC påvirkning /spredning ses oftere på lavpermeable lokaliteter (lerlokaliteter) og sjældnere på sandlokaliteter. Behandlingszonens geologi har en stor betydning for årsagerne til problemet. På sandlokaliteter er donorbegrænsning, høje forureningskoncentrationer og ugunstige pH- eller redoxforhold identificeret som årsager. Lerlokaliteter er mere komplicerede, og det er oftest en kombination af flere af de ovenstående årsager, der forstærkes af problemer med en uens spredning af donor og bakterier i lavpermeable lag samt tilbagediffusion af forurening fra de lavpermeable lag, der fører til cisDCE/VC problemer. Samspillet mellem de forskellige årsager er især stærk på lerlokaliteter, hvor den lave permeabilitet og den høje heterogenitet både kan skabe zoner med donorbegrænsning og lavt bakterieindhold og samtidig zoner med optimale forhold for dechlorering ofte lokaliseret i sandlinser og frakturer. Samtidigt ses der ofte meget høje forureningskoncentrationer, pga. moderstoffernes høje sorption i ler. Dette øger potentialet for dannelse af store mængder af nedbrydningsprodukter, som efterfølgende kan udvaskes fra frakturerne hurtigere, end de kan blive omsat til ethen.

9.2 Perspektivering om anvendelse af SRD som afværgete metode

Dette projekt har opsamlet erfaringer fra flere danske og udenlandske fuldskala SRD projekter. På baggrund af disse erfaringer kan der udledes nogle generelle observationer, der kan anvendes til at vurdere om SRD er velegnet som afværgete metode under forskellige forhold:

Forhold der medfører gode chancer for en vellykket SRD applikation

- Geologien består af højpermeable lag (se Figur 4, sandlokaliteter), med lille heterogenitet, hvilket giver mulighed for god fordeling af donor og bakterier, bl.a. ved recirkulering. I den forbindelse bør man være opmærksom på evt. lav permeable zoner, der kan give risiko for tilbageslag. Der er flere gode erfaringer i sand/grus magasiner samt enkelte erfaringer fra kalk og grundfjeld (bedrock).
- Lave forureningskoncentrationer, ingen fri fase. Dog er der på enkelte sandlokaliteter set gode resultater med SRD i koncentrationer, der indikerer tilstedeværelse af fri fase (TCE på op til 100-150 mg/l). Det skal understreges, at samme koncentrationsniveau i lavpermeable lokaliteter kan være problematisk.
- Bioaugmentering bliver udført. SRD applikationer bør altid omfatte bioaugmentering med specifikke nedbrydere (Broholm et al., 2012).

Forhold der medfører høj risiko for cisDCE eller VC akkumulering/spredning ved SRD applikation. Denne risiko bør tænkes ind i afværgeudvalget.

- Geologien består af lavpermeable lag (se Figur 4 lerlokaliteter), der forhindrer god fordeling af donor og medfører stor rumlig variation i nedbrydningsprocesserne med de leveringsteknikker, som vi anvender i dag, dvs. direct push samt hydraulisk og pneumatisk frakturering. Desuden er den høje sorption i moræner af betydning for specielt matrixdiffusionen, hvilket giver anledning til mere langvarige sekundære kilder i moræner og til potentielt langsommere oprensning (Broholm et al., 2012).
- Kort afstand til et vigtigt grundvandsmagasin. Eksempelvis vil opsprækket ler direkte over kalk, øge risikoen for spredning af de mobile nedbrydningsprodukter via sprækketransport.
- Høj grundvandstrømning i magasinet. Dette øger risikoen for dannelse af en lang forureningsfane.
- Høje forureningskoncentrationer og tilstedeværelse af fri fase. Dette resulterer i dannelse af store mængder cisDCE og VC, der omsættes langsommere. Dette øger risiko for udvaskning til lag, hvor der ikke er gode SRD forhold. Desuden kan høje forureningskoncentrationer virke inhiberende for bakterierne.

I situationer hvor det vurderes, at der er større risiko for spredning/ eller akkumulering af nedbrydningsprodukter, kan SRD stadig anvendes, såfremt der foretages tiltag til løsning af problemet (se afsnit 9.3).

9.2.1 Aktuel forskning og udvikling

Seneste forskning af SRD i moræner (Broholm et al., 2012) har vist, at reaktionszoner kan dannes i hele lermatricen, og at de kan være af både abiotisk og biotisk karakter forudsat en relativ ensartet tilførsel og spredning af donor og nedbrydere. Denne erkendelse giver anledning til, at der kan tænkes i optimering af donor/donorsammensætning, så der opnås god spredning i matrix ved diffusion, måske på bekostning af varighed af donor. Dette kan eksempelvis gøres ved at finde frem til mere vandblandbare/opløselige donorer, der kan diffundere hurtigere inde i matricen. Samtidigt vil den hurtigere donoropløsning muligvis betyde en kortere varighed af donor, og i nogle tilfælde kræve reinjektion.

9.3 Tekniske muligheder til løsning af cisDCE/VC problemer i grundvandsmagasiner

Til håndtering af problemer med cisDCE og/eller VC spredning i et grundvandsmagasin, kan der anvendes en række løsninger i form af en efterbehandlingszone i magasinet. Dog er der kun få erfaringer i litteraturen, og alle stammer fra sandmagasiner. De vigtigste muligheder er:

- Stimulering af den reductive dechlorering i grundvandszonen (udvidelse af behandlingszonen til magasinet).
- Stimulering af den aerobe nedbrydning ved iltning af magasinet.
- In situ kemisk oxidation eller reduktion

Teoretisk set kan ovenstående løsninger anvendes i Danmark. Det skal dog understreges, at der på nuværende tidspunkt findes meget få erfaringer med ovenstående teknikker i kalkmagasiner. Udover ovenstående metoder kan afværgepumpning anvendes til at kontrollere udbredelse af cisDCE/VC fane i grundvandet. Afværgepumpning er imidlertid ofte uønsket på grund af de meget lange driftstider.

Ved manipulering af redox forholdene til mere oxiderede (stimulering af den aerobe nedbrydning), kan der dog forekomme en risiko for mobilisering af metaller, især nikkell og arsen. På baggrund af geokemiske beregninger er i dette projekt vurderet, at mobiliteten i svagt reducerede sandmagasiner er tilstrækkelig lav til at forebygge væsentlige følgeproblemer fra en evt. oxideret behandlingszone, dog bør der laves en vurdering i den konkrete sag. Derimod er den potentielle

udbredelse af nikkel og arsen mere kritisk i opsprækkede kalkmagasiner pga. de høje strømningshastigheder i sprækkerne og den lavere sorption. De modellerede scenarier viste, at især mobiliteten af arsen kan være problematisk og føre til overskridelse af grundvandskvalitetskriterierne i en periode af 40-50 år og en afstand i størrelsesorden af 300 meter fra behandlingszonen. Det kan desuden være svært at opretholde aerobe forhold direkte under en stærkt reduceret zone, hvor der foretages SRD, men det vurderes at være teknisk muligt, hvis efterbehandlingszonen placeres nogle meter nedstrøms kildeområdet.

Ved valg af en efterbehandlingsmetode bør evt. tilstedeværelse af andre stoffer udover nedbrydningsprodukterne i magasinet (eksempelvis moderstofferne) og den valgte metodes effekt over for disse tages i betragtning

9.4 Afsluttende konklusion

Erfaringer fra projekter gennemgået i forbindelse med udarbejdelse af denne rapport viser, at stimuleret reduktiv dechlorering som afværge metode i nogle sager kan generere et affødt problem i form af akkumulering og spredning af nedbrydningsprodukterne cisDCE og/eller VC nedstrøms behandlingsområdet. Der er gennemgået et stort antal sager med henblik på at identificere de forhold, der med stor sandsynlighed vil lede til akkumulering og spredning af nedbrydningsprodukterne. Det er forsøgt at identificere de parametre, der har størst betydning for, om stimuleret reduktiv dechlorering vil føre til, at nedbrydningsprodukterne bliver problematiske og føre til, at der iværksættes endnu en afværgeindsats for at håndtere nedbrydningsprodukterne.

Litteraturgennemgangen viser, at det er et kompleks sammenspil af flere parametre, der fører til udfordringerne med nedbrydningsprodukterne. Dog tegner der sig et billede af, at de største udfordringer fås ved etablering af stimuleret reduktiv dechlorering i et kildeområde med høje forureningsniveauer i lavpermeable aflejringer. Problemstillingen med nedbrydningsprodukterne forværres af, at det erfaringsmæssigt er vanskeligt at levere donor og bakterier jævnt og tæt i lavpermeable aflejringer. Det medfører at nedbrydningsforholdene af cisDCE og VC i nogle områder af matricen langt fra er optimale.

Forud for et valg af afværgeforanstaltninger baseret på stimuleret reduktiv dechlorering i et kildeområde i lavpermeable aflejringer bør der gennemføres en nøje analyse af en realistisk oprensningstid i kildeområdet, en vurdering af risikoen for akkumulering og spredning af nedbrydningsprodukterne fra behandlingsområdet samt risikovurdering heraf i forhold til grundvandsressourcen. Analysen kan på denne baggrund belyse, om afværgedesignet bør omfatte en afværgeindsats i grundvandet til håndtering af afledte nedbrydningsprodukter. Denne analyse danner baggrund for prisfastsættelse og vurdering af miljøeffekterne ved afværgeprojektet, som så kan sammenlignes med andre afværge metoder.

Referencer

Bradley, P.M. (2011): Reinterpreting the importance of oxygen-based biodegradation in chloroethene-contaminated groundwater: *Ground Water Monitoring and Remediation*, 31, 4 39-49

Bradley, P.M., 2000, Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems: *Hydrogeology Journal*, v. 8, no. 1, p. 104-111.

Bradley, P.M., and Chapelle, F.H., (1996): Anaerobic mineralization of vinyl chloride in Fe(III)-reducing, aquifer sediments: *Environmental Science and Technology*, v. 30, no. 6, p. 2084-2086

Chambon, J., Lemming, G., Broholm, M.M., Binning P.J., and Bjerg P.L., (2009c) Model assessment of reductive dechlorination as a remediation technology for contaminant sources in fractured clay, Case studies Delrapport III, Miljøprojekt Nr. 1296, 2009, Miljøstyrelsen

Chambon, J., Damgaard, I., Lemming, G., Christiansen, C.M., Binning P.J., Broholm, M.M., Bjerg P.L., (2009): Stimuleret reaktiv dechlorering som afværgeteknologi i moræner: erfaringer og modellering, DTU Miljø 2009

Chambon, J., Damgaard, I., Lemming, G., Christiansen, C.M., Broholm, M.M., Binning P.J., and Bjerg P.L., (2009b): Model assessment of reductive dechlorination as a remediation technology for contaminant sources in fractured clay, Modelling tool, Delrapport II, Miljøprojekt Nr. 1295, 2009, Miljøstyrelsen

Damgaard, I., Bjerg P.L., Jacobsen, C.S., Tsitonaki, A., Kern-Jespersen, H., Broholm, M.M. (submitted): Performance of full scale enhanced reductive dechlorination in clay till Technical paper submitted to *Groundwater Monitoring and Remediation*, January, 2012.

Damgaard, I., Chambon, J., Lemming, G., Christiansen, C.M., Broholm, M.M., Binning P.J., og Bjerg P.L., (2009): Erfaringsopsamling for reaktiv dechlorering som afværgeteknologi i moræner” Delrapport I, Miljøprojekt Nr. 1294, 2009, Miljøstyrelsen

Daprato, R.C., Langenbach, J., Peel, T.A., Deliz, M.J., (2008): Enhanced Bioremediation for a TCE Source Area Combined with Biosparging for Dissolved Plume Management. Abstract D-004, in: Bruce M. Sass (Conference Chair), *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008)*. ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus

Domenico, P.A. and F.W. Schwartz, 1990: *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley and Sons, 2nd. Edition, p. 375.

Bjerg P.L., Hansen M.H., Christiansen C., Scheutz, C., and Broholm M.M., (2006): Anaerob dechlorering og oprensning af lavpermeable aflejringer, DTU Miljø og Københavns Amt

EPA (2000): Cost and performance report. Sequential Anaerobic/Aerobic Biodegradation of PCE at Watertown, Massachusetts. EPA, marts 2000.

ESTCP (2005): Bioaugmentation for remediation of chlorinated solvents: Technology Development Status and Research Needs, ESTCP, oktober 2005.

Fjordbøge, A. (2011): Source zone remediation by zero valent iron technologies in series: (ISBN: 978-87-92654-33-5) , pages: 57, Technical University of Denmark (DTU), Kgs. Lyngby, Denmark

Gossett, J.M. (2010): Sustained Aerobic Oxidation of Vinyl Chloride at Low Oxygen Concentrations. *Environmental Science & Technology* 2010 44 (4), 1405-1411

Granade, S., D.P. Leigh, and C.D. Johnson. (2003). Chlorinated Solvent Bioremediation: 3 Case Studies. Proceedings of the Seventh International Symposium of In Situ and OnSite Bioremediation, Orlando, Florida, June 2003. Paper A-13. Battelle Press, Columbus, Ohio

Henssen, M.J.C., A.W. van der Werf, S. Keuning, C. Hubach, R. Blokzijl, E. van Keuklen, B. Alblas, C. Haasnoot, H. Boender, & E. Meijerink. 2001. Engineered Full Scale Bioremediation of Chlorinated Ethenes. I: Leeson, A., B.C. Alleman, P.J. Alvarez, & V.S. Magar (Eds.), Bioaugmentation, Biobarriers, and Biogeochemistry. Battelle Press, Columbus, OH. pp. 73-78.

Jørgensen, T.H., Scheutz, C., Durant, N.D., Cox, E., Bordum, N.E., Rasmussen, P., og Bjerg, P.L., (2005): Stimuleret in situ reaktiv dechlorering. Vidensopsamling og screening af lokaliteter. Hovedrapport. Miljøprojekt Nr. 983, 2005, Miljøstyrelsen

Kelley, J.T., Dickson J.R., and Stenson, R. (2008): Integrated Site-Wide Approach to Chlorinated Solvent Plume Remediation. Paper D-015, in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH, www.battelle.org/chlorcon.

Kershner, M.A., Faircloth, H., Farrer, G., Fazio, G. Higgins, M., Juriasingani, P., and Matthew, J.P. (2008): Full-Scale Application of Emulsified ZVI with Vegetable Oil and Bioaugmentation at Site OT-30. Paper D-009, in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH,

Kraycik J.P., and Kirkpatrick P.L., (2008): Comparison of In Situ Groundwater Bioremediation Technologies at a Dry Cleaner Release Site Paper B-087 in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH, www.battelle.org/chlorcon.

Lendvay, J.M., F.E. Löffler, M. Dollhopf, M.R. Aiello, G. Daniels, B.Z. Fathepure, M. Gebhard, R. Heine, R. Helton, J. Shi, R. Krajmalnik-Brown, C.L. Major, M.J. Barcelona, E. Petrovskis, J.M. Tiedje, & P. Adriaens. 2003. Bioreactive Barriers: A Comparison of Bioaugmentation and Biostimulation for Chlorinated Solvent Remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 37(7):1422-1431.

Miljøstyrelsen (2003): Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding/-pumpning. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, 5, 2003.

OPPTD, (2006): In-situ Bioremediation of Chlorinated Hydrocarbons. An Assessment of Projects in California. California Department of Toxic Substances Control Office of Pollution Prevention and Technology Development, februar 2006.

Orbicon (2011): Vurdering af effekten af stimuleret reduktiv dechlorering i lermatrice. Region Hovedstaden, juli 2011

Overheu, N.D., Chambon, J., Tsitonaki, A., (2012): Practical tool for enhanced reductive dechlorination in clay till. Prepared by Orbicon and DTU Miljø, Remtec, www.jordforurening.info

Schnobrich, M.R., Martin, J.P., Beil A.K. Johnston D.L., McCaughey, M.C., McKeon, J.M, (2008): Treatment of Chlorinated Ethenes in Low-pH Groundwater with Microscale ZVI and Molasses. Paper B-045, in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds 2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH

SERDP (2011) In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation Series:SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology, Vol. 3 Siegrist, Robert L.; Crimi, Michelle; Simpkin, Thomas J. (Eds.)2011, ISBN 978-1-4419-7825-7,

Singh H, Löffler FE, Fathepure BZ. (2004): Aerobic biodegradation of vinyl chloride by a highly enriched mixed culture. Biodegradation. 2004 Jun;15(3):197-204.

VJ, (2012). Videncenter for jordforurening afværgekatalog
<http://jordforurening.info/afvaergekatalog.php?lang=dk>

Wei YT, Wu SC, Chou CM, Che CH, Tsai SM, Lien HL. (2010): Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study. Water Res. 2010 Jan;44(1):131-40.

West et al., (2004): Semi-analytical solutions for solute transport in fractured porous media using a strip source of finite width, Advances in Water resources, 27, 1045 - 1059.

Yu, S and Semprini L. (2004): Kinetics and modeling of reductive dechlorination at high PCE and TCE concentrations. Biotechnol. Bioeng. 88 (4), 451-464

Bilag 1: Lokaltetsoversigt fra litteraturgennemgang

Dette skema er tænkt som et hurtigt opslagsværk, hvis man ønsker en uddybelse af det, der står i teksten i rapporten.

PROJEKT	REFERENCE		Behandlingszone, sæt kryds	Vælg mellem Mættet/umættet zone	Geologitype (sand, ler, grus, gytje, kalk + detaljer)	Heterogenitet (stor, mellem, lille)	Tykkelse af behandlingszone (m)	Afstand til underliggende magasin (m)	Hydraulisk ledningsevne (m/s)	Redoxforhold (angiv type for alle zoner)	Donortype (angiv navn)	Bakteriekultur (angiv navn)	Leveringsmetode (angiv flest mulige detaljer)	Primærkomponent (vælg mellem PCE, TCE)	Nedbrydningsprodukter før afværg (ja/nej og hvilke)	Fri fase (ja/nej)	Findes der andre forureningsstoffer end chlorerede ethener? (Hvis ja, hvilke, angiv koncentrationer)
Flensborggade 24	Region Hovedstaden 2007a	kilde	x	mættet	SAND	mellem	30-40 cm	3 meter		aerobe /nitrat red	EOS	Dhc	Injektion i 30-40 cm tyk sandlinser.	PCE	TCE og cDCE		
		un. mag	ikke behandlet		kalk									cDCE			
Vesterbrogade 116	Region Hovedstaden, 2009	kilde	x		ler						melasse og næringsstoffer	Bioclear kultur med Dhc	Injektioner med Geoprobe	TCE	cDCE og VC	nej	
		fane	x		sand (indlejret i moræneler)						melasse og næringsstoffer	Bioclear kultur med Dhc	Injektioner med Geoprobe				
		un. Mag	ikke behandlet	mættet	kalk	stor			5E-5 m/s								
Gammel Kongevej 39	Region Hovedstaden 2011	Kilde	x	mættet	ler	stor	6 meter	8 -10 meter			melasse og næringsstoffer	Bioclear kultur med Dhc	Injektioner med Geoprobe	TCE	cDCE	ja	ja TCA
		fane	x	mættet	sandede indslag i moræneler	mellem	2 meter (indlejret i kildezonen)	3-4 meter			melasse og næringsstoffer	Bioclear kultur med Dhc	Injektioner med Geoprobe	TCE	cDCE	nej	
		un. Mag	ikke behandlet	mættet	kalk	stor	0,00				nitrat reducerende			TCE			
Svendborg	Damgaard et al., 2009	Fane	x	mættet	sandede indslag i moræneler		3-7 mut		2E-5 m/s		laktat og Newman zone	KB1	injektion af laktat opblandet i oppumpet grundvand. 2 måneder efter er der injiceret KB1 og 1 år efter er der tilsat Newman zone	TCE	ja cis-DCE og VC	nej	ja, krom
Sortebrovej, 26 Tommerup	Region Syddanmark, 2011	Kilde	Kilde	mættet	moræneler med indlejret sekundært magasin 20-25 mut bestående af sand	mellem			K i mellemste magasin 1E-03 m/s	jern til sulfat reducerende	EOS	KB-1	Gravitation i naturlige sprækker, igennem filtersatte borer med 3 filtre pr. boring	TCE	cis-DCE	nej	
Rugårdsvej 234-238 Odense, pilotforsøg	Region Syddanmark, 2007	Kilde	x	mættet	ler med sandlinser (øvre sand 3-6,5 m)	stor	6 meter	2-3 meter	porevandshastighed i sandlinser (20-125 m/år)		Newman zone	KB-1 tilsat men også naturlig forekommende 1,1E+4- til 1E+7 pr/L	hydraulisk fakturering	cis-DCE	VC	nej	nej
		Kilde	x	mættet	ler med sandlinser (øvre sand 3-6,5 m)	stor	6 meter	2-3 meter	porevandshastighed i sandlinser (20-125 m/år)		Newman zone	KB-1 tilsat men også naturlig forekommende 1,1E+4- til 1E+7 pr/L	og alm. injektion i det øvre sandlag	cis-DCE	VC	nej	nej
		Un.mag	x	mættet	sand, fin-grov og grusslirer (mellem sand)	mellem	4 meter		porevandshastighed i sandlinser (20-125 m/år)		Newman zone	KB-1	recirkulering med on site blanding af grundvand og substrat. Efter 2 måneder drift tilsættes KB in itu i opstrøms borer og recirkulering fortsætter i 7 måneder	cDCE	ja, VC	nej	
		Kilde	ikke behandlet	umættet	ler												

Farvekoder - forklaring

- Problematiske påvirkning/spredning af cisDCE/ VC
- Midlertidig akkumulering af cis DCE/VC
- Ingen akkumulering/spredning af cDCE/VC
- Ingen oplysninger
- ikke SRD

PROJEKT	Startmasse (kg opløsningsmidler)	Maks. start koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. startkoncentration (mg/kg eller mg/l)	Redox	Forhold efter afværgen	Primær komponent (vælg mellem PCE, TCE, DCE og VC)	Maks. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Redoxforhold (i alle zoner)	Bakterie tilstedeværelse (ja/nej, evt. celle/L)	Angiv hvilke bakterier der er målt for, gener, og anvendt metode	Dokumentation ved, (angiv type, vand, jordprøver, mv.)	Kommentar	VC akkumulering	Løsning	Virkede løsningen?
Flensborggade 24		11 mg/l PCE		aerobe	efter 22 måneder	PCE	3,2 mg/l PCE efter 9 måneder. Tilbageslag på 11 mg/l efter 22 måneder.		svagt reducerende	Ja, 1E+9 cells/l	Dhc, PCR	vandprøver	Den største dechloreringsgrad er observeret 9 måneder efter tilsætning af substrat. Der ses et kraftigt fald i dechloreringsgraden efter 22 måneder pga. utilstrækkelige substrat, som fører til mindre reducerende forhold. De bedste resultater er set i det område hvor der er tilført substrat over længere tid	Nej, men der er ikke foregået så kraftig dechlorering...		
		0,8 mg/l cDCE														
Vesterbrogade 116		5,9 mg/l TCE, 0,7 mg/l cDCE og 0,1 mg/l VC			4 år efter	VC	18 mg/l VC, 07 mg/l cDCE		methanogene	Ja, 1E+8 cells/l	Dhc	vandprøver		ja, stagnerende dechloreringsgrad		
		1 mg/l TCE, 13 mg/l cDCE og 1,2 mg/l VC				cDCE	0,069 mg/l, 0,033 mg/l VC		sulfat red	Ja, 1E+5 cells/l	Dhc	vandprøver				
		0,078 µg/l					0,34 µg/l VC,		jern reducerende			vandprøver				
Gammel Kongevej 39		op til 60 mg/kg TCE 160 mg/l TCE			5 år efter		cDCE 160 mg/l, VC 73 mg/l		methanogene	ja, 1E+7 til 1E+8 cells/l	Dhc, vcrA	jord og vandprøver	Der sker fuldstændig dechlorering til ethen. Det sidste trin fra VC til ethen er dog langsom hvorfor der sker en dannelse af VC der spredes nedad mod det primære magasin	ja, selvom der også sker dannelse af ethen		
					5 år efter	cDCE	cDCE 19 mg/l VC 13 mg/l		methanogene	ja, 1E+7 til cells/l	Dhc, vcrA	jord og vandprøver		ja, selvom der også sker dannelse af ethen		
		2,5 mg/l TCE, 0,5 cDCE og 1,6 µg/l VC		nitrat reducerende	5 år efter	cDCE og VC	cDCE 14 mg/l VC 5mg/l		jern/sulfat reducerende	nd	Dhc, vcrA	vandprøver	der sker øget udvaskning af cDCE og VC fra kildeområdet			
Svendborg		20 mg/l	2 mg/l					0,2 mg/l				vandprøver	oprensningsskriterier sat til sum klorerede på 500 µg/l. Kriterierne overholdt efter 2 år fra afværgen start og sagen er afsluttet			
Sortebrovej, 26 Tommerup		10 mg/kgTS, 20 mg/l			5 år efter	Vandprøver: varierer i de forskellige boringer, vandprøver fra 2008 viste ethen som dominerende men der er sket et tilbageslag af TCE fra matricen 4,5 år efter afværgen. Dechloreringsgrad 4 år efter ligger på 50%. Kerneprøver: Der ses varierende omsætning afhængigt af afstand fra sandlinser og placering af kerner	TCE maks 3 mg/kgTS, cis DCE 2 mg/kg TS, VC 0,05 mg/kgTS		sulfat reducerende/methanogene i sandlinser/	ja, 1E+8-10 cells/l	Dhc, vcrA	jord og vandprøver		ja, til en vis grad, sker der udvaskning af VC bl.a. pga. af den langsommere omsætning i moræner	intet, monitoring, kontrol	
Rugårdsvej 234-238 Odense, pilotforsøg	60-100 kg	100 mg/kgTS dvs. 31 mg/kgTCE; 65 mg/kg DCE, 2,9 mg/kg VC	240 mg/l cDCE og 25 mg/l VC	jern/sulfat reducerende,	efter 350 dage	ethen i vand, Kerner: reaktionszonen er op til 20-30 cm inde i lermatricen	3,8 mg/kg cDCE, 0,6 mg/kg VC, der ses også ca. 28µg/kg ethen		sulfat reducerende/methanogene	Ja, 1E+6cells/l	Dhc, vcrA	jord og vandprøver				
	60-100 kg	100 mg/kgTS dvs. 31 mg/kgTCE; 65 mg/kg DCE, 2,9 mg/kg VC	240 mg/l cDCE og 25 mg/l VC	jern/sulfat reducerende,	efter 350 dage	cDCE		100 mg/kgTS dvs. 31 mg/kgTCE; 65 mg/kg DCE, 2,9 mg/kg VC	sulfat reducerende/methanogene	Ja, 1E+6cells/l	Dhc, vcrA	jord og vandprøver	dårlig oprensningseffekt muligvis fordi sandlinserne ikke var sammenhængende og donor er ikke fordelt godt			
		32 mg/l cDCE og 5,1 mg/l VC		jern/sulfat reducerende,	efter 200 dage	ethen			sulfat reducerende/methanogene	ja men 1E+6 til 1E+8 celler/L, Der var Dhc til stedet inden tilsætning men i lave koncentration på 1E+04 cells/l	Dhc, vcrA	vandprøver	dechloreringsgraden er størst i boringer med lave koncentrationer af klorerede ethener. Ligeledes ses at molfraktionen af ethen udgør mellem 45 og 92 % i boringer, hvor summen af klorerede ethener er 26 µmol/L eller derunder. Derimod udgør ethen kun mellem 22 og 33 % i boringerne, hvor summen af klorerede ethener er mellem 49 og 82 µmol/L.. Muligvis gør de højere koncentrationer i nogle af boringerne at den anaerobe dechloreringsproces foregår langsommere.	til en vis grad ses de langsommere omsætning ved høje koncentrationer. VC koncentration var højst 2 måneder efter afværgestart men faldt igen		

PROJEKT	REFERENCE		Behandlingszone, sæt kryds	Vælg mellem Mættet/u mættet zone	Geologitype (sand, ler, grus, gytje, kalk + detaljer)	Heterogenitet (stor, mellem, lille)	Tykkelse af behandlingszone (m)	Afstand til underliggende magasin (m)	Hydraulisk ledningsevne (m/s)	Redoxforhold (angiv type for alle zoner)	Donortype (angiv navn)	Bakteriekultur (angiv navn)	Leveringsmetode (angiv flest mulige detaljer)	Primær komponent (vælg mellem PCE, TCE)	Nedbrydningsprodukter før afværge (ja/nej og hvilke)	Fri fase (ja/nej)	Findes der andre forureningsstoffer end chlorerede ethener? (Hvis ja, hvilke, angiv koncentrationer)
Gl. Kongevej 31-33, København	Region Hovedstaden 2007b og 2011	Un.mag	X	mættet	kalk	mellem	10 meter?	8 meter?		sulfat reducerende	laktat og acetat	dhc fra Bioclear	Aktiv fase med recirkulering af oppumpede grundvand der ledes igennem en dechlorerende bioreaktor, i ca. 3 måneder. Derefter en passiv fase, efterfulgt af en passiv fase hvor der monitoreres	VC, cis-DCE	ja	nej	
Dover Air Force Space, Delaware, Area 6	EPA 2000a	Fane	x	mættet				3,00									
		Un.mag	X	Mættet	mellemkornet sand	mellem	3 meter		20 m/d		sodium laktat, samt ammonium og fosfat	Dechlorerende kultur, ikke identificeret, udvalgt fra mikrokosmeforsøg	closed-loop recirkulering: 3 injektionsboringer af tre ekstraktionsboringer i 18 måneder. Opholdstid 60 dage	TCE	cis DCE and VC	nej	ukendt
Abandoned Manufacturing Facility, Emeryville, California	EPA 2000b	Un.mag	x	mættet	sand mellem lereheder	mellem?	ukendt	0,00	Gvh=20m/yr		Melasser	anaerob kultur, ikke identificeret	91 Geoprobe injektioner af melasse/bakteria blanding (25 gallons pr injektion) Injektionerne er foretaget i ca. 7 meters dybde	TCE	kun cDCE, ingen VC	nej	Ja, hexavalent krom
Caldwell Trucking Superfund Site Essex County NJ	Finn et al., 2003	Kilde	X	mættet					øverste bedrock 2,5E-7 m/s overburden 1E-5 m/s		methanol, laktat acetat	KB-1	3 dobbelte injektionsboringer i den dybde og øverste bedrock zone (injiceret 380 l i overburden og 190 l bedrock af anaerob grundvand fjernet ved opgravning	PCE og TCE	kun en smule DCE i den dybe overburden, ingen nedbrydningsprodukter i bedrock	nej	ikke oplyst
Washington square mall	Arcadis 2002	Kilde	ikke sad		Ler												
		Fane	x	mættet	Silt/sand		1,5 m				melasse, injiceret 2 % af Gw volumen, i alt 25 m3 blanding svarende til 50 kg kulstof/kg PCE	nej	1 injektion udført ved injiceret igennem 182 Geoprobe boringer og 12 permanente boringer. Derefter 4 injektionen i 6 måneder	PCE	ja DCE		
Dry cleaner in Arlington, Texas	AFCEE 2004	Kilde	ikke srd	mættet	ler, blød	stor	4,5 m					excavation to a depth of 3 meters					
		Fane	x	mættet	ler	stor	4,5 m x 283 m2		ikke en egentlig magasin men der er terrænnære grundvand		HRC 3000 kg (mælkesyre)		29 vertikale og 19 skrå boringer hvor HRC er injiceret i ler ved top down injektion ved brug af packers. Vertikale interval var 2 fod	PCE, højeste koncentrationer for cis DCE	cis-DCE (7,3 mg/l) og VC 0,8 mg/l	nej	
Springdale, dry cleaners Portland Oregon	AFCEE 2004	Kilde	x		sandet/siltet ler ler		3 meter				HRC 700 lb langsom afgivelse "slow release" release	ingen	5 injektioner m Geoprobe	PCE	8,3 mg/l TCE and 0,75 mg/l cDCE	Ja	
		Fane	x	mættet	sandet/siltet ler ler		3 meter				HRC 1900 lb	ingen	22 injektioner m Geoprobe, 4 lb/ft	PCE	0,5 mg/l TCE and 0,13 mg/l cis-DCE	nej	
Bachman Roads Residential Wells Site, Oscoda, Michigan	Lendvay et al., 2003	Fane	x	Mættet							laktat	Kultur baseret på naturligt forekommende Dhc fra lokaliteten	Injiceret 200L kultur i injektionsboringer 1E+06 cells/L og derefter recirkuleret i	PCE			

PROJEKT	Startmasse (kg opløsningsmidler)	Maks. start koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. startkoncentration (mg/kg eller mg/l)	Redox	Forhold efter afværg	Primær komponent (vælg mellem PCE, TCE, DCE og VC)	Maks. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Redoxforhold (i alle zoner)	Bakterie tilstedeværelse (ja/nej, evt. celle/L)	Angiv hvilke bakterier der er målt for, gener, og anvendt metode	Dokumentation ved, (angiv type, vand, jordprøver, mv.)	Kommentar	VC akkumulering	Løsning	Virkede løsningen?
Gl. Kongevej 31-33, København		1 µg/l cDCE, 10 µg/l VC		svagt reducerende		cDCE	sum chlorerede 0,7 µg/l VC 0,55 µg/l		efter aktiv fase, methanogene, stadig methanogene efter 47 måneder selvom der ses begyndende stigning i sulfat	ja steget fra E+5 cells/l for til 2E+8 cells/l efter aktiv fase, 47 måneder efter tilbage til baggrundsniveauet		vandprøver	dhc steg fra 80-85 % før afværg til 95% efter afværg (aktiv fase)	nej		
Dover Air Force Space, Delaware, Area 6						ip	ip	ip					Bioaugmentering under aerobe forhold, få oplysninger			
		7,5 mg/l TCE, 1,2 cDCE and 34 µg/l VC				Ethen, 75% af TCE omdannet til Ethen			methanogene	ikke målt	ingen	vandprøver	efter bioaugmentering var der en lag fase på ca. 90 dage inden dechlorering af DCE til VC blev observeret og næsten 180 dage indtil vctil ethen	Ja, før bioaugmentering	Bioaugmentering	Ja
Abandoned Manufacturing Facility, Emeryville, California		17 mg/l	10 mg/l			TCE	0,004 µg/l					vandprøver		nej, men DCE og VC koncentrationer steg efter injektionen for senere at falde under detektionsgrænsen	anden injektion	ja
Caldwell Trucking Superfund Site Essex County NJ		40 mg/l TCE				cis DCE og VC	20 mg/l DCE og 10 mg/l VC, ikke afsluttet			ja	Dhc eth (PCR)	vandprøver	måske skal vi finde de seneste resultater	ja, muligvis midlertidig		
Washington square mall		4 mg/l	1,4-4 mg/l			Ethen	1 mg/l			ikke relevant		vandprøver	Bioaugmentering med en methanotroph	der sker dannelse af VC men idet der ses en kraftig ethen dannelse og koncentrationer af VC er faldende forventes ikke en akkumulering		
Dry cleaner in Arlington, Texas			4,5 mg/l PCE, 7,3 mg/l cDCE	aerobe		cis DCE	0,5 mg/l, VC 0,13 mg/l, PCE 0,45 mg/l		reduceret, methanogene	ikke angivet		vandprøver	et år efter injektionen	nej men oprensingskriteriet var 200 µg/l		
Springdale, dry cleaners Portland Oregon		120 mg/l				cDCE, VC	43,90 mg/l cDCE and 9,5 mg/l VC	PCE 0,25 mg/l, TCE 0,3 mg/l, cDCE og VC se ovenfor, ethen 0,3 mg/l	sulfatreducere nde	ikke målt	ikke målt	vandprøver		Ja, selvom der sker omdannelse til ethen ses der en kraftig dannelse og akkumulering af VC	intet	
		7 mg/l			efter 1,5 år	cDCE		PCE 0,092 mg/l, TCE 0,159 mg/l, cDCE 0,672 mg/l, VC 0,145 mg/l, Ethen 0,1 mg/l	sulfatreducere nde	ikke målt	ikke målt	vandprøver		noget, men der sker dechlorering til ethen	intet	
Bachman Roads Residential Wells Site, Oscoda, Michigan						Ethen							JA			

PROJEKT	REFERENCE		Behandlingszone, sæt kryds	Vælg mellem Mættet/u mættet zone	Geologitype (sand, ler, grus, gytje, kalk + detaljer)	Heterogenitet (stor, mellem, lille)	Tykkelse af behandlingszone (m)	Afstand til underliggende magasin (m)	Hydraulisk ledningsevne (m/s)	Redoxforhold (angiv type for alle zoner)	Donortype (angiv navn)	Bakteriekultur (angiv navn)	Leveringsmetode (angiv flest mulige detaljer)	Primær komponent (vælg mellem PCE, TCE)	Nedbrydningsprodukter før afværg (ja/nej og hvilke)	Fri fase (ja/ nej)	Findes der andre forureningsstoffer end chlorerede ethener? (Hvis ja, hvilke, angiv koncentrationer)
Industrial Site Boston Massachusetts	AFCEE 2004	Fane	x	Mættet	opsprækket bedrock						acetat	kb-1	Recirkulering, med en injektionsboring og en ekstraktionsboring. Først er der injiceret acetat til at opnå reducerede forhold. Derefter er der injiceret Kb1 og methanol. Bioaugmenteringskultur svarede til 0,01 % af porevolumen	TCE			
Ukendt	Zahiralesslamzadeh & Bensch, 2008	Kilde	x	mættet	siltet ler ler	lille	3 meter (8-28 ft)	30,00	gcs=10ft/år		HRC		topdown direct push injektioner i en 5x5 12 gallons HRCE pr injektion				
		Fane	x	mættet	siltet ler	lille	3 meter (8-28 ft)	30,00	gcs=10ft/år		HRC		topdown direct push injektioner i en 5x10 grid, 12 gallons HRCE pr injektion	TCE	cDCE		
		Un.mag	ikke behandlet	mættet	sand og grus												
Industri, USA	Kelley et al., 2008	Kilde	x	umættet									SVE				
		Fane	x	mættet	sand, gruset		20 meter		0,0035 m/s		sodium laktat	nej	lukket loop bioreaktor bestående af 6 ekstraktionsboringer og 7 injektionsboringer, grundvandet blandes med sodium laktat og reijjicerer, koncentration af sodium laktat 318 mg/l	PCE og TCE	cDCE og VC		
Ikke angivet	Nakashima, 2008	fane	x	mættet	grus med store sten	stor	2,1 m				HRC		7 injektionsboringer der danner en slangs biobarrier. Der er injiceret en gang om året i 7 år	PCE	ja cDCE	nej	
Defence Supply centre Richmond, Virginia	Haas et al., 2008	fane	x			stor			gvs = 25m/yr		organisk kompost	ikke angivet	biowalls, installeret i 70 cm bredde "vægge" med en trenching rig. Væggene bestod af kompost blandet med sand, dolomit og gypsum (60/40% v/v)	PCE	ja, TCE og cDCE	JA	
Industri i USA	Kappen et al., 2008	Fane	x	mættet							EOS			TCE			
Norge Town Dry Cleaner and Laundromat in New Mexico	Guerra et al., 2008	Fane	X	mættet	sand, grus, ler og silt	stor	2-10 m mut (8m)				EVO og gær ekstrakt, vitaminer og mineraler	nej, naturlig forekommende	filtersatte injektionsboringer samt ekstraktionsboringer. Substrat tilsat grundvandet og recirkuleret i 4 uger	PCE	spor af TCE og cis-DCE	Ja	
Dover Air Force Base, site S07	Bloom et al., 2008	Fane	x	mættet	ikke konsolideret silt og ler meget sandet	mellem	6 m (3-9 mut)			aerobe	EOS, laktat og næringsstoffer (DAP)	nej	3x3 m grid af direct push injektioner	PCE	cDCE	nej	
NASA, VAB	Daprato et al., 2008	Fane	X	mættet	sand, grus, ler og silt	stor	2-10 m mut (8m)				EVO og gær ekstrakt, vitaminer og mineraler	nej, naturlig forekommende	filtersatte injektionsboringer samt ekstraktionsboringer. Substrat tilsat grundvandet og recirkuleret i 4 uger	PCE	spor af TCE og cisDCE	Ja	
		Un.mag	x, biosparging	mættet	SAND	lille							biosparging ved 25 boringer der tilsætter ilt til fanen	VC	1 mg/l	nej	
Site OT 30 Patrick Air Force Base Florida	Kershner et al., 2008	Kilde	x	mættet	SAND		5 (8-13 m)				EZVI og VO	KB1	pneumatisk frakturering, injektion, for hver 0,3 m, ROI=2meter	TCE	cis DCE, transDCE and VC.		
Site OT 30 Patrick Air Force Base Florida, site s07		Fane	x	mættet	SAND		5 (8-13 m)		gvs=9m/år		vegetarisk olie	nej	pneumatisk frakturering, injektion, for hver 0,3 m	TCE	cis DCE, transDCE and VC, DCE er dominerende i en større areal		

PROJEKT	Startmasse (kg opløsningsmidler)	Maks. start koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. startkoncentration (mg/kg eller mg/l)	Redox	Forhold efter afværg	Primær komponent (vælg mellem PCE, TCE, DCE og VC)	Maks. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Redoxforhold (i alle zoner)	Bakterie tilstedeværelse (ja/nej, evt. celle/L)	Angiv hvilke bakterier der er målt for, gener, og anvendt metode	Dokumentation ved, (angiv type, vand, jordprøver, mv.)	Kommentar	VC akkumulering	Løsning	Virkede løsningen?
Industrial Site Boston Massachusetts		120 mg/l	75 mg/l					transient peak af VC, omdannelse til ethen men mængden af dannet ethen passer ikke sammen med mængden af forsvundet VC	sulfat reducerende	Ja	Dhc ved PCR	Vandprøver				
ukendt		5 mg/l				cDCE	2,8 mg /l cDCE	0,6 mg/l TCE, 2 mg/l VC	methanogene	ikke målt	ikke målt	vandprøver	langer lag fase, der sker dechlorering til ethen men er så langsom at der sker en opakkumulering af VC	ja		
		3 mg/l	1 mg/l	anaerob, jern reducerende	efter 1 år	VC	1,6 mg/l		methanogene	ikke målt	ikke målt	vandprøver	spor af ethen, faldende VC men lidt stigende cDCE koncentration efter ca. 10 måneder	ja		
Industri, USA		10 mg/l PCE			efter 4 år					ikke målt	ikke målt	vandprøver	61 % fald i PE koncentrationer, 25 % fald i TCE koncentrationer, 51 % fald i DCE, og 167 % stigning i VC	ja, men det formodes at sker en langsom komplet dechlorering	hydraulisk kontrol	
Ikke angivet		0,28 mg/l PCE, 0,1 mg/l TCE og 0,37 mg/l cis-DCE										vandprøver	dårlig dokumentation, kun en boring nedstrøms, kan ikke bruge			
Defence Supply centre Richmond, Virginia		155 mg/l											ikke veldokumenteret, de skriver at kun VC overskred kriterierne 5 måneder efter			
Industri i USA													få data, intet stof specifik data			
Norge Town Dry Cleaner and Laundromat in New Mexico		60mg/l			efter	cis-DCE				ja	DHC og Dehalobacter, målt ved PCR	vandprøver	Ja, der ses en akkumulering af VC og cis-DCE, samt et fald i biomasse	tilsætning af mere substrat eller hydraulisk kontrol	ingen data	
Dover Air Force Base, site S07		32 mg/l PCE, 2,2 mg/l TCE		aerob	2 år efter	cis-DCE	ca. 0,3 mg/l, VC 0,04 mg/l	PCE og TCE <5 µg/l	anaerobe, methanogene	ikke målt	ikke målt	vandprøver	stadig høje TOC i alle borer, ujævn fordeling af donor	stadig stigende VC koncentrationer samt ethendannelse. Dechlorering er komplet men VC omdannes langsom, hvilket kan betyde risiko for akkumulering		
NASA, VAB		60mg/l			efter	cisDCE				ja	DHC og Dehalobacter, målt ved PCR	vandprøver	Ja, der ses en akkumulering af VC og cisDCE, samt et fald i biomasse	tilsætning af mere substrat eller hydraulisk kontrol	ingen data	
							VC > detektionsgrænsen		aerobe					VC fane	biosparging	
Site OT 30 Patrick Air Force Base Florida		350 mg/l	100 mg/l		efter 1 år	VC	10 mg/l			ikke angivet						
Site OT 30 Patrick Air Force Base Florida, site s07			10 mg/l			cDCE	10 mg/l			ikke angivet				ja, der ses stigende koncentrationer af VC		

PROJEKT	REFERENCE		Behandlingszone, sæt kryds	Vælg mellem Mættet/u mættet zone	Geologitype (sand, ler, grus, gytje, kalk + detaljer)	Heterogenitet (stor, mellem, lille)	Tykkelse af behandlingszone (m)	Afstand til underliggende magasin (m)	Hydraulisk ledningsevne (m/s)	Redoxforhold (angiv type for alle zoner)	Donortype (angiv navn)	Bakteriekultur (angiv navn)	Leveringsmetode (angiv flest mulige detaljer)	Primær komponent (vælg mellem PCE, TCE)	Nedbrydningsprodukter før afværg (ja/nej og hvilke)	Fri fase (ja/ nej)	Findes der andre forureningsstoffer end chlorerede ethener? (Hvis ja, hvilke, angiv koncentrationer)
Industrial Site Pennsauken, NJ, USA	Steffan et al., 1999.	Fane	x	mættet	Siltet til mellemkornet sand med lerlenser	Stor				angives ikke	intet	Burkholderia cepacia ENV435 1E+08 cells/l	Ved d. 1 injektion blev kulturen blandet i oppumpet grundvand og reinjiceret opstrøms. Ved d. 2 injektion blev kulturen injiceret direkte i injektionsboringerne under tryk. Derefter er der injiceret ilt under tryk i boringerne.	TCE	Ja, DCE og VC		
Chemical Manufacturing Facility, Flemington NJ	ESTCP 2005	Fane	x	mættet	bedrock							Burkholderia cepacia ENV435 1E+07 cells/l	550 liter af koncentreret bakteriekultur (1E+8 cells/l) injiceret ved pneumatisk frakturering. Har opnået ROI på 7 m	TCE	ikke oplyst	ikke oplyst	ikke oplyst
Chico Municipal Airport, Chico California	Finn et al 2003, og ESTCP 2005	Fane	x	Mættet	grus og silt	stor			GW=30 cm/dag		intet	Methylosinus trichosporium OB3b	1800 l bakteriekultur (5,4E+6 cells/l) injiceret i en enkelt boring med et flow på 3,8 l/min blandet med uforurenede grundvandt efterfulgt af 400 L grundvand	TCE	ikke oplyst		
Dover Air Force Base, Area A	Ellis et al., 2000	Fane	x	mættet	sand og silt	mellem			GVS 0,05 m/dag	aerobe	laktat	Pinellas kultur med Dhc	recirkulering. Først er substrat recirkuleret indtil der er opnået anaerobe forhold. Derefter er bakterierne injiceret og recirkuleret	TCE	ja cDCE		
Kelly Air Force Base (San Antonio, Texas)	Major et al., 2002	Fane	x	Mættet	sand og grus jord				gvs = 365 m/yr	aerobe	methanol, acetat	KB1-TM, 1E+09 cells Dhc /l	injiceret i almindelige borer og derefter recirkuleret	, mest TCE 80 mg/l	TCE, cisDCE, ingen VC	nej	
Bachman Roads Residential Wells Site, Oscoda, Michigan	Lendvay et al 2003	Fane	x	Mættet							laktat	Kultur baseret på naturligt forekommende Dhc fra lokaliteten	Injiceret 200L kultur i injektionsboringer 1E+06 cells/L og derefter recirkuleret i	PCE			
Gilbert Mosley Site, Wichita, Kansas	ESTCP 2005	Fane	X	Mættet	Ukendt	Ukendt					intet	Burkholderia cepacia PR1301	Biobarrier, ved injektion af ilt og kultur	TCE, lidt PCE	DCE, VC	nej	nej
Myers Drum	OPTDD no 1218 Februar 2006	Fane	x	mættet	finkornet, sandet ler	stor	1,5 (4,5-6 m)		4,9E-4 til 9,8E-5 m/s		HRC ca. 2 tons)	nej	Geoprobe injektioner top down i en 3x3 eller 6 x 6 grid	TCE		ja, cisDCE og VC	
		Un.mag	ikke behandlet	mættet	grovkornet leret sand	mellem		1 m									
Romic Chemical company	OPTDD 2006	Fane	x	mættet	A: ler, sand og grus B: finkornet sand med få lerlenser	A: stor B: mellem	2,3-7 og 7-15,4 m mut				A zone: melasse/vand =1:10 B zone. Ostevallevand: 3:1		A: fire filtersatte injektionsboringer (3-4,6 mut) B 4 injektionsboringer med varierende filterlængder på 3 meter. 3 injektionskampagner i marts, februar og juni ved tryk på 20 pi.	TCE	cis DCE, VC	nej	ja, BTEX'er, ketoner, og tetrahydrofuran
Teledyne Singer	OPTDD 2006	Fane	x	mættet	sand, siltet sand ler og gruslenser	stor	4 m (8,5-12,7 m mut)		T=0,5 m /dag, i 0,015		1:10 melasse: vand	nej	13 filtersatte injektionsboringer med 1,8 m filter. Injektion af substrat under tryk 70 psi	PCE	TCE og lidt cisDCE		
Electrocoating facility	OPTDD 2006	Fane	x	mættet	sand og grus	mellem	1,5-7 mut		gvs =18 m /år		blackstrap melasse:vand (20:1 eller 5:1)	anaerobe bakterier fra et spildevandsanlæg	4 injektionsrunde (i 4 år) i 129 midlertidige injektionsboringer med 1,5 m injektionsfilter	TCE	cisDCE		krom
Dow Chemical Company	OPTDD 2006	Fane	x	mættet	sand i ler	mellem	12 meter (mid sand) og 9 meter i dyb sand)		gvs midt (814 m/år, dyb(1600 m/år	ukendt	laktat, og format	nej	recirkulering igennem 39 borer filtertsatte i sandmagasinerne	PCE og TCE	cDCE		carbon tetrachlorid
The watertown site, Boston Massachusetts	EPA, marts 2000	Fane	x	mættet							næringsstoffer, samt laktat og gærekstrakt. Derefter er systemet oxideret med ORC		Recirkulering med 3 injektionsboringer filtersatte fra 4 til 6 m mut og 3 ekstraktionsboringer. Anaerob system i 8 måneder derefter injektion af ORC	TCE			

PROJEKT	Startmasse (kg opløsningsmidler)	Maks. start koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. startkoncentration (mg/kg eller mg/l)	Redox	Forhold efter afværg	Primær komponent (vælg mellem PCE, TCE, DCE og VC)	Maks. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Redoxforhold (i alle zoner)	Bakterie tilstedeværelse (ja/nej, evt. celle/L)	Angiv hvilke bakterier der er målt for, gener, og anvendt metode	Dokumentation ved, (angiv type, vand, jordprøver, mv.)	Kommentar	VC akkumulering	Løsning	Virkede løsningen?
Industrial Site Pennsauken, NJ, USA		2,5 mg/l	1,75 mg/l					0,05 mg/l Total VOCs. Ingen ændring i VC koncentrationer	iltet, i behandlingszonen	Ja, men i meget lavere koncentrationer end hvad forventedes	ja, Der er målt for de injicerede bakterier ved CFU metode i plader med antibiotika	Vandprøver	Bioaugmentering under aerobe forhold, få oplysninger	nej		
Chemical Manufacturing Facility, Flemington NJ		30 mg/l	25 mg/l			TCE	5 mg/l			ja 1E+5	CFU ENV 435		Bioaugmentering under aerobe forhold, få oplysninger	nej		
Chico Municipal Airport, Chico California		1,5 mg/l	0,425 mg/l			TCE	0,01 mg/l umiddelbart efter, men rebound efter 40 dage			Ja, 50 % af bakterierne er ophold i behandlingszone	OB3b	Vand	Bioaugmentering med methanotrophe bakterier			
Dover Air Force Base, Area A			4,8 mg/L TCE og 1,2 mg/l DCE			ethen		30 µM ethen	sulfat red/methanogene	ja	Molecular probes	vandprøver	efter tilsætning af laktat var nærmest al TCE konverteret til cDCE. Efter bioaugmentering var der en lag fase på 90 dage inden VC og ethen dannelse. Ca. 8 måneder efter er alt TCE og DCE konverteret til ethen	ja	bioaugmentering med pinellas	ja
Kelly Air Force Base (San Antonio, Texas)		80 mg/l TCE			efter 5 måneder	Ethen				Ja	PCR	Vandprøver		Nej		
Bachman Roads Residential Wells Site, Oscoda, Michigan						Ethen										
Gilbert Mosley Site, Wichita, Kansas		0,5 mg/l				ip	ip	ip					Bioaugmentering under aerobe forhold, få oplysninger			
Myers Drum		19 mg/l TCE, 15 mg/l cisDCE, 7,8 mg/l VC			Efter 9 måneder				anaerobe, inedyerligere reduktion			vandprøver	ingen stimulering af bionedbrydning for 9 måneder	ja		
Romic Chemical company		9,4 mg/l	2 mg/l		efter 4 måneder		cisDCE	16 mg/l	A: anaerobe 3 måneder efter injektion men skiftede til aerobe i d. 4 måned B: anaerobe men kun svagt reducerende		ikke målt	vandprøver	nej dechlorering stopper på cisDCE			
Teledyne Singer		95 mg/l	23 mg/l		efter 7 måneder	PCE	34 mg/l	9,5 mg/l	jern reducerende			vandprøver	nej dechlorering stopper på cisDCE			
Electrocoating facility		17 mg/l	4,40		Efter 6 år	cisDCE	7,90	1,8 mg/l DCE; 0,29 mg/l TCE		ja	ukendt anaerob kultur	vandprøver	nej, det ses ud at der mest sker akkumulering af cisDCE, selvom der sker en meget langsom omdannelse til VC og ethen.			
Dow Chemical Company		58 mg/l PCE			efter 4 år SRD	Pace, TCE, cDCE	op til 20 mg/l		nogle steder methanogene	ikke målt		vandprøver	Der ses varierende dechlorering i de forskellige borer. Generelt ses der et fald i koncentrationen på ca. 60%,	I nogle zone ses det at dechlorering stopper ved VC og cDCE. Det kan skyldes mangel på bakterier eller høje sulfat koncentrationer		
The watertown site, Boston, Massachusetts			12 mg/l		efter 4 måneder anaerob/ efter aerob recirkulering	DCE	TCE > 1 mg/l		sulfat reducerende			vandprøver	stigende DCE koncentrationer efter 5 måneder anaerob recirkulering, uden stigning af VC. Efter injektion af ORC var der en lag fase på 30 dage hvorefter der skete stimulering af den aerobe nedbrydning. Total VOCs fladt med 99%.			

PROJEKT	REFERENCE		Behandlingszone, sæt kryds	Vælg mellem Mættet/u mættet zone	Geologitype (sand, ler, grus, gytje, kalk + detaljer)	Heterogenitet (stor, mellem, lille)	Tykkelse af behandlingszone (m)	Afstand til underliggende magasin (m)	Hydraulisk ledningsevne (m/s)	Redoxforhold (angiv type for alle zoner)	Donortype (angiv navn)	Bakteriekultur (angiv navn)	Leveringsmetode (angiv flest mulige detaljer)	Primærkomponent (vælg mellem PCE, TCE)	Nedbrydningsprodukter før afværg (ja/nej og hvilke)	Fri fase (ja/nej)	Findes der andre forureningsstoffer end chlorerede ethener? (Hvis ja, hvilke, angiv koncentrationer)
Hangar K Cape Canaveral Air Force Station, Florida (area 3A)	Parsons 2007	Fane	X	mættet	sand, siltet sand	mellem	9 meter		31 m/dag	anaerobe	soyabønneolie	nej	injektionsboringer med 63 m filtre. Injektionstryk 28 psi, 200 l pr boring, i alt 33 boringer. Substrat reinjiceret efter 2 år	TCE	cisDCE, VC	muligvis	
midvest USA	Regenesis 2.2.2.8	Fane	x	mættet	SAND	lille	3 meter				ORC		direkt push injektioner	VC		nej	petroleum kulbrinter
MAG-1 Area at Fort Dix, New Jersey	ESTCP 2010	Fane	x	mættet	finsandet, siltet	mellem			0,6-1,7 m/dag		laktat og næringsstoffer	SDC-9® Dhc kultur	recirkulering via filtersatte injektionsboringer	TCE	cis DCE	nej	
SS015 Travis Air Force Base	Parsons 2002	Fane	x	mættet	ler med sandlinser	stor	3 meter (3,5-8,5 mut)		gvs 0,31 m /år K=1,4 E-07 m/s		Vegetable oil	nej	injektionsboringer under høj tryk, over fraktureringsstrykket ROI=4-6 meters	TCE	Ja, cis DCE og VC	nej	
Altus Air Force Base Spill site SS17	Borden et al., 2004	Fane	x	mættet	plastisk sandet ler med sandlinser	stor	3 m		1,7E-06 m/s		soyabønne olie	nej	injektionsboringer, filtersatte. Injektion af olie ved lav tryk ca. 8 psi efterfulgt af injektion af vand til at fordele olien. Vand blev injiceret med under 10 psi ved ca. 1 gpm	TCE	ja cis DCE	nej	BTEX'er, diesel
Altus Air Force Base SWMU 07	Borden et al., 2004	Fane	x	mættet	blød ler	mellem	3 m		3E-05 m/s		soyabønne olie	kultur fra nabolokalitet hvor der sker dechlorering, men laboratorietest viste at kulturen ikke kunne dechlorere PCE	injektionsboringer, filtersatte. Injektion af olie ved lav tryk ca. 8 psi efterfulgt af injektion af vand til at fordele olien. Vand blev injiceret med under 10 psi ved ca. 1 gpm	TCE	cisDCE		
Ukendt site i Pennsylvania	Kraycik et al., 2008	Fane	x	mættet	sand?	lille?	3 m		ukendt		SRS™ (soyabønneolie, food grade emulsifier, sodium laktat og vand)	SDC-9	filtersatte injektionsboringer og recirkulering	PCE	ja, alle	nej	
Tidligere industri, Virginia	Schnobrich et al., 2008	Fane	x	mættet	siltet og basal sand						SRD med injektion af melasse i 4 år, efterfulgt af injektion af mZVI og melasser	nej, men Dhc er tilstedet	Injektion af (ingen forslag) ved frakturering med pneumatisk fakturering efterfulgt af injektion af mZVI. De havde problemer med daylighting og forventede uhomogen distribution	TCE			
Petrokemisk fabrik i Taiwan	Wei et al., 2010	Fane	x	mættet	mellemkornet sand, grov sand silt, og mellemkornet sand	lille	15 meter (3-18 m mut)		0,00275 m/s		ikke SRD projekt (applikation af nZVI)	ikke relevant	injektion i 3 filtersatte boringer med filterlængde på 15 meter af en nZVI opløsning (1 %wt) med en injektionsrat på 1200 L/h.	VC		nej	nej
Bachman Road Residential well site	Lendvey et al., 2003 ES&T	Fane	X	mættet	fin til mellemkornet sand	lille	3 (3-6 m mut)		3,9-9,1 m/dag		laktat	Dhc fra lokaliteten 1E+09 cells/l	injektionsboringer med filterlængde på 3 meter. Der er levet en test med laktat og en hvor der injiceres bakterier 30 dage efter laktat injektionen. Fordelt ved recirkulering	cis DCE, men også TCE og PCE of lidt VC			

PROJEKT	Startmasse (kg opløsningsmidler)	Maks. start koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. startkoncentration (mg/kg eller mg/l)	Redox	Forhold efter afværg	Primær komponent (vælg mellem PCE, TCE, DCE og VC)	Maks. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Redoxforhold (i alle zoner)	Bakterie tilstedeværelse (ja/nej, evt. celle/L)	Angiv hvilke bakterier der er målt for, gener, og anvendt metode	Dokumentation ved, (angiv type, vand, jordprøver, mv.)	Kommentar	VC akkumulering	Løsning	Virkede løsningen?
Hangar K Cape Canaveral AirForce Station, Florida (area 3A)		48 mg/l			efter 5,5 år	VC	10,4 mg/l VC, <0,002mg/l TCE		sulfat reducerende/methanogene	ikke målt		vandprøver	substrat opbrugt efter 6 år, stadig stærkt reducerende forhold	ja, nogle steder, pga. langsom omsætning. Der ses dog høje koncentrationer af ethen, så dechlorering forventes at fortsætte		
midvest USA		35 µg/l			efter 6 måneder	VC	6 µg/l						aerob nedbrydning af VC ved tilsætning af ORC			
MAG-1 Area at Fort Dix, New Jersey		2,9 mg/l TCE og 172 mg/l cisDCE og 3,2 mg/kg TCE og 0,37 mg/kg cisDCE				varierer afhængigt af Dhc koncentration. Ethen			anaerobe	ja	Dhc, qPCR	vandprøver	Formålet var at skabe et værktøj der kan hjælpe med dimensionering af Dhc mængder. Det viste sig at det ikke er nok at regne med en vis koncentration i det injicerede vand. Andre faktorer der styrer bakteriernes migration skal tages i betragtning, bl.a. geologi, og bakteriernes affinitet for jorden på hver lokalitet	kun midlertidigt		
SS015 Travis Air Force Base		4,2 mg/l TCE og 22 mg/l cisDCE og 17 mg/l VC				VC	1,8 mg/l TCE og 5,3 mg/l cisDCE og 5,5 mg/l VC og dannelse af ethen		sulfat reducerende and methanogene			vandprøver	VC til ethen omsætning er langsom, og der kan være konkurrence fra sulfatreducerende bakterie.	i nogen grad, men der sker dechlorering til ethen	de foreslår at reinjicere substrat	
Altus Air Force Base Spill site SS17		1,6 mg/l		jern reducerende		VC eller ethen		TCE > 0,002 mg/l, VC op til 1 mg/l	methanogene	ikke målt men der sker dechlorering til ethen		vandprøver	dechlorering foregik bedst i zoner med høj permeabilitet. De så en stigning i VC koncentrationer, i zoner med lav permeabilitet			
Altus Air Force Base SWMU 07		6 mg/l		aerobe		cisDCE		1,1 mg/l cisDCE og 0,021 mg/l TCE	svagt reduceret				dechlorering stopper ved cisDCE			
Ukendt site i Pensylvanien		ca. 0,5 mg/l PCE og 0,080 mg/l TCE, 0,010 mg/l DCE og 0,005 mg/l VC			igangværende /resultater 14 måneder efter 1. injektion	cis DCE	ca. 0,5 mg/l DCE og <0,001VC, TCE og 0,005 mg/l PCE						Projektet er ikke færdigt men der ses komplet dechlorering i nogle boringer. I artiklen nævnes det at reinjektion vil være nødvendig for at komme til måls i alle monitoringsboringer. pH har haft en inhiberende effekt til trods for buffer tilsætning			
Tidligere industri, Virginia					efter 4 år SRD /igangværende mZVI monitorering	cisDCE		5,6 mg/l cDCE og 0,024 mg/l VC og 0,005 mg/l ethen	methanogene	ja	qPCR, vcrA, tceA	vandprøver	SRD er inhiberet pga. af det lave pH og ikke god fordeling af melasser. mZVI førte til en stigning i pH, ikke noget inhibering af Dhc og mere reducerede forhold.	Nej, mest DCE stall	injektion af mZVI	Ja
Petrokemisk fabrik i Taiwan		4,5 mg/l VC 0,7 mg/L TCE, 1,1 mg/l cDCE		anaerobe		VC,	2 mg/l	50-99% fald i koncentration af VC	stærkt reduceret, methanogene	ikke relevant		vandprøver	den dårligste fjernelse af VC var hvor jern koncentrationer var lave, og ORP nogenlunde høj hvilket indikerer manglende fordeling af mZVI i disse zoner			
Bachman Road Residential well site		0,1 mg/kg DCE		aerobe	ca. 3 måneder efter	VC og ethen				Ja, 1E+05 cells/g jord	PCR	vandprøver og jordkerner	Bioaugmentering resulterede i højere og hurtigere omsætning til ethen. Biostimulering har også haft en effekt og tal af Dhc er steget men dechlorering foregår meget langsommere og der ses stadig høje koncentrationer af cis DCE og VC	Ja, ved biostimulering	bioaugmentering	JA

PROJEKT	REFERENCE		Behandlingszone, sæt kryds	Vælg mellem Mættet/u mættet zone	Geologitype (sand, ler, grus, gytje, kalk + detaljer)	Heterogenitet (stor, mellem, lille)	Tykkelse af behandlingszone (m)	Afstand til underliggende magasin (m)	Hydraulisk ledningsevne (m/s)	Redoxforhold (angiv type for alle zoner)	Donortype (angiv navn)	Bakteriekultur (angiv navn)	Leveringsmetode (angiv flest mulige detaljer)	Primær komponent (vælg mellem PCE, TCE)	Nedbrydningsprodukter før afværg (ja/nej og hvilke)	Fri fase (ja/nej)	Findes der andre forureningsstoffer end chlorerede ethener? (Hvis ja, hvilke, angiv koncentrationer)
Industri lokalitet, Ohio	Peeples et al., 2001	Fane	x	mættet	sand/grus				K=4E-04 m/s		melasse og næringsstoffer	ingen	injektion og recirkulering	cisDCE 0,45 mg/l	VC 0,2 mg/l	nej	
Ukendt, Florida	Harms et al., 2000	Fane	x	mættet	SAND	ukendt	ukendt				HRC	ingen	langsom injektion	TCE	cisDCE		
Distler Brickyard Site	Martin et al., 2002	Fane	x	mættet	siltet ler	mellem	ukendt		k=1,2 E-07 m/s, efter frakturering, 1,1 E-06 m/s	anaerobe	Chitin	ingen	Hydraulisk frakturering og injektion, ROI ca. 4 meter	TCE	ja	nej	
Elektronikfabrik, Connecticut	Skoff et al., 2002	Fane	x	mættet	siltet sand og silt				K= 4E-06 m/s - 1,2 E-07 m/s	aerobe	HRC	ingen	Langsom injektion	PCE			
Industri i New York State	Boyle et al., 2000	Kilde	x		ler og silt					aerobe	HRC	ingen	langsom injektion	TCE	cisDCE		
		Kilde	ikke behandlet		ler	lille	1 meter										
Naval Base Ventura country, Point Mugu, California, USA	Granade et al., 2003	Fane	x	mættet	SAND	lille	6 meter		10-5 m/s	jern reducerende	laktat	ingen	recirkulering af laktat. Recirkulering for ca. 52 dage	TCE	cisDCE	nej	nej
Hoogeveen, Holland	Hennsen et al., 2001	Fane	x	mættet	SAND						laktat of acetat		r.	PCE, TCE			jern reducerende

PROJEKT	Startmasse (kg opløsningsmidler)	Maks. start koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. startkoncentration (mg/kg eller mg/l)	Redox	Forhold efter afværgelse	Primær komponent (vælg mellem PCE, TCE, DCE og VC)	Maks. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Gns. koncentration (mg/kg eller mg/l)	Redoxforhold (i alle zoner)	Bakterie tilstedeværelse (ja/nej, evt. celle/L)	Angiv hvilke bakterier der er målt for, gener, og anvendt metode	Dokumentation ved, (angiv type, vand, jordprøver, mv.)	Kommentar	VC akkumulering	Løsning	Virkede løsningen?
Industri lokalitet, Ohio		0,45 mg/l CisDCE, 0,2 mg/l VC				ethen?	cisDCE og VC under MCL					vandprøver	omsætning til ethen	nej		
Ukendt, Florida		9 mg/l TCE, 2 mg/l cDCE		aerobe		ukendt							Nedbrydning til VC og ethen efter 106 dage. Ophobning af cis-DCE nogle steder. Tilbageslag af TCE (op til 5000 µg/l) efter ca. 12 måneder i flere områder sandsynligvis pga. af manglende elektrondonor.	nogle steder muligvis pga. af donor mangel	forslag til reinjektion	
Distler Brickyard Site		1 mg/l				cisDCE	na	na	na		na		Fraktureringen øgede den hydrauliske ledningsevne med en faktor ca. 10. Pilotforsøget indikerede, at elektrondonor kan injiceres til lerjord med frakturering. VFA fordelt i sprækker og methanogene forhold blev observeret. Der skete en vis reduktiv dechlorering, men stadig relative høje indhold tilbage af cis-DCE.	akkumulering af DCE		
Elektronikfabrik, Connecticut		0,5-22,9 mg/l			efter 15 måneder	cDCE							Anaerobe forhold blev dannet i det meste af injektionsområdet og vedblev 15 måneder efter injektionen. 80 % massefjernelse af PCE. Ophobning af cis-DCE efter 15 måneder			
Industri i New York State		25 mg/l TCE		aerobe	efter 15 måneder	TCE							15 måneder efter injektion var TCE indholdet faldet 64 %. Ophobning af DCE (18 mg/l) ved slut af forsøg (15 måneder efter injektion). Dannelse af VC og ethen, hvilket indikerer fuldkommen reduktiv dechlorering.	ja	ingen løsning, site closure	
Naval Base Ventura country, Point Mugu, California, USA		0,972 mg/l TCE og 0,15 mg/l cDCE			efter 3 år	VC, selvom der er omdannelse til ethen	ca. 700 µg/l VC			methanogene,	ikke målt	vandprøver	dechlorering af VC til ethen var meget langsom (5,6 E-04 µM/dag) hvilket betød akkumulering af VC	ja	aerob nedbrydning ved tilsætning af ilt og methan. Grundvandet er pumpet op for derefter at blive reinjiceret i en zone hvor ilt og methan reinjiceret	Ja, efter 50 dage er VC koncentrationer under detektionsgrænsen
Hoogeveen, Holland		50 mg/l											Nedbrydning af PCE og TCE ved biostimulering standsede ved cis-DCE. Tilsætning af bakteriekultur medførte fuldstændig nedbrudt til ethen efter 1-2 måneder			

Bilag 1 Referenceliste

AFCEE (2004): PRINCIPLES AND PRACTICES OF ENHANCED ANAEROBIC BIOREMEDIATION OF CHLORINATED SOLVENTS, August 2004, Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks City-Base, Texas, Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme, California and Environmental Security Technology Certification Program Arlington, Virginia

AFCEE (2007) PROTOCOL FOR IN SITU BIOREMEDIATION OF CHLORINATED SOLVENTS USING EDIBLE OIL, Air Force Center for Engineering and the Environmental, Environmental Science Division, Technology Transfer Outreach Office, October 2007

ARCADIS (2002): Complete PCE Degradation and Site Closure Using Enhanced Reductive Dechlorination, Washington Square Mall, Germantown, Wisconsin, May 9, 2002, Presented by Gregory B. Page, Nashville, Tennessee

Bjerg P.L., Hansen M.H., Christiansen C., Scheutz, C., and Broholm M.M., (2006): Anaerob deklorering og oprensning af lavpermeable aflejringer, DTU Miljø og Københavns Amt

Bloom, A., DeLong G., Stenberg, L., Lyon, R., Buell, A., (2008): Accelerated Anaerobic Bioremediation of a PCE Source Area, Two Years Later at Site SS07, Dover AFB, DE. Paper C-091 in Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH, www.battelle.org/chlorcon

Borden, R.C., Lieberman, T., Lee, M.D., (2004): TECHNOLOGY APPLICATION OF LOW COST EMPLACEMENT OF INSOLUBLE ORGANIC SUBSTRATE FOR ENHANCED IN SITU REDUCTIVE DECHLORINATION OF HALOGENATED ALIPHATIC HYDROCARBONS: ALTUS AIR FORCE BASE, ALTUS, OKLAHOMA Prepared for AFCEE May 2004

Boyle, S.L., V.B. Dick, M.N. Ramsdell, & T.M. Caffoe. (2000): Enhanced Closure of a TCE Site Using Injectable HRC. I: G.B. Wickramanayake, A.R. Gavaskar, B.C. Alleman, & V.S. Magar (Eds), Bioremediation and Phytoremediation of Chlorinated Recalcitrant Compounds. Battelle Press, Columbus Ohio. pp. 255-262.

Bradley, P.M., (2000): Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems: Hydrogeology Journal, v. 8, no. 1, p. 104-111.

Bradley, P.M. (2011): Reinterpreting the importance of oxygen-based biodegradation in chloroethene-contaminated groundwater: Ground Water Monitoring and Remediation, 31, 4 39-49

Bradley, P.M., and Chapelle, F.H., (1996): Anaerobic mineralization of vinyl chloride in Fe(III)-reducing, aquifer sediments: Environmental Science and Technology, v. 30, no. 6, p. 2084-2086

Brian Kappen, B., Roberts, J., Meinen, B., Seaman, M., Leahy, M.C., (2008): The Effects of Organic Soils on Attenuation and Treatment of a Trichloroethene Plume in Glacial Sediments, Paper B-094 in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH, www.battelle.org/chlorcon

Chambon, J., Damgaard, I., Lemming, G., Christiansen, C.M., Binning P.J., Broholm, M.M., Bjerg P.L., (2009): Stimuleret reaktiv deklorering som afværgeteknologi i moræner: erfaringer og modellering, DTU Miljø 2009

Chambon, J., Damgaard, I., Lemming, G., Christiansen, C.M., Broholm, M.M., Binning P.J., and Bjerg P.L., (2009b): Model assessment of reductive dechlorination as a remediation technology for contaminant sources in fractured clay, Modelling tool, Delrapport II, Miljøprojekt Nr. 1295, 2009, Miljøstyrelsen

Chambon, J., Lemming, G., Broholm, M.M., Binning P.J., and Bjerg P.L., (2009c): Model assessment of reductive dechlorination as a remediation technology for contaminant sources in fractured clay, Case studies Delrapport III, Miljøprojekt Nr. 1296, 2009, Miljøstyrelsen

Damgaard, I., Chambon, J., Lemming, G., Christiansen, C.M., Broholm, M.M., Binning P.J., og Bjerg P.L., (2009): Erfaringsopsamling for reaktiv deklorering som afværgeteknologi i moræner” Delrapport I, Miljøprojekt Nr. 1294, 2009, Miljøstyrelsen

Damgaard, I., Bjerg P.L., Jacobsen, C.S., Tsitonaki, A., Kern-Jespersen, H., Broholm, M.M. (submitted): Performance of full scale enhanced reductive dechlorination in clay till Technical paper submitted to Groundwater Monitoring and Remediation, January, 2012.

Daprato, R.C., Langenbach, J., Peel, T.A., Deliz, M.J., (2008): Enhanced Bioremediation for a TCE Source Area Combined with Biosparging for Dissolved Plume Management. Abstract D-004, in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus

Domenico, P.A. and F.W. Schwartz, 1990: Physical and Chemical Hydrogeology. John Wiley and Sons, 2nd. Edition, p. 375.

Ellis, D.E., E.J. Lutz, J.M. Odom, R.J. Buchanan, C.L. Bartlett, M.D. Lee, M.R. Harkness, & K.A. Deweerdt. 2000. Bioaugmentation for Accelerated In Situ Anaerobic Bioremediation. Environ. Sci. Technol., 34(11):2254-2260.

EPA (2000a): Cost and performance report. Sequential Anaerobic/Aerobic Biodegradation of PCE at Watertown, Massachusetts. EPA, marts 2000.

EPA (2000b): ENGINEERED APPROACHES TO IN SITU BIOREMEDIATION OF CHLORINATED SOLVENTS: FUNDAMENTALS AND FIELD APPLICATIONS, July 2000

ESTCP (2005): Bioaugmentation for remediation of chlorinated solvents: Technology Development Status and Research Needs, ESTCP, oktober 2005.

ESTCP (2010): Bioaugmentation for Groundwater Remediation, ESTCP Project ER-0515, February 2010

Finn, S.P., Kane A., Vidumsky, J., Major D.W., and Bauer, N.,(2003): IN SITU BIOREMEDIATION OF CHLORINATED SOLVENTS IN OVERBURDEN AND BEDROCK USING BIOAUGMENTATION V.S. Magar and M.E. Kelley (Eds.), In Situ and On-Site Bioremediation—2003. Proceedings of the Seventh International In Situ

and On-Site Bioremediation Symposium (Orlando, FL; June 2003). ISBN 1-57477-139-6, published by Battelle Press, Columbus, OH, www.battelle.org/bookstore.

Fjordbøge, A. (2011): Source zone remediation by zero valent iron technologies in series: (ISBN: 978-87-92654-33-5) , pages: 57, Technical University of Denmark (DTU), Kgs. Lyngby, Denmark

Gossett, J.M. (2010): Sustained Aerobic Oxidation of Vinyl Chloride at Low Oxygen Concentrations. *Environmental Science & Technology* 2010 44 (4), 1405-1411

Granade, S., D.P. Leigh, and C.D. Johnson. (2003). Chlorinated Solvent Bioremediation: 3 Case Studies. Proceedings of the Seventh International Symposium of In Situ and OnSite Bioremediation, Orlando, Florida, June 2003. Paper A-13. Battelle Press, Columbus, Ohio

Guerra, P., Jetter, S., Sanchez, P., Sheldon, J., Reiss, R., Joseph, J., (2008): Paper: C-080 Assessment of Vegetable Oil, Whey, Ethyl Lactate, and Vegetable Oil with Hydrogen as Bioamendments in a Tetrachloroethene-Contaminated Aquifer in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH, www.battelle.org/chlorcon

Haas, P. E., Leeper, M., Edlavitch, S., and Joshi M.M., (2008): Treatment of High Concentration DNAPLs Dissolved in Groundwater Using Permeable Reactive Biowalls, Paper A-020, in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH, www.battelle.org/chlorcon.

Harms, W.D., K.A. Taylor, B.S. Taylor. 2000. HRC-Enhanced Reductive Dechlorination of Source Trichloroethene in an Unconfined Aquifer. In: G.B. Wickramanayake, A.R. Gavaskar, B.C. Alleman, and V.S. Magar (Eds), Bioremediation and Phytoremediation of Chlorinated Recalcitrant Compounds. Battelle Press, Columbus Ohio. pp. 295-302.

Henssen, M.J.C., A.W. van der Werf, S. Keuning, C. Hubach, R. Blokzijl, E. van Keuklen, B. Alblas, C. Haasnoot, H. Boender, & E. Meijerink. 2001. Engineered Full Scale Bioremediation of Chlorinated Ethenes. I: Leeson, A., B.C. Alleman, P.J. Alvarez, & V.S. Magar (Eds.), Bioaugmentation, Biobarriers, and Biogeochemistry. Battelle Press, Columbus, OH. pp. 73-78.

Jørgensen, T.H., Scheutz, C., Durant, N.D., Cox, E., Bordum, N.E., Rasmussen, P., og Bjerg, P.L., (2005): Stimuleret in situ reduktiv deklorering. Vidensopsamling og screening af lokaliteter. Hovedrapport. Miljøprojekt Nr. 983, 2005,. Miljøstyrelsen

Kelley, J.T., Dickson J.R., and Stenson, R. (2008): Integrated Site-Wide Approach to Chlorinated Solvent Plume Remediation. Paper D-015, in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH, www.battelle.org/chlorcon.

Kershner, M.A., Faircloth, H., Farrer, G., Fazio, G. Higgins, M., Juriasingani, P., and Matthew, J.P. (2008): Full-Scale Application of Emulsified ZVI with Vegetable Oil and Bioaugmentation at Site OT-30. Paper D-009, in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH,

Kraycik J.P., and Kirkpatrick P.L., (2008): Comparison of In Situ Groundwater Bioremediation Technologies at a Dry Cleaner Release Site Paper B-087 in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH, www.battelle.org/chlorcon.

Lendvay, J., P. Adriaens, M. Barcelona, C. Lee Major, J. Tiedje, M. Dollhopf, F. Loeffler, B. Fathepure, E. Petrovskis, M. Gebhard, G. Daniels, R. Hickey, R. Heine, & J. Shi. (2001): Preventing Contaminant Discharge to Surface Waters: Plume Control with Bioaugmentation. In: Leeson, A., B.C. Alleman, P.J. Alvarez, & V.S. Magar (Eds.), Bioaugmentation, Biobarriers, and Biogeochemistry. Battelle Press, Columbus, OH. pp. 19-26.

Lendvay, J.M., F.E. Löffler, M. Dollhopf, M.R. Aiello, G. Daniels, B.Z. Fathepure, M. Gebhard, R. Heine, R. Helton, J. Shi, R. Krajmalnik-Brown, C.L. Major, M.J. Barcelona, E. Petrovskis, J.M. Tiedje, & P. Adriaens. 2003. Bioreactive Barriers: A Comparison of Bioaugmentation and Biostimulation for Chlorinated Solvent Remediation. Environ. Sci. Technol., 37(7):1422-1431.

Major, D.W., M.L. McMaster, E.E. Cox, E.A. Edwards, S.M. Dworatzek, E.R. Hendrickson, M.G. Starr, J.A. Payne, and L.W. Buonamici. 2002. "Field Demonstration of Successful Bioaugmentation to Achieve Dechlorination of Tetrachloroethene to Ethene," Environmental Science and Technology, Vol. 36:5106-5116

Martin, J. P., Sorenson, K. S., Peterson, L. N., Brennan, R. A., Werth, C. J., Sanford, R. A., Bures, G. H., Taylor, C. J., (2003): Enhanced CAH dechlorination in a low permeability, variably-saturated medium. Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds; Monterey, CA; USA; 20-23 May 2003. 9 pp. 2002

Miljøstyrelsen (2003): Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding/-pumpning. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, 5, 2003.

OPPTD, (2006): In-situ Bioremediation of Chlorinated Hydrocarbons. An Assessment of Projects in California. California Department of Toxic Substances Control Office of Pollution Prevention and Technology Development, februar 2006.

Parsons (2002): FINAL FIELD FEASIBILITY TEST (PHASE II) FOR IN-SITU BIOREMEDIATION OF CHLORINATED SOLVENTS VIA VEGETABLE OIL INJECTION AT THE HANGAR K SITE, CAPE CANAVERAL AIR FORCE STATION, FLORIDA Prepared for: AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE BROOKS AIR FORCE BASE, SAN ANTONIO, TEXAS

Parsons (2007): Field Feasibility Study for Enhanced In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents at Hangar K, Cape Canaveral Air Force Station, Florida. Prepared for AFCEE, Brooks City-Base, Texas. June.

Peebles, J.A., J.M. Warburton, I. Al-Fayyomi, & J. Haff. (2001): Enhanced Reductive Dechlorination of Ethenes: Large-Scale Pilot Testing. I: V.S. Magar, D.E. Fennell, J.J. Morse, B.C. Alleman, & A. Leeson (Eds), Anaerobic Degradation of Chlorinated Solvents. Battelle Press, Columbus Ohio. pp. 165-171.

Regenesis, ORC Technical Bulletin nr 2.2.2.8 :

<http://www.regenesis.com/documents/techb/orc/ORC%20Technical%20Bulletin%202.2.2.8.pdf>

Region Hovedstaden (2007a): Flensborggade 24, Kbh V. Pilottest med reduktiv dechlorering, Udarbejdet af NIRAS, december 2007

Region Hovedstaden (2007b): Gl. Kongevej 31-33, Kbh V. Stimuleret reduktiv dechlorering aktiv fase, Udarbejdet af NIRAS, februar 2007.

Region Hovedstaden, (2009): Vesterbrogade 116, Kbh V, Resultater fra 6. monitoringsrunde, Udarbejdet af Orbicon, december 2009

Region Hovedstaden (2010): Gl. Kongevej 31-33, Kbh V. Resultater fra monitoring efter 47 passiv fase af stimuleret reduktiv dechlorering, Udarbejdet af NIRAS, december 2010.

Region Hovedstaden (2011): Vurdering af effekten af stimuleret reduktiv dechlorering i lermatrice. Udarbejdet af Orbicon, juli 2011

Region Syddanmark (2007): Oprensning af klorerede opløsningsmidler i moræner med stimuleret reduktiv dechlorering, Lok. nr. 461-169, Rugårdsvej 234-238, 5210 Odense NV, Udarbejdet af COWI A/S og DTU Miljø og Geosyntec consultants, november 2007

Region Syddanmark (2011): Monitoring, modellering og miljøvurdering af fuldskala afværge af TCE forurening ved stimuleret reduktiv dechlorering, Lok.nr.: 485-00020, tidligere maskinværksted, Sortebrovej 26, Tommerup, Udarbejdet af Orbicon A/S og DTU Miljø, August 2011

Schnobrich, M.R., Martin, J.P., Beil A.K. Johnston D.L., McCaughey, M.C., McKeon, J.M, (2008): Treatment of Chlorinated Ethenes in Low-pH Groundwater with Microscale ZVI and Molasses. Paper B-045, in: Bruce M. Sass (Conference Chair), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds 2008. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2008). ISBN 1-57477-163-9, published by Battelle, Columbus, OH

SERDP (2011): In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation Series:SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology, Vol. 3 Siegrist, Robert L.; Crimi, Michelle; Simpkin, Thomas J. (Eds.)2011, ISBN 978-1-4419-7825-7,

Singh H, Löffler FE, Fathepure BZ. (2004): Aerobic biodegradation of vinyl chloride by a highly enriched mixed culture. Biodegradation. 2004 Jun;15(3):197-204.

Skoff, D.E., J.S. Holmes, & D. Peterson (2002): Time-Release Electron Donor Application in a Low-Permeability PCE-Contaminated Aquifer. I: A.R.Gavaskar & A.S.C. Chen (Eds), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Battelle Press, Columbus Ohio.

Steffan, R. J., Sperry, K. L., Walsh, M. T., Vainberg, S., and Condee, C. W. (1999): Field-Scale Evaluation of in Situ Bioaugmentation for Remediation of Chlorinated Solvents in Groundwater. *Environmental Science & Technology* 33, 2771-2781. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9812204>

VJ, (2012). Videncenter for jordforurening afværgekatalog
<http://jordforurening.info/afvaergekatalog.php?lang=dk>

Wei YT, Wu SC, Chou CM, Che CH, Tsai SM, Lien HL. (2010): Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study. *Water Res.* 2010 Jan;44(1):131-40.

West et al., (2004): Semi-analytical solutions for solute transport in fractured porous media using a strip source of finite width, *Advances in Water resources*, 27, 1045 - 1059.

Yu, S and Semprini L. (2004): Kinetics and modeling of reductive dechlorination at high PCE and TCE concentrations. *Biotechnol. Bioeng.* 88 (4), 451-464

Zahiraleslamzadeh, Z.M., Bensch, C.J., ENHANCED BIOREMEDIATION IN CLAY Proceedings of the Battelle sponsored Sixth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, San Diego, California, June 4-7, 2001. Published by Battelle Press, ISBN 1-57477-110-8, 2001.

Bilag 2: Notat om geokemiske konsekvenser af manipulering af redox forhold

13. december 2011

Orbicon A/S

UNDERSØGELSE AF BEHANDLINGSTRIN FOR VINYLCHLORID PROBLEMER MED STIMULERET REDUKTIV DECHLORERING SOM AFVÆRGETEKNOLOGI

Geokemiske konsekvenser af oxiderende zoner i reducerede magasiner

1. INDLEDNING

Stimuleret reduktiv dechlorering (SRD) bruges i stigende omfang som afværgemetode overfor klorerede opløsningsmidler. I nogle tilfælde dannes uønskede mængder af nedbrydningsproduktet vinylchlorid, så risikoen overfor grundvandsressourcen kan være uacceptabel.

Det er derfor blevet overvejet at etablere en efterbehandlingszone med aerobe forhold, eks. ved tilførsel af ilt for at kunne kontrollere udbredelsen af vinylchlorid, men der kan også være tale om egentlig kemisk oxidation, ved tilførsel af oxidationsmidler som H_2O_2 eller $NaMnO_4$ mv.

Formålet med dette notat er at vurdere de geokemiske konsekvenser af at etablere en aerob eller kemisk oxiderende zone i et grundvandsmagasin der normalt eller naturligt har et svagt reduceret miljø.

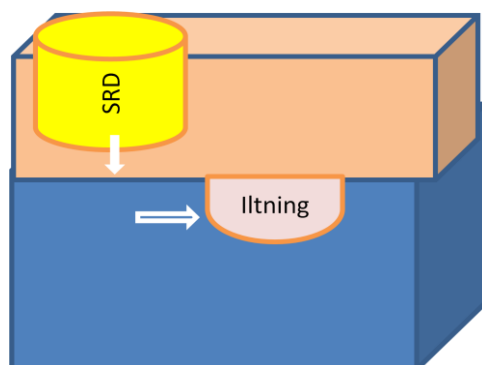
2. HYDROGEOLOGISK OG GEOKEMISK SETUP

Et reduceret grundvandsmagasin i Danmark har et naturligt indhold af reducerede mineraler (som f.eks. pyrit, lerminerale og organisk stof). Disse mineraler udgør en redox buffer overfor oxiderende stoffer – som ilt eller nitrat – der transporteres ned i grundvandsmagasinet med poreluft og grundvand

I forbindelse med en afværgeforanstaltning der har en begrænset udstrækning i volumen og tid vil der være en tendens mod at de geokemiske og hydrogeologiske forhold vender tilbage til de oprindelige forhold. Hvis der anvendes store mængde af stærke kemiske oxidanter som H_2O_2 eller $NaMnO_4$ kan man muligvis risikere en fuldstændig fjernelse af de reducerede mineraler.

Der er i denne vurdering taget udgangspunkt i de typiske reducerede grundvandsmagasiners redox buffer med specielt fokus

på indholdet af tungmetallerne nikkell og arsen i mineralet pyrit såvel som jernoxider. Erfaringsmæssigt forekommer disse to sporstoffer naturligt i så store mængder i reducerede grundvandsmagasiner at de ved mobilisering kan udgøre et vandkvalitetsmæssigt problem /9/.



Figur 1. En højt liggende moræneler er behandlet med SRD, og nedbrydningsproduktet vinylchlorid er trængt ned i det underliggende reducerede magasin, hvor der tilsættes oxiderende kemikalier i grundvandsstrømningen

Den hydrogeologiske situation ved en SRD operation med efterfølgende oxiderende behandlingstrin er vist ovenfor i Figur 1.

Tabel 1. Hydrogeologiske og geokemiske parametre (K_D er jord/vand fordelingskoefficienten)

Parameter	Case 1 Kalkmagasin	Case 2 Sandmagasin	enhed
Behandlingszone	1000 x 5	1000 x 5	Areal x dybde (m^3)
Transmissivitet	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	m^2/s
Hydraulisk gradient	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	-
Sprækkeafstand	0,5	-	m
Primær porøsitet	40	40	%
Effektiv porøsitet	1	15	%
Pyrit iltningssrate	$100^{/2/}$	$100^{/1/}$	$g FeS_2/m^3/år$
Pyrit i magasin	$1500^{/2/}$	$2000^{/5/}$	$g FeS_2/m^3$
Pyrit: Nikkel indhold	$0,04^{/2/}$	$0,04^{/2/}$	%
Pyrit: Arsen indhold	$0,06^{/2/}$	$0,06^{/2/}$	%
K_D (nikkel)	$15^{/3/}$	$100^{/3/}$	l/kg
K_D (arsen)	$4^{/4/}$	$20^{/4/}$	l/kg

I denne sammenhæng vurderes to typiske scenarier, hvor det reducerede magasin er et højtliggende sandmagasin eller kalkmagasin. I Tabel 1 er de hydrogeologiske og geokemiske parametre samlet som forudsætninger for vurderingen.

3. VURDERING

3.1 Masse flux

Masse flux for nikkel og arsen i de oxiderende og reducerende faser vurderes ud fra

- Behandlingszonens areal er $32 \text{ m} \cdot 32 \text{ m} = 1000 \text{ m}^2$, størrelsen er $1000 \cdot 5 = 5000 \text{ m}^3$ og varighed af stofudvaskningen er 30 år.
- Det antages at der foretages iltning/oxidation i 5 år. Den efterfølgende udvikling, hvor magasinet vender tilbage til reducerende forhold antages at vare 25 år. Denne antagelse afspejler at naturlige grundvandssystemer reagerer på ændringer i redox niveauer med modsatrettede bevægelser mod ligevægt. Disse forhold er f.eks. observeret i forbindelse med vandspejls fluktuationer omkring store kildepladser /2/.
- Iltningshastigheden i den oxiderende fase: $100 \text{ g FeS}_2/\text{m}^3/\text{år}$
- Oxidation af pyrit i den oxiderende fase med ilt foregår jf. denne reaktion:
 - $\text{FeS}_2 + \frac{15}{4}\text{O}_2 + \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
- Delvis binding af de frigivne metaller pga. adsorption til jernoxider (75 % for nikkel, 95 % for arsen) og dermed flg. frigivelse til grundvandet under oxiderende forhold:
 - Nikkel: $50 \text{ g}/\text{år}$ (kalk/sand)
 - Arsen: $15 \text{ g}/\text{år}$ (kalk/sand)
- I den efterfølgende fase ophører tilsætning af oxiderende kemikalier. Redox bufferen i magasinerne fører til opløsning af jernoxider (reduceret fase vurderet til 25 år = 5 gange så lang tid som den oxiderende fase). Reduktion af jernoxid i den reducerende fase med organisk stof kunne foregå jf. denne reaktion:
 - $\text{CH}_2\text{O} + 4\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 + 8\text{OH}^-$
 - Reduktionshastighed for jernoxider i den reducerende fase: $10 \text{ g Fe}/\text{m}^3/\text{år}$
- Dette fører til en frigivelse af adsorberet nikkel og arsen til grundvandet under reducerende forhold:

- Nikkel: 30 g/år (kalk/sand)
- Arsen: 60 g/år (kalk/sand)

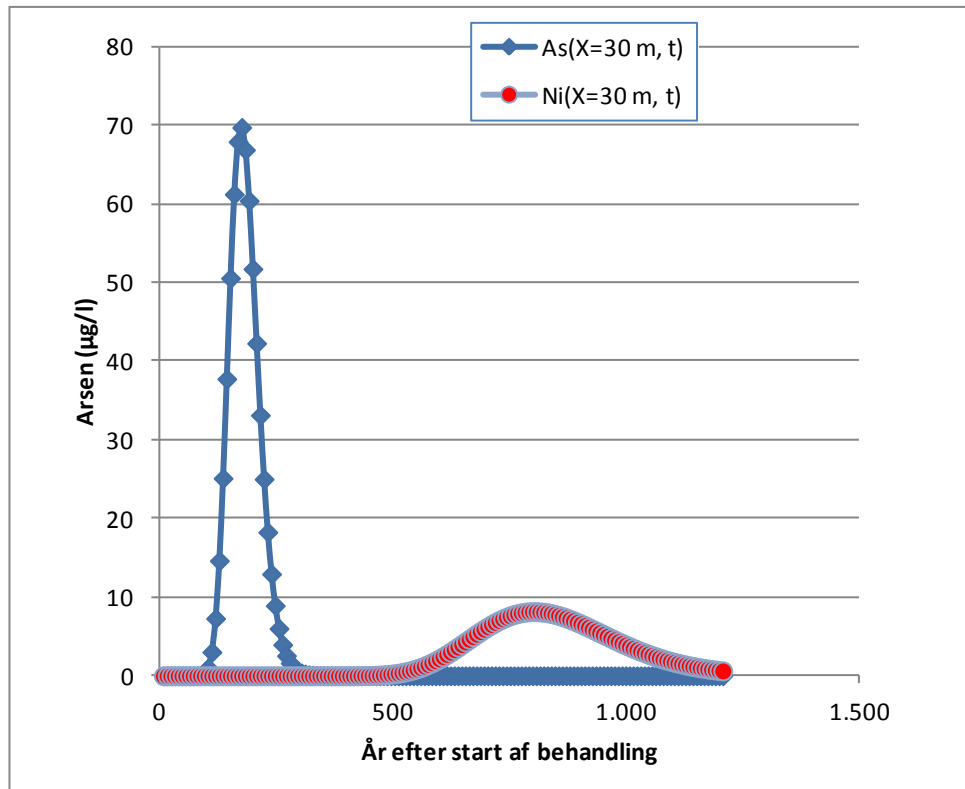
3.2 Sandmagasin

Kildekoncentrationen for nikkel og arsen beregnes ud fra kildestyrke, grundvandsstrømning (Darcy hastighed) og tværsnitsarealet vinkelret på strømningen ($30 \cdot 5 = 150 \text{ m}^2$).

- Hydraulisk ledningsevne $k=T/5\text{m} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
- Darcy hastighed: $V_d = k \cdot I = 2,2 \text{ m/år}$
- Kilde gennemstrømmet af $330 \text{ m}^3/\text{år}$
- Kildekoncentration i oxiderende fase (5 år)
 - Nikkel: 150 µg/l
 - Arsen: 45 µg/l
- Kildekoncentration i reducerende fase (25 år)
 - Nikkel: 90 µg/l
 - Arsen: 180 µg/l

Strømningsberegninger er udført med 1-dimensionel transportmodel der tager hensyn til dispersion, og adsorption og en tidsbegrænset kilde /6/. Resultat af beregninger af påvirkningen fra en arsen kilde med en varighed på 30 år og en gennemsnitlig kildekoncentration på 150 µg/l er vist i Figur 2. Påvirkningen er simuleret i en afstand på 30 meter fra kildeområdet – dvs. på en afstandsskala svarende til selve kildestørrelsen (behandlingszonen).

Både for arsen og for nikkel (som har større binding til sedimentet) vil udbredelsen foregå på en meget lang tidsskala – primært pga. de store K_D værdier og lave strømningshastigheder og forureningen vil være begrænset til et område svarende til kildeområdets skala.



Figur 2. 1- dimensional modelberegning af arsen og nikkel koncentration 30 meter nedstrøm for behandlingszone i et sandmagasin. Varighed af udvaskning er 30 år, koncentration i behandlingszone 180 µg As/l og 100 µg Ni/l, dispersivitet 0,5m, porevandshastighed 15 m/år.

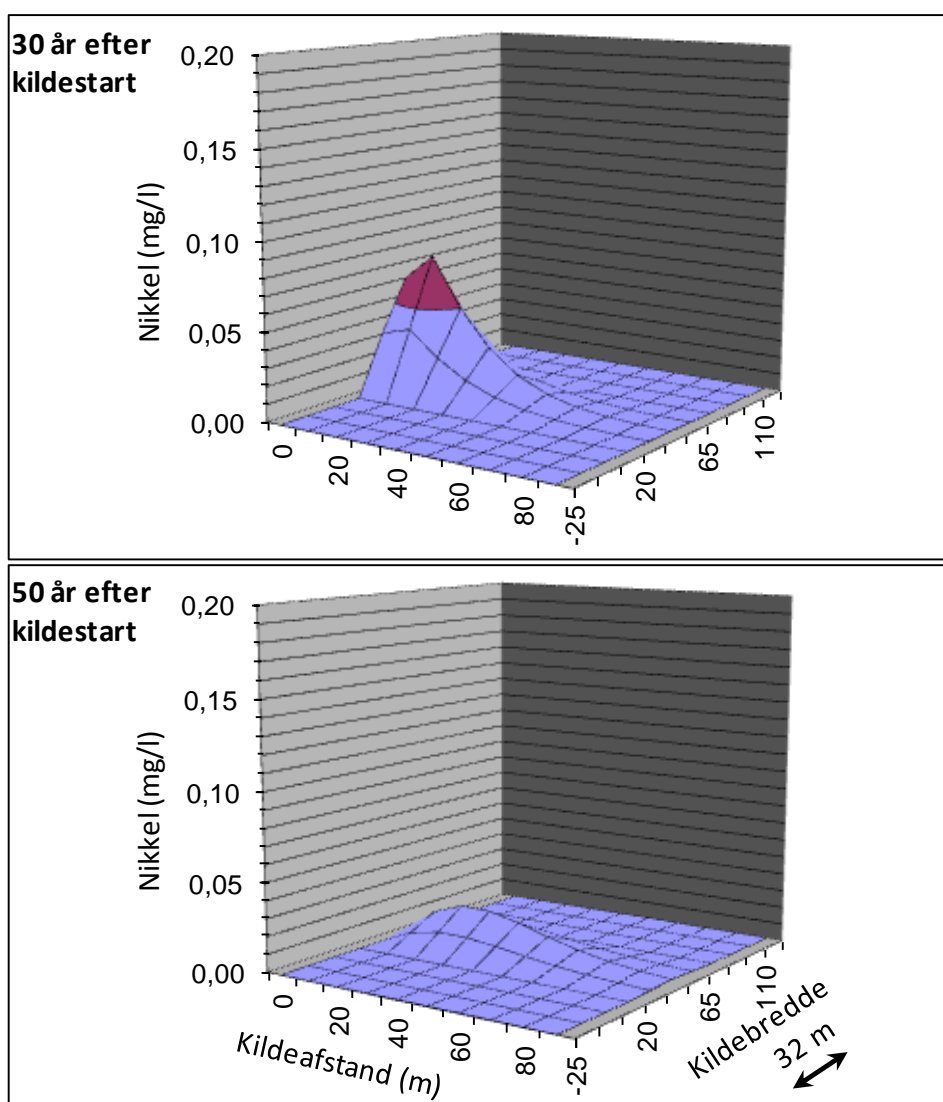
3.3 Kalkmagasin

Kildekoncentrationen for nikkel og arsen beregnes ud fra kildestyrke, grundvandsstrømning (Darcy hastighed) og tværsnitsarealet vinkelret på strømningen ($30 \cdot 5 = 150 \text{ m}^2$).

- Hydraulisk ledningsevne $k=T/5\text{m} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
- Darcy hastighed: $V_d = k \cdot I = 1,8 \text{ m/år}$
- Kilde gennemstrømmet af $265 \text{ m}^3/\text{år}$
- Kildekoncentration i oxiderende fase (5 år)
 - Nikkel: 190 µg/l
 - Arsen: 57 µg/l
- Kildekoncentration i reducerende fase (25 år)
 - Nikkel: 110 µg/l
 - Arsen: 230 µg/l

Strømningsberegninger i kalkmagasinet skal tage hensyn til dispersion i sprækker, diffusion ind i kalkmatrix, adsorption og en rumligt og tidsbegrænset kilde.

Vurderingen af stoftransporten i sprækkerne er gennemført med *SimFracFlow* programmet udviklet af AKTOR innovation i VBA Excel på grundlag af den semianalytiske løsning givet af /7/. At løsningen er semianalytisk dækker over en omfattende, men præcis løsning (rækkeudvikling) i Laplace rum, hvortil der ikke kendes den inverse Laplace transformation. Der anvendes derfor en hurtigt konvergerende numerisk invers Laplace transformation beskrevet af /8/.



Figur 3. Simulering af nikkeludbredelsen i et opsprækket kalkmagasin 30 og 50 år efter opstart af oxideret zone. 30 år scenariet svarer til slukning af kilde jf. teksten. Strømningshastigheden i sprækkerne er 180 m/år, sprækkeafstand er 0,5 meter og koncentration af nikkel i behandlingszonen er 110 µg/l.

Resultaterne af simuleringerne er vist i Figur 3 (nikkel) og Figur 4 (arsen).

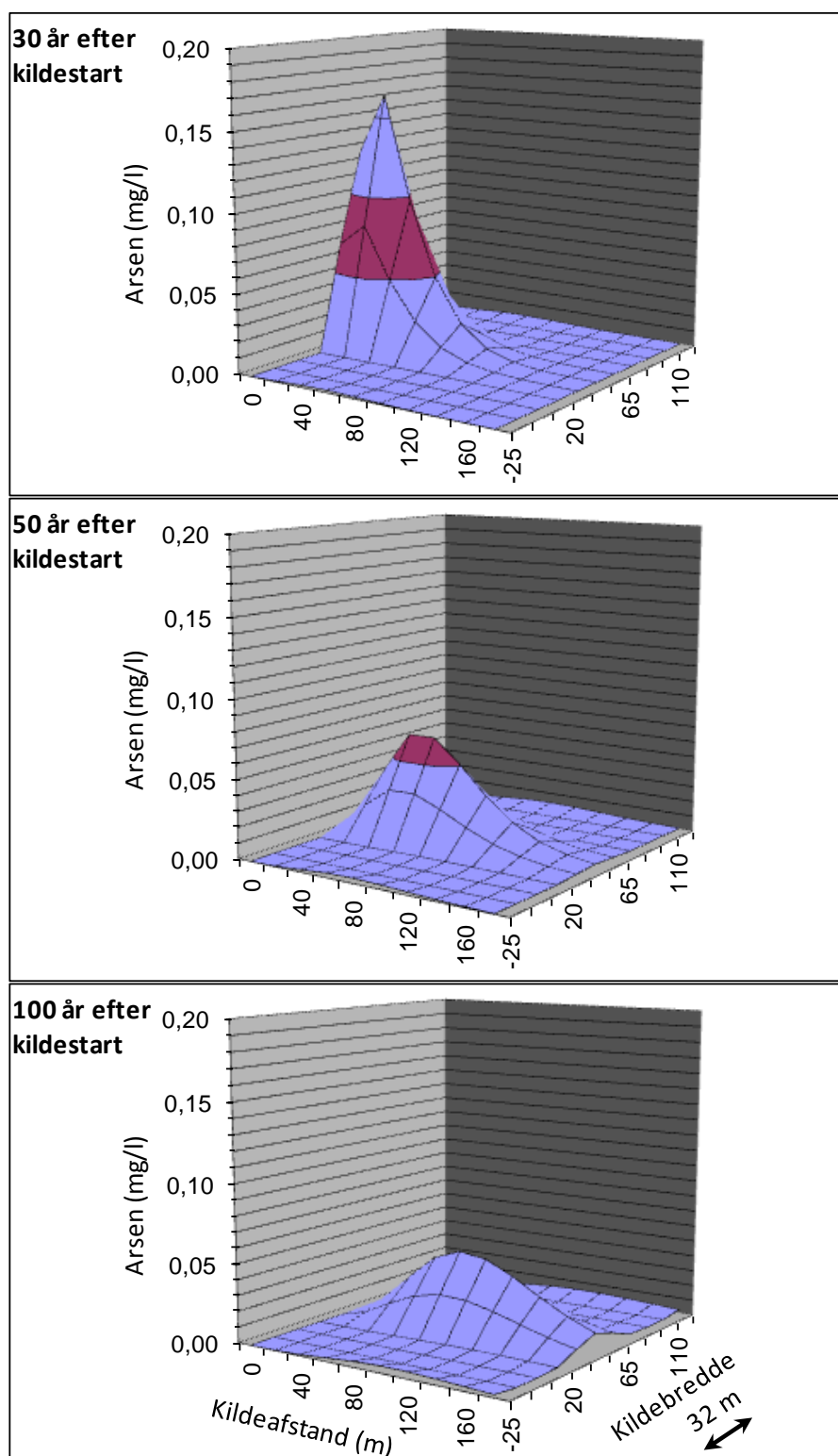
For nikkel vurderes den påvirkede zone efter 30 år at strække sig op til 80 meter nedstrøm for kildeområdet med maksimale koncentrationer op til 100 µg/l (0,1 mg/l). På trods af den høje strømningshastighed i sprækkerne (180 m/år) udbredes nikkel væsentligt langsommere som følge af diffusion ind i porevæsken og adsorption til kalkmatrix.

Simuleringen antyder at man 50 år efter opstart af oprensningen og ca. 20 år efter at kildestyrken af nikkel er faldet til 0 vil være nede under grænseværdien på 20 µg/l (0,02 mg/l)

For arsen vurderes den påvirkede zone efter 30 år at strække sig op til 150 meter nedstrøm for kildeområdet med maksimale koncentrationer op til 150 µg/l (0,15 mg/l). På trods af den høje strømningshastighed i sprækkerne (180 m/år) udbredes arsen ligesom nikkel væsentligt langsommere, som følge af diffusion ind i porevæsken og adsorption til kalkmatrix.

K_D -værdien for arsen i kalkmagasiner vurderes dog at være væsentlig lavere end K_D -værdien for nikkel og dermed er arsen mere mobilt. For arsen viser simuleringen, at man 50 år efter opstart af oprensningen og ca. 20 år efter at kildestyrken af arsen er faldet til 0 vil have et påvirket område op til 200 meter nedstrøm hvor koncentrationsbidraget fra kilden er over grænseværdien på 5 µg/l (0,005 mg/l)

Selv efter 100 år har grundvandet i området 200 meter nedstrøm for kildeområdet (behandlingszonen) et indhold over grænseværdien.



Figur 4 Simulering af arsen udbredelsen i et opsprækket kalkmagasin 30, 50 og 100 år efter opstart af oxideret zone. 30 år scenariet svarer til slukning af kilde jf. teksten. Strømningshastigheden i sprækkerne er 180 m/år, sprækkeafstand er 0,5 meter og koncentration af arsen i behandlingszonen er 230 µg/l.

4. **KONKLUSION**

De geokemiske konsekvenser af at opretholde en oxideret behandlingszone i et naturligt svagt reduceret grundvandsmagasin (sand eller kalk) vil være oxidation af det naturlige indhold af reducerede mineraler – primært pyrit.

Oxidation af pyrit er forholdsvis hurtig og fører til udfældning af jernoxider i behandlingszonen. Hvis varigheden af behandlingszonen er begrænset (<10 år) og der ikke anvendes store mængder af kemiske oxidanter vil der stadig være væsentlige mængder af reducerede mineraler tilbage som vil føre til en tilbagevenden til reducerede forhold. Når de reducerede forhold vender tilbage vil jernoxider gå i opløsning.

I forbindelse med pyritoxidation – og senere reduktiv opløsning af jernoxider – vil der blive frigivet tungmetaller der naturligt forekommer som urenheder i pyrit. Nikkel og arsen er de vigtigste metaller pga. deres naturligt høje forekomst i pyrit og fordi kvalitetsgrænserne for drikkevands indhold er lave – hhv. 20 og 5 µg/l.

Nikkel og arsens mobilitet varierer alt efter redox forhold og magasintype. Det vurderes at mobiliteten i svagt reducerede sandmagasiner er tilstrækkelig lav til at forebygge væsentlige følgeproblemer fra en evt. oxideret behandlingszone.

I opsprækkede kalkmagasiner er den potentielle udbredelse af begge stoffer mere kritisk pga. de høje strømningshastigheder i sprækkerne og de noget lavere K_D -værdier. Det vurderes at især mobiliteten af arsen kan være problematisk.

5. **REFERENCER**

1. Elberling, B. et al. (1998): Transport af ilt. Vand & Jord. **5**, nr. 2, pp. 58 – 61, maj 1998.
2. Miljøstyrelsen (2003): Nikkefrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding/-pumpning. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, **5**, 2003.
3. Kjøller, C. et al. (2006): Binding af nikkel til og frigivelse fra naturlige kalksedimenter. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, **8**, 2006.
4. Larsen, F. og Kjøller, C. (2009): Arsen i dansk grundvand og drikkevand - Bind 1: Arsen i dansk grundvand. By- og Landskabsstyrelsen, Miljøministeriet
5. Ernstsén og Rosenberg, 2004: Bilag 11: Geologi, geokemi, mineralogi og sorption af pesticider i unge lerholdige sedimenter. KUPA statusrapport for projekt vedr. lerjorde. <http://kupa.dk/publikationer/index.html>
6. Domenico, P.A. and F.W. Schwartz, 1990: Physical and Chemical Hydrogeology. John Wiley and Sons, 2nd. Edition, p. 375.

7. West et al., (2004): Semi-analytical solutions for solute transport in fractured porous media using a strip source of finite width, *Advances in Water resources*, 27, 1045 - 1059.
8. De Hoog et al (1982): An improved method for the numerical inversion of Laplace transforms. *SIAM J Scient Statist Comput*, 3, (3), 357 - 366.
9. Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brusch, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L. 2011: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2010. Teknisk rapport, GEUS 2011. ISBN 978-87-7871-324-7.

Resumé

Stimuleret reaktiv dechlorering (SRD) kan i nogle sager generere et affødt problem i form af akkumulering og spredning af nedbrydningsprodukterne cis-dichlorethylen og/eller vinylchlorid nedstrøms behandlingsområdet. Der er udarbejdet et litteraturreview med det formål at belyse omfanget af/årsager til dette problem, samt at undersøge mulige teknologier til håndtering af problemet. Litteraturgennemgangen viser, at det er et kompleks sammenspil af flere parametre, der fører til udfordringerne med nedbrydningsprodukterne. Dog tegner der sig et billede af, at de største udfordringer fås ved etablering af SRD i et kildeområde med høje forureningsniveauer i lavpermeable aflejringer.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk