MILJØMINISTERIET

Miljøstyrelsen

Bestemmelse af forureningskoncentrationen i mobilt porevand i den umættede zone

Morten Kjærgaard
GEO

Miljøprojekt **Nr. 1224** 2008
Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening

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

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

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

Indhold

SAMMENFATNING 5

1 BAGGRUND OG FORMÅL 7

2 STRATEGI OG FREMGANGSMÅDE 9

3 PROJEKTINDHOLD OG ARBEJDSMETODER 12

3.1 FORSØGSBETINGELSER 12
3.1.1 Forureningskomponenter 12
3.1.2 Jordtyper 12
3.1.3 Nedbør og vandindhold 16
3.2 PRØVETAGNINGSMETODER OG BEREGNING AF POREVANDSKONCENTRATIONER 17
3.2.1 Udcentrifugering af porevand 17
3.2.2 Sugeceller 18
3.2.3 Opsamling af udløbsvæske (eluat) 19
3.2.4 Omregning af jord- og poreluftkoncentrationer 19
3.2.5 Udvaskningstest (batch-desorption) 20
3.3 ANALYSEMETODER 21
3.4 KOLONNE-EKSPERIMENTER 23
3.4.1 Pilot-eksperimenter (kolonneforsøg) 25
3.4.2 Kolonne-eksperimenter 27
3.5 LYSIMETER-FORSØG 27
3.5.1 Opbygning af lysimetrene 27
3.5.2 Tilsætning af forureningskomponenter 29
3.5.3 Vanding og monitering 33

4 RESULTATER 35

4.1 PILOT-EKSPERIMENTER (KOLONNEFORSØG I LABORATORIET) 35
4.1.1 Benzin-/phenanthrenforurening 35
4.1.2 TCE-forurening 35
4.2 KOLONNE-EKSPERIMENTER 37
4.2.1 Indløbs- og udløbs-koncentrationer 38
4.2.2 Jordanalyser (og fugacitetsberegninger herpå) 38
4.2.3 Sugecelle-koncentrationer 39
4.2.4 Udvaskningstest (opblandings- og fugacitetsberegninger) 39
4.2.5 Poreluftanalyser (med tilhørende fugacitetsberegninger) 40
4.2.6 Diskussion og sammenfatning af resultater 41
4.3 LYSIMETERFORSØG MED LAV HYDRAULISK BELASTNING 42
4.3.1 Klima- og vandings-forhold 42
4.3.2 Analyseresultater (forureningskoncentrationer) 43
4.4 LYSIMETERFORSØG MED HØJ HYDRAULISK BELASTNING 54
4.4.1 Analyseresultater (forureningskoncentration) 54
4.4.2 Diskussion og sammenfatning af resultater 60

5 KONKLUSION OG ANBEFALING 63
5.1 KONKLUSION 63
5.2 ANBEFALING 64
6 REFERENCER 67
1.1 Simple diffusionsberegninger ***70***
1.2 Simuleringer med Hydrus-1D ***72***
2 LYSIMETERFORSØG MED HØJ HYDRAULISK BELASTNING 75
2.1 Opmætning af lysimetrene ***75***
2.2 Injicering med TCE (Millington-Quirck diffusion) ***76***
2.3 Injicering med TCE (korrektion af diffusionskonstanter) ***78***
2.4 Konklusion ***79***

BILAG

Bilag 1: Modelberegninger: fordampning og transport af TCE

Sammenfatning

Baggrunden for dette teknologiudviklingsprojekt, som omhandler bestemmelse af forureningskoncentrationen i mobilt porevand i den umættede zone, er Miljøstyrelsens vejledning i risikovurdering af forurenede lokaliteter. En central faktor for risikovurdering af en jordforurening over for grundvandsressourcen er kildestyrkekoncentrationen, som er vanskelig at bestemme. Oftest anvendes det forurenende stofs maksimale opløselighed, eller en porevandskoncentration som beregnes ud fra jordkoncentrationen ved fugacitetsprincippet. Begge metoder vil i mange situationer føre til fejlestimering af forureningspåvirkningen. Målet for projektet har været at give anvisning på en bedre metode til bestemmelse af forureningskoncentrationen i porevand, end der kan opnås ud fra analyse af jordprøver, med tilhørende omregning, eller ved at anvende det forurenende stof maksimale opløselighed.

Der er i projektet udført laboratorieforsøg med umættet stationær strømning af forurenet vand gennem sandkolonner (20 x 40 cm). Efterfølgende blev der udendørs gennemført lysimeterforsøg i fire lysimetre (70x 100 cm); to med moræneler og to med smeltevandssand. I lysimeterforsøgene blev forureningen injiceret i jorden i ca. 15 cm's dybde med rene stoffer (phenanthren blev dog opløst i benzin). Lysimeterforsøgene er udført ved såvel lav som høj hydraulisk belastning.

Af forureningskomponenter er der anvendt trichlorethylen (TCE), blyfri benzin, MTBE og, som en mindre flygtig komponent, phenanthren. Der er udført forsøg med såvel sand som moræneler. En række metoder var i betragtning til udtagning/beregning af koncentrationer af porevandet:

- Udcentrifugering af porevand fra en jordkerne.
- Sugeceller (af henholdsvis PTFE/kvarts og stål).
- Opsamling af eluat.
- Jordprøvetagning med beregning af porevandskoncentrationer ved hjælp af fugacitetsprincippet (regnearket JAGG /8/).
- Poreluftprøvetagning med beregning af porevandskoncentrationer ved hjælp af fugacitetsprincippet (regnearket JAGG /8/).
- Udvaskningstest (med tilhørende fortyndingsberegninger og beregninger efter fugacitetsprincippet).

Udcentrifugering af porevand udgik som metode allerede under planlægningsfasen, og poreluftprøvetagning med efterfølgende fugacitetsberegning af porevandskoncentrationen udgik efter laboratorieforsøgene.

Resten af de nævnte metoder blev anvendt i de udendørs lysimeterforsøg. Ved disse forsøg var udløbs- og porevandskoncentrationer så lave, at datamængden blev meget lille. Modelsimuleringer viste, at der formentlig var sket et meget stort stoftab ved fordampning fra lysimetrene. Derfor blev der udført supplerende lysimeterforsøg under høj hydraulisk belastning, med større udløbs- og porevandskoncentrationer.

Ud fra de udførte kolonneforsøg sås forholdsvis klare og entydige resultater. Desværre var resultaterne fra lysimeterforsøgene i felten, såvel forsøgene med lav som med høj hydraulisk belastning, langt mere uklare og vanskelige at tolke.

Sammenfattende indikerer forsøgsresultaterne, at standardanalyse af udtagne jordprøver, med efterfølgende ligevægtsberegning af porevandskoncentrationen under anvendelse af fugacitetsprincippet, kan anvendes til forudsigelse af porevandskoncentrationer af MTBE, og tildels også for TCE. Metoden giver imidlertid utilfredsstillende resultater for benzin og phenanthren, blandt andet fordi standardanalyserne har detektionsgrænser for benzin og BTEX'er, som er alt for høje i denne sammenhæng. Beregning af porevandskoncentrationer ud fra jordanalyser (fugacitetsprincippet) har traditionelt været anset som et overestimat af forureningspåvirkningen. I laboratorieforsøgene undervurderede metoden imidlertid porevandskoncentrationen for benzin og BTEX'er, mens metoden i lysimeterforsøgene gav såvel undervurderinger som overvurderinger af porevandskoncentrationerne.

De udførte udvaskningstest (vandig ekstraktion) med efterfølgende ligevægtsberegninger har for TCE og MTBE givet omtrent samme porevandskoncentrationer som ovennævnte standardanalyser af jordprøver med efterfølgende ligevægtsberegninger. Sammenhørende koncentrationer bestemt ved den anvendte udvaskningstest viser dog mindre variationer end sammenhørende koncentrationer bestemt ud fra almindelige jordanalyser, hvorfor udvaskningstest som udgangspunkt er at foretrække frem for jordanalyser. Den benyttede udvaskningstest er dog ikke implementeret på laboratorierne. For benzinkomponenter og phenanthren er der ved udvaskningstestene kun genfundet i størrelsesordenen 10-20 % af porevæskekoncentrationen.

Det har fra flere sider været ønsket, at der blev estimeret typiske korrektionsfaktorer, således at porevandskoncentrationer beregnet ud fra jordanalyser eller udvaskningstest kan korrigeres til at stemme bedre overens med de "reelle" porevandskoncentrationer. De her udførte forsøg giver ikke grundlag for at estimere sådanne korrektionsfaktorer.

Udtagelse af poreluft med efterfølgende analyser og ligevægtsberegninger af porevandskoncentrationen kan, ud fra de her udførte forsøg, ikke anbefales. Selv under meget kontrollerede forhold i kolonneeksperimenterne var poreluftmålingerne helt utilfredsstillende.

Ved kolonneforsøgene i laboratoriet gav udtagning af porevand med stålsugeceller i alle tilfælde langt de bedste resultater. Metoden er desværre ret omkostningstung, specielt fordi metoden er tidskrævende, og det er vanskeligt at anvende sugeceller i dybder større end nogle ganske få meter. Men hvor det er vigtigt med et meget præcist resultat, hvor der skal udføres langtidsmonitering, eller hvor prøvetagningsudgifterne ikke er afgørende, kan metoden stærkt anbefales. Metoden har dog nogle tekniske begrænsninger, som skal overvejes nøje i forbindelse med eventuel anvendelse.

1 Baggrund og formål

Miljøstyrelsen udbød ved udbudsbekendtgørelse af 20. juli 2000 udførelsen af et teknologiudviklingsprojekt om bestemmelse af forureningskoncentrationen i mobilt porevand i den umættede zone. Projektet blev tildelt GEO, som havde dannet en projektgruppe sammen med Danmarks JordbrugsForskning i Foulum ved Viborg og Steins Laboratorium A/S. Per Møldrup, Aalborg Universitet har bistået med råd, vejledning og kvalitetssikring.

Projektet er gennemført i henhold til et projekttilbud af 2000-09-08 /1/, med ændringer som aftalt med styregruppen og Kim Dahlstrøm (styregruppens formand).

Baggrunden for projektet er Miljøstyrelsens vejledninger nr. 6 og 7, 1998: "Oprydning på forurenede lokaliteter" /2/, hvori der er angivet, hvordan der kan foretages risikovurdring af forurenede lokaliteter. En central og meget betydende faktor for resultatet af en risikovurdering af en jordforurening over for grundvandsressourcen er kildestyrkekoncentrationen, som generelt er vanskelig at bestemme. Oftest anvendes enten det forurenende stofs maksimale opløselighed eller den porevandskoncentration, som kan beregnes ud fra jordkoncentrationen ved hjælp af fugacitetsprincippet. Begge metoder vil i mange situationer føre til en fejlestimering af forureningspåvirkningen.

Tidligere har GEO og Danmarks JordbrugsForskning for Miljøstyrelsen udarbejdet Miljørapport nr. 540 "Prøvetagning af porevand i umættet zone – et litteraturstudie" /3/, med en sammenskrivning af tilgængelig viden om prøvetagning i umættet zone, herunder fordele og ulemper af teknisk og økonomisk karakter i forhold til typisk danske forhold. Det kunne konstateres, at der findes yderst få artikler om prøvetagning af stoffer, for hvilke der er fastlagt grundvandskriterier.

Målet med nærværende projekt er, under kontrollerede forhold som skal efterligne naturlige forhold, at beskrive og afprøve forskellige metoder til bestemmelse af forureningskoncentrationen i mobilt porevand. Resultaterne af afprøvningen skal beskrive usikkerhederne ved de enkelte metoder og anbefale en eller flere metoder til bestemmelse af forureningskoncentrationer i porevandet, således at denne porevandskoncentration kan benyttes i forbindelse med risikovurdering af en jordforurening over for en grundvandsressource.

Det var målet, at den anbefalede prøvetagningsmetode kan gøres operationel, således at den kan anvendes som en almindelig rådgivningsydelse i forbindelse med undersøgelse og risikovurdering af en benzin eller TCE forurenet grund. Projektgruppen er sammensat specielt med henblik på at gøre en prøvetagningsmetode praktisk anvendelig.

De forureningskomponenter, som Miljøstyrelsen har ønsket anvendt i projektet, er henholdsvis trichlorethylen (TCE) og blyfri benzin, som begge er hyppigt forekommende forureningsstoffer. I udbudsmaterialet blev det stillet som et krav, at projektet udføres på aflejringer beliggende umiddelbart under pløjelaget/rodzonen. Der skal anvendes moræneler, som er repræsentativ for øst-

danske forhold og smeltevandssand, som er repræsentativ for vestdanske forhold.

Miljøstyrelsen har opstillet følgende delmål for projektet:

- En beskrivelse af fysiske og kemiske forhold, som har indflydelse på koncentrationen af forurenende stoffer i den umættede zone og transport af porevand i den umættede zone.

- En beskrivelse af den praktiske prøveudtagning og bestemmelse af porevandets koncentration af forureningskomponenter.

- Produktion af data som muliggør sammenligning af de ved forskellige metoder bestemte koncentrationer af stofferne: TCE, benzen, toluen, ethylbenzen, xylener, C_5-C_{10} kulbrinter (benzin) og phenanthren.

- Anvisning af én eller flere af metoderne og udarbejdelse af en operationel manual for anvendelsen.

De metoder, som skal tages i anvendelse, er: Fugacitetsberegninger (med udgangspunkt i forureningskoncentrationer målt i henholdsvis jord og luft), udvaskningstest, sugeceller og lysimeter eller kolonne-forsøg.

2 Strategi og fremgangsmåde

Under projektet er fulgt nedenstående overordnede fremgangsmåde, som uddybes gennem de følgende afsnit.

Indledningsvis er der udarbejdet laboratorieudstyr, valgt jordtyper og hjemtaget jord til forsøgene.

Der er udført laboratorieforsøg med umættet stationær strømning af forurenet vand gennem sandkolonner (20 x 40 cm). Efterfølgende blev der udendørs gennemført lysimeterforsøg i fire lysimetre (70x 100 cm); to med moræneler og to med smeltevandssand. I lysimeterforsøgene blev forureningskomponenterne, som rene stoffer, injiceret i jorden i ca. 15 cm's dybde (phenanthren blev dog opløst i benzin). Lysimeterforsøgene er udført ved såvel lav som høj hydraulisk belastning.

Af forureningskomponenter er der anvendt trichlorethylen (TCE), blyfri benzin, MTBE og, som en mindre flygtig komponent, phenanthren. Der er udført forsøg med såvel sand som moræneler. En række metoder var i betragtning til udtagning/beregning af koncentrationer af porevandet:

- Udcentrifugering af porevand fra en jordkerne.
- Sugeceller (af henholdsvis PTFE/kvarts og stål).
- Opsamling af udløbsvand fra kolonner og lysimetre.
- Jordprøvetagning med analyse og beregning af porevandskoncentrationer ved hjælp af fugacitetsprincippet (regnearket JAGG /8/).
- Poreluftprøvetagning med analyse og beregning af porevandskoncentrationer ved hjælp af fugacitetsprincippet (regnearket JAGG /8/).
- Udvaskningstest, dvs. udvaskning af jordprøver i vand og efterfølgende beregning af porevandskoncentrationen ved fortyndingsberegninger og beregninger efter fugacitetsprincippet.

Udcentrifugering af porevand udgik som metode allerede under planlægningsfasen, og poreluftprøvetagning med efterfølgende fugacitetsberegning af porevandskoncentrationen udgik efter kolonneforsøgene i laboratoriet.

Resten af de nævnte metoder blev anvendt i de udendørs lysimeterforsøg. Ved disse forsøg var udløbs- og porevandskoncentrationer så lave, at datamængden blev meget lille. Modelsimuleringer viste, at der formentlig var sket et meget stort stoftab ved fordampning fra lysimetrene. Derfor udførtes supplerende lysimeterforsøg under høj hydraulisk belastning, med større udløbs- og porevandskoncentrationer.

Indledende arbejder

- Der er konstrueret cylindre til kolonne-eksperimenter og udarbejdet vandingssystemer og bundstykker, hvorfra der kan udtages vandprø-

ver. For at simulere realistiske umættede forhold, er bundstykkerne udformet således, at det har været muligt at påføre et svagt undertryk i bunden af kolonnerne.

- Der er konstrueret udstyr således, at der kunne udtages intaktblokke af moræneler til lysimeterforsøg (cylindre med diameter på 70 cm og højde på 100 cm).

- Der er udvalgt typelokaliteter for udtagelse af jord til forsøgene; sand fra en lokalitet i Voldby, beliggende vest for Århus, og moræneler, fra lokaliteten Røgen, beliggende nær Gjern, omtrent midt mellem Århus og Viborg.

I forbindelse med de afsluttende lysimeterforsøge ved høj hydraulisk belastning valgte vi, se afsnit 3.5, at skifte overjorden ud med marint sand fra Tylstrup, der ligger nord for Aalborg.

- Der blev benyttet specialkonstruerede centrifugeringskopper. De fleste vandanalyser kræver ret store vandmængder, benzinanalyser fx 1,0 l vand, se afsnit 3.3, og med henblik på at mindske stoftab var det derfor nødvendigt at skaffe store og holdbare centrifugeringskopper, således at vandet kunne udcentrifugeres i relativt få portioner.

Kolonneeksperimenter
Der er gennemført kolonneeksperimenter med umættet stationær strømning af forurenet vand under konstante temperaturforhold. Forsøgene, som blev udført af Dansk JordbrugsForskning i Foulum, bestod af 12 laboratorieeksperimenter (2 pilot-eksperimenter og 2 x 5 kolonne-eksperimenter med henholdsvis TCE og benzin/phenanthren) med forskellige prøvetagningsmetoder:

- Opsamling af vand i sugeceller.
- Jordprøvetagning med analyse og tilhørende beregning af porevandskoncentrationen ved hjælp af fugacitetsprincippet.
- Udvaskningstest, dvs. udvaskning af jordprøver i vand, med efterfølgende analyse af vandet og tilhørende omregning til porevandskoncentration ved såvel simpel opblandingsberegning som ved anvendelse af fugacitetsprincippet.
- Opsamling af poreluft på kulrør med tilhørende analyse og omregning til porevandskoncentrationer ved hjælp af fugacitetsprincippet.

Kolonneeksperimenterne er udført på intaktprøver udtaget i Voldby-sand. Undervejs i kolonneeksperimenterne viste det sig, at sugecellerne adsorberede i hvert fald tunge kulbrinter, hvorfor de først anvendte sugeceller af materialet PTFE (fabrikatet Prenart) blev udskiftet med stålsugeceller (af fabrikatet Soil Measurements Systems, Tucson, USA). Stålsugecellerne blev anvendt i forbindelse med de sidste 4 kolonneforsøg (2 forsøg med TCE og 2 med benzin/phenanthren).

Analyser blev udført ved gaschromatografi (GC-FID, GC-MS eller GC-ECD).

Lysimeterforsøg:

- To intakte morænelersblokke blev udtaget og opstillet udendørs som lysimetre på Danmarks JordbrugsForsknings semi-field anlæg i Foulum ved Viborg. Her blev der også opstillet to lysimetre, som var pakket med Voldby-sand.

- Lysimeterforsøg blev gennemført under lav hydraulisk belastning; en nettoflux på 3mm/døgn – udvandet manuelt. Den aktuelle fordampning på lokaliteten bliver målt dagligt af Dansk JordbrugsForskning. Med automatiske rulletage blev naturlig nedbør afskåret fra lysimetrene.

- Ud fra resultaterne af kolonne-eksperimenterne blev det bestemt, at der i lysimetrene skulle udtages porevandsprøver med sugeceller, såvel PTFE- som stål-sugeceller, og at der, i det omfang det ville være muligt, skulle udtages jordprøver til udvaskningstest og til almindelige jordanalyser. Analyser blev udført ved gaschromatografi (GC-FID, GC-MS eller GC-ECD).

- I lysimeterforsøgene med lav hydraulisk belastning var udløbs- og porevandskoncentrationerne så lave, at datamængden blev meget lille. Der er derfor gennemført supplerende lysimeterforsøg under høj hydraulisk belastning.

  Inden disse forsøg blev overjorden i lysimetrene udskiftet med en anden sandtype (Tylstrup sand) som har en bedre vandtilbageholdelsesevne, hvorved stoftab ved fordampning fra lysimetrene kan mindskes.

  Der blev anvendt samme forureningskomponenter som sidst, dog i større koncentrationer, og denne gang blev der endvidere tilsat MTBE til lysimetrene. Analyserne blev udført ved Purge & Trap-metoden (dog GC-MS for phenenthren), som har lavere detektionsgrænser end de tidligere anvendte standard-analysemetoder.

3 Projektindhold og arbejdsmetoder

3.1 Forsøgsbetingelser

I det følgende beskrives de forsøgsbetingelser, så som forureningskomponenter og koncentrationer, jordtyper og nedbørsforhold/kunstvandingsbetingelser, der har været gældende under projektet.

3.1.1 Forureningskomponenter

De forureningskomponenter, som Miljøstyrelsen oprindeligt ønskede anvendt, er henholdsvis trichlorethylen (TCE) og blyfri benzin. Miljøstyrelsen har foreslået, at der for TCE's vedkommende blev arbejdet med forurening (tilført i toppen af lysimetret) i koncentrationsniveauet omkring 10 mg/kg TS og for benzins vedkommende i koncentrationsniveauet omkring 50 mg/kg TS.

For at forbedre muligheden for at få målbare koncentrationer i porevæsken blev det besluttet at arbejde med betydeligt højere forureningskoncentrationer. Aktuelle koncentrationer for de enkelte forsøg er beskrevet i afsnit 3.5.2.

I Miljøstyrelsens udbudsmateriale foreslog man, at porevæskens forureningsgrad i de benzinforurenede kolonner/lysimetre blev belyst ved at analysere indhold af bl.a. naphthalen. Da blyfri benzin kun indeholder 0,04 vægtprocent naphthalen /4/ forudså vi, at det, med de analysemetoder der skulle anvendes, ville være umuligt at måle naphthalenindhold i porevæskeprøverne. Det blev derfor besluttet, at der skulle arbejdes med en blanding af benzin og naphthalen, hvilket senere blev ændret til en blanding af benzin og phenanthren.

3.1.2 Jordtyper

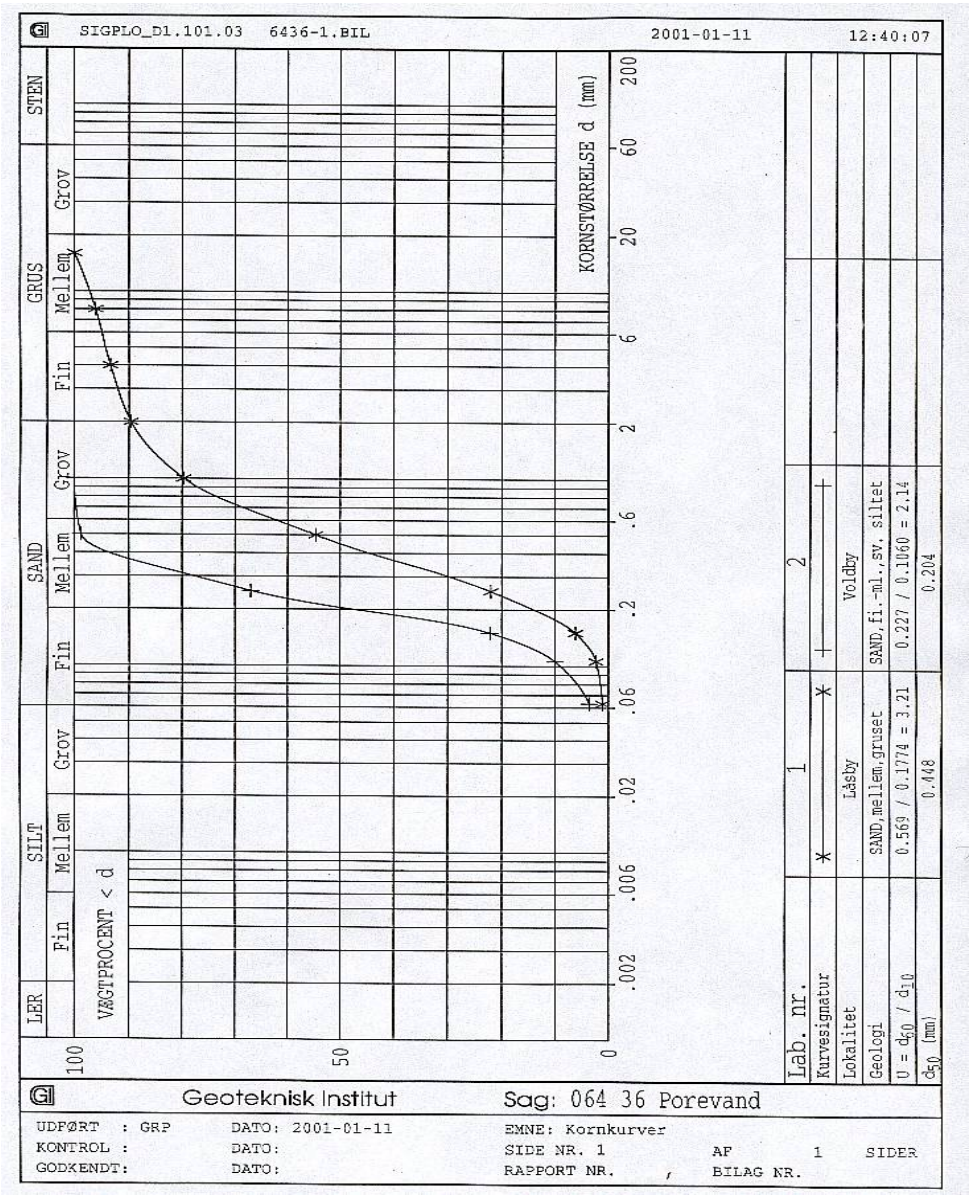
Typelokaliteter er udvalgt efter samråd med Viborg og Århus Amter. Den oprindelige sandlokalitet efter besigtigelse af flere sandgrave.

Sandlokalitet
Som sand-lokalitet valgtes en nedlagt grusgrav i Voldby, beliggende vest for Århus. Smeltevandssandet her er meget homogent lejret og har kun meget ringe lagdeling. En kornstørrelseskurve findes som figur1; kurven er meget stejl, dvs. at der er tale om en temmelig enskornet, mellem-finkornet sand.

Sandprøver er dels udtaget i 30 intakt-rør (højde 40 cm, diameter 20 cm) til kolonneforsøgene, dels der udtaget 1-2 m^3 sand til efterfølgence pakning i lysimetrene. Frigravning af en "ren" sandflade inden udtagning af intakt-rørene er vist på figur 2.

Under projektforløbet besluttedes, at de planlagte lysimeterforsøg skulle suppleres med lysimeterforsøg under høj hydraulisk belastning, og med et toplag af en sandtype som var bedre til at holde på porevandet, hvorved fordampningstabet af stof ville blive mindre. En sådan sandtype er marint sand fra Yoldiafladen i Vendsyssel, som blev hentet på Dansk JordbrugsForsknings

forsøgsgård i Tylstrup, beliggende nord for Aalborg. Jordfysiske parametre for denne sandtype kendes fra forsøg og målinger gennem en årrække.



Figur 1 Kornstørrelseskurve for Voldby-sand.

Morænelers-lokalitet

Intakte lerkerner til lysimetrene er udtaget fra en mark i Røgen, som ligger nær Gjern, omtrent midt mellem Århus og Viborg. Dansk JordbrugsForskning benytter dette område som forsøgsmark, og har tidligere modelleret såvel strømningsforhold som nedbør på området.

Jordfysiske parametre

De målte/beregnede jordfysiske parametre, som indgår i de videre beregninger, fremgår af tabel 1. For Tylstrup sand er volumenvægten og den vandmættede hydrauliske ledningsevne målt direkte (The Danish Pesticide Leaching Programme, 2001 /10/).

Tabel 1 Jordfysiske parametre for anvendte jordtyper.

		Voldby sand	Tylstrup sand	Røgen ler
Sand [g/g]			0.81	0.65
Silt [g/g]			0.15	0.17
Ler [g/g]			0.04	0.15
foc [g/g] (indhold af organisk kulstof)		0.001	0,003	0.002[e]
Ks (hydraulisk ledningsevne) [mm/dag] [m/s]		5902 $6{,}8 \cdot 10^{-5}$	1740 $2{,}0 \cdot 10^{-5}$	3.02[b] (matrix) $3{,}5 \cdot 10^{-8}$
Retentionskurve: van Genuchten-parametre	θ_s	0.400	0.424	0.328
	α	$3.13 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$6.88 \cdot 10^{-3}$
	n	2.72	2.399	1.194
Volumenvægt (tør) [g/cm³]		1.59	1.40	1.70[c]
Porøsitet [cm³/cm³]		0.40	0.47	0.36[d] ± 0.01

θ_s er det mætnings-vandindholdet (cm³/ cm³), α og n (dimensionsløse) er "fitterparametre" i van Genuchtens model for vandretention.
b/ nærmættet hydraulisk ledningsevne beregnet fra one-step outflow eksperimenter.
c/ beregnet fra målte porøsiteter og en kornrumvægt på 2.65 g/cm³.
d/ gennemsnitsværdi fra 40-100 cm dybde, fra i alt 24 ringe (100 cm³).
e/ beregnet som gennemsnit ud fra glødetabene i dybderne 40-100 cm.

Figur 2 Udgravning af "ren" sandflade i grusgrav i Voldby.

Vandretentionsdata er målt på intaktprøver udtaget i 100 cm³ stålringe. Fra Voldby er der i alt udtaget 10 ringe til retentionsanalyse, mens der blev udtaget i alt 24 ringe fra 40-100 cm dybde ved Røgen-lokaliteten. Efterfølgende er Van Genuchten retentionsparametre beregnet vha. programmet RETC /5/. Van Genuchtens retentionskurve fremgår af følgende ligning /13/:

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left[1 + |\alpha h|^n\right]^m}$$

hvor:

$\theta(h)$ = volumetrisk vandindhold,
θ_s = vandindhold ved mætning,
θ_r = vandinhold ved maximal afdræning,
h = afdræningspotentialet,
α, n, m er konstanter.

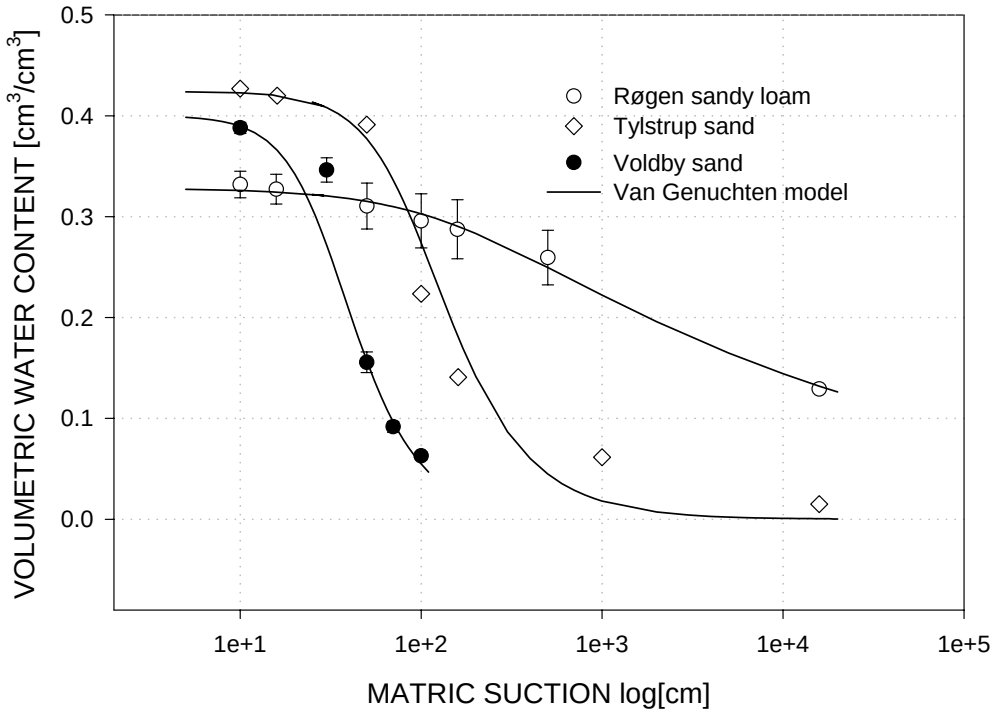
Kurven er fittet med følgende restriktioner:

$\theta_r = 0$ og
$m = 1\text{-}1/n$.

Figur 3 Isotopsondemåling af massefylden på typelokaliteten i Voldby.

For Voldby sand, er den vandmættede hydrauliske ledningsevne og volumenvægt (tørvægt) målt direkte på en stor intaktprøve (20 cm diameter × 40 cm højde). Målingerne er udført på laboratoriet hos Dansk JordbrugsForskning i Foulum. Denne fremgangsmåde blev valgt, fordi volumenvægten bestemt ud fra de 10 udtagne 100 cm³ ringe og volumenvægten bestemt ved isotopsondemålinger ikke stemte helt overens (udførelsen af isotopsondemålinger er vist på figur 3.) Den volumenvægt, som blev bestemt ud fra den store intaktprøve, stemmer overens med den volumenvægt, som kan beregnes ud fra den porøsitet der bestemmes ud fra retentionskurven (se figur 4) og en kornrumvægt på 2,65 g/cm³; en volumenvægt som ligger omtrent midt mellem de volumenvægte, der blev bestemt ud fra henholdsvis 100 cm³ ringene og isotopsondemålingerne.

For Røgen lerjord, er volumenvægten estimeret ud fra 100 cm^3 ringe, mens den nærmættede hydrauliske ledningsevne blev estimeret indirekte fra one-step outflow eksperimenter /6/. For Tylstrup sand er volumenvægten og den mættede hydrauliske ledningsevne målt direkte direkte (The Danish Pesticide Leaching Programme, 2001 /10/).



Figur 4 Retentionsdata for Voldby sand, Tylstrup sand og Røgen lerjord.

Det fremgår af retentionskurverne i figur 4, at Røgen retentionsdata er godt beskrevet med Van Genuchtens model. Variationen mellem de forskellige replikater er forholdvis stor, hvilket afspejler jordens heterogenitet. For Voldby sand er variationen i værdierne for de enkelte prøver meget ringe (homogen jord), men modellen underestimerer vandindholdet i området med lavt afdræningspotentiale. Det er et kendt fænomen for sandjord, at den relativt stejle retentionskurve i det lave område ikke kan beskrives præcist med van Genuchtens model (Ole H. Jacobsen, 2000).

Det ses tydeligt, at Tylstrup sand har stor evne til at tilbageholde vandet indtil et afdræningspotentiale på ca. 100 cm. Det ses endvidere, at Tylstrup sand har meget større vandtilbageholdelseskapacitet end Voldby sand; retentionskurven for Tylstrup sand ligger overalt under retentionskurven for Voldby sand.

3.1.3 Nedbør og vandindhold

Lav hydraulisk belastning

I lysimeterforsøgene var det oprindeligt tanken at bestemme koncentrationerne i porevandet, ud fra de forskellige prøvetagningsmetoder, ved tilfældige nedbørsvariationer svarende til naturlige forhold.

Det blev imidlertid besluttet i stedet at bestemme koncentrationsvariationerne i porevandet ud fra mere kontrollerede nedbørshændelser. Med henblik på at sikre, at stoffronten var nået gennem lysimetret, blev følgende fremgangsmåde valgt:

- Lysimeterforsøgene gennemførtes med en nedbørsmængde som svarer til gennemsnitlig naturlig nedbør, indtil stoffronten kan konstateres i bund af lysimetrene. Herefter blev der taget porevandsprøver til analyse fra sugecellerne.

  Aktuelt er det søgt at opnå en nettonedbør på 3 mm/dag, idet der er korrigeret for aktuel fordampning; se nærmere i afsnit 3.5.3.

- Vandindhold i lysimetrene er målt med TDR-sensorer.

Høj hydraulisk belastning
Det blev besluttet at supplere med lysimeterforsøg med høj hydraulisk belastning og med et toplag med en bedre vandtilbageholdelseskapacitet, hvilket ville mindske stoftabet ved fordampning.

Efter ompakning af toplaget blev lysimetrene fugtet op ved vanding i flere dage (50 mm pr. dag henholdsvis 6, 5 og 4 dage inden forureningstidspunktet). Straks efter injicering af forureningskomponenter til lysimetrene blev der udvandet 50 mm vand og 24 timer senere igen 50 mm.

Herefter gennemførtes målekampagnen. Ved demonteringen af lysimetrene, straks efter sidste prøvetagning af udløbsvandet, blev der udtaget jordprøver til kemisk analyse og til udvaskningstest.

3.2 Prøvetagningsmetoder og beregning af porevandskoncentrationer

I forbindelse med projektet har følgende metoder til prøvetagning og beregning af porevandskoncentrationen været anvendt/overvejet:

- Udcentrifugering af porevand fra en jordkerne.
- Sugeceller (af henholdsvis PTFE/kvarts og stål).
- Opsamling af udløbsvæske (effluent).
- Jordprøvetagning med beregning af porevandskoncentrationer ved hjælp af fugacitetsprincippet (regnearket JAGG /8/).
- Poreluftprøvetagning med beregning af porevandskoncentrationer ved hjælp af fugacitetsprincippet (regnearket JAGG /8/).
- Udvaskningstest, dvs. udvaskning af jordprøver i vand (med tilhørende fortyndingsberegninger og beregninger efter fugacitetsprincippet).

3.2.1 Udcentrifugering af porevand

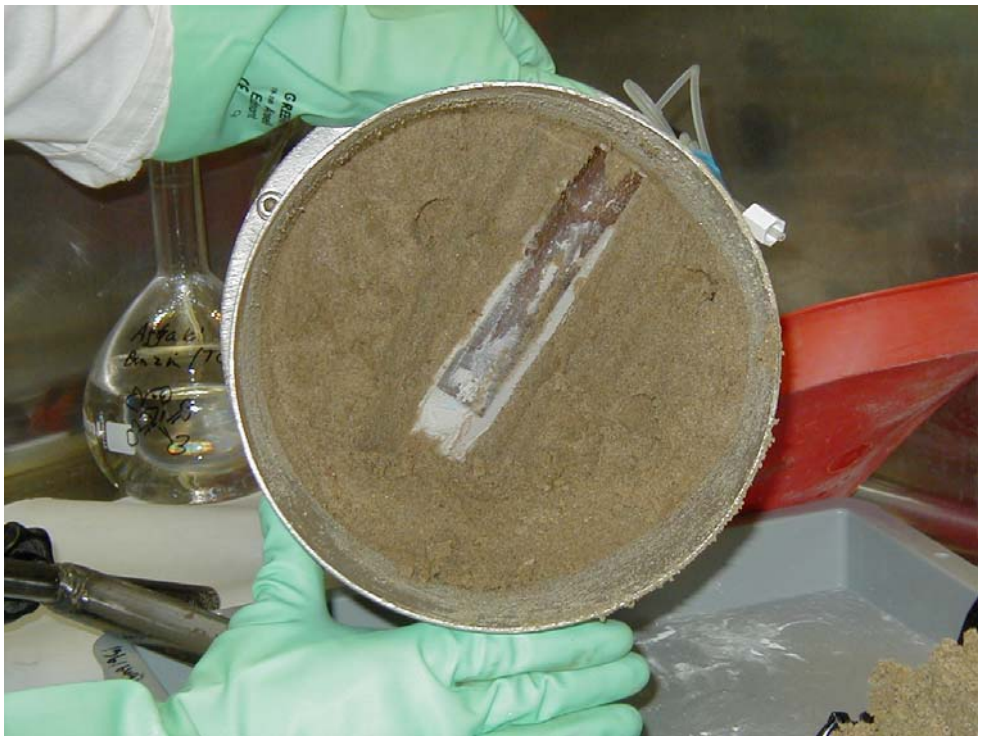
I litteraturen findes beskrivelser af udcentrifugering af porevand, men beskrivelserne omhandler alene porevand, som indeholder næringsstoffer eller metaller, der kan analyseres på meget små vandmængder.

De kommercielt tilgængelige centrifuger/centrifugeindsatser er størrelsesmæssigt langt fra det, som er nødvendigt for at give vandmængder, der sikrer tilfredsstillende detektionsgrænser med de af Miljøstyrelsen anbefalede analysemetoder. Det lykkedes ikke at få konstrueret større solide centrifugeringsbeholdere, hvorfor vand fra adskillige udcentrifugeringer skulle have været poolet for at opnå en tilstrækkelig vandmængde til de ønskede analyser. Det blev derfor valgt at lade centrifugeringsmetoden udgå.

3.2.2 Sugeceller

Sugeceller er den mest anvendte metode til bestemmelse af forureningskoncentrationer i porevand, specielt i forbindelse med prøvetagning af næringsstoffer og metaller. Ved prøvetagning med sugeceller opsamles porevandet, ved hjælp af et pålagt undertryk, i en porøs beholder placeret i jorden.

I vores forsøg har sugecellerne, under opsamling af porevand, været pålagt et konstant undertryk. Kapillær kontakt mellem sugecellerne og den omgivende jord er sikret ved pakning med en kvartsvælling (kvartsmel oprørt i vand) omkring sugecellerne. Figur 5 er et billede af en gennemskåret kolonne. Omkring det område, hvor sugecellen har siddet, ses en hvid aftegning af kvartsmelet, som er i fuldstændig kontakt med Voldby-sandet.



Figur 5 Gennemskåret kolonne med aftegning af sugecelle og kvartsmel omkring denne.

Under pilot-forsøgene, og i de 6 første kolonne-forsøg (3 med benzin/phenanthren og 3 med TCE) benyttede vi PTFE-sugeceller af fabrikatet Prenart. Under disse prøvetaginger konstaterede vi, at koncentrationerne i sugecellerne var mindre end eluatkoncentrationerne (udløbet fra lysimetrene). I forbindelse med første styregruppemøde fik vi endvidere kendskab til andre undersøgelser, hvor der skulle være konstateret sorption til netop disse PTFE-sugeceller. På denne baggrund besluttede vi at gennemføre et simpelt enkeltforsøg, hvor vi bestemte sorptionens størrelse i en af de aktuelt benyttede PTFE-sugeceller

ved hjælp af C_{14}-mærket phenanthren. Forsøget viste, at 98% af phenanthrenen blev sorberet til sugecellen.

Herefer blev der fremskaffet stål-sugeceller (fra Soil Measurements Systems, Tucson, USA) til de sidste kolonne- og lysimeter-forsøg.

Figur 6 viser bunden af en kolonne efter demontering. Et lag af kvartsmel i bunden af kolonnen (det hvide materiale) har sikret den hydrauliske kontakt, således at der kunne opretholdes et svagt undertryk.

Figur 6 Bund af kolonne efter demontering, med lag af kvartsmel til sikring af hydraulisk kontakt.

3.2.3 Opsamling af udløbsvæske (eluat)

Fra kolonner og lysimetre er der løbende opsamlet og analyseret udløbsvæske (eluat). Ved prøvetagningerne er udløbet fra lysimetrene blevet lukket, indtil der i udløbstragtene har været vand nok til prøvetagning, hvilket har varet op til to døgn.

Stoftab ved fordampning er søgt mindsket ved afpropning af lysimeter-udløbene, hurtig opsamling af udløbsvand (eluat) direkte i analyseflaskerne, omhyggelighed med at undgå luftfase i flaskerne og hurtig transport (på køl) til laboratoriet.

3.2.4 Omregning af jord- og poreluftkoncentrationer

Ud fra kendskab til jordparametrene og forureningskomponenternes fysiske egenskaber kan man ved fugacitetsprincippet beregne forureningskoncentrationen i en fase (fx vandfasen) ud fra kendskab til koncentrationen i en anden fase, dvs. jord- eller luftfasen.

I forbindelse med dette projekt har vi anvendt fugacitetsprincippet på målte jord- og luftkoncentrationer, hvorved vi har beregnet forurenings-

koncentrationen i porevandet. Omregningerne er udført ved hjælp af Miljøstyrelsens regneark JAGG, version 1.5 /8/.

De anvendte jordprøver er udtaget i 100 ml Duran Red-cap glas. Forureningskomponenter i poreluften er opsamlet på kulrør, ved at poreluften er suget gennem kulrøret ved meget lavt flow, omtrent 10 ml pr. minut. Udtagning, håndtering og opbevaring af prøverne er sket i overensstemmelse med forskrifterne i Miljøstyrelsens vejledninger /2, 7/.

3.2.5 Udvaskningstest (batch-desorption)

Ved afslutning af målekampagnerne er der umiddelbart efter sidste prøvetagning af udløbsvand og i sugeceller udtaget jordprøver i forbindelse med demontering af kolonner og lysimetre.

Ved udvaskningstest (batch desoorption) dvs. udvaskning af en jordprøve i vand, sønderdeles jordprøven, enten bevidst eller på grund af behandlingen, hvorved hele jordens matrice blotlægges for ekstraktionsmidlet. Herved medtages hele porevæsken uden hensyn til mobilitet. Desuden kan der fra den sønderdelte matrice frigøres adsorberende stoffer, således at ekstraktionen frigiver en større mængde stof, end der findes i den mobile del af porevandet. Projektgruppen har derfor haft en forventning om, at metoden for lerprøver ofte giver for høje forureningskoncentrationer; koncentrationer, som næsten svarer til dem, der kan beregnes ud fra jordanalyser ved hjælp af fugacitetsprincippet.

I forbindelse med de anvendte udvaskningstest på udtagne jordprøver har vi i dette projekt støttet os til erfaringer fra tidligere projekter fra Miljøstyrelsen: "Miljøprojekt 415. Grundlag for nyttiggørelse af forurenet jord og restprodukter. Miljøstyrelsen, 1998" /11/ samt "Metode til testning af udvaskning af organiske stoffer fra jord og restprodukter. Miljøstyrelsen, 2000" /12/.

Udtagelse af jordprøver og overførsel til prøveflasker
Da udvaskningstesten er udført på flygtige stoffer, har det været væsentligt for os, at jordprøvetagning og –håndtering er sket så hurtigt som muligt.

Aktuelt er jordprøver til udvaskningstest (batch desorption), to prøver á ca. 500 g, udtaget med rørprøvetager eller metalske, alt efter hvad der i det aktuelle tilfælde har kunnet gøres hurtigst, og overført direkte til hver sin l L Duran Red-cap flaske, som i forvejen, for at mindske fordampningen, var fyldt med ca. 500 ml (flasken var forvejet såvel med som uden vand) 3mM $CaCl_2$. Flasken blev vejet igen efter at jordprøven var tilsat, opfyldt med 3mM $CaCl_2$ og vejet nok engang. Vi tilstræbte at fylde flaskerne helt op, men hvor det ikke har været tilfældet, blev luftvoluminet målt (udvendigt på flasken – uden at åbne dem). Herefter blev flasken placeret på rystebord i 4 timer.

Udfældning af kolloider
Oprindeligt var det meningen, at kolloider i udvaskningsflaskerne (1L Duran Red-cap flasker) skulle udfældes ved centrifugering af prøverne. Til dette formål fik vi specialkonstrueret nogle 480 ml centrifugeindsatser i glas, idet eksisterende centrifugeindsatser på markedet ikke kan rumme det volumen, som er nødvendigt for at opnå de ønskede detektionsgrænser ved specielt GC/FID-analysen af benzin. De specialkonstruerede glaskolber gik imidlertid itu under centrifugeringen, alternativt skulle der derfor centrifugeres meget

mindre prøver, hvilket vurderes at give alt for stort stoftab pga. pooling af for mange delprøver.

I stedet valgte vi at udfælde/flokkulere kolloiderne (dvs. samle dem som bundfald). For hurtigt at flokkulere kolloiderne blev der tilført 14.8 gram $CaCl_2.2H_2O$ (øget ionstyrke udfælder kolloiderne) og prøverne blev blandet grundigt, hvorefter flaskerne blev sat i køleskab i mindst 16 timer. Herefter er supernatanten ved hævertprincippet (teflon slange) overført til en 1L Red-cap prøveflaske, som er sendt til almindelig analyse. Det er vigtigt, at bundfald ikke suges med over i prøveflasken, og at prøveflasken bliver fyldt helt op, således at der ikke er nogen luftfase i prøveflasken.

Omregning fra supernatant- til porevandskoncentrationer
Laboratoriet kvantificerer alene indholdet af forureningskomponenter i supernatanten. Det er derfor nødvendigt at omregne disse koncentrationer til porevandskoncentrationer i den udtagne jordprøve ved hjælp af fugacitetsprincippet.

Først benyttes fugacitetsprincippet til at beregne den samlede masse af forureningen i prøveflaskerne (udvaskningsflaskerne) med jord, vand og eventuelt enkelte luftbobler. Der skal tages hensyn til, at forureningskomponenterne findes i såvel vand- som luftfase samt sidder bundet på jordpartiklerne.

Hele forureningen stammer jo fra de(n) udtagne jordprøve(r). Så når den samlede masse af forureningen er beregnet, kan man ved fugacitetsprincippet beregne fordelingen i den udtagne jordprøve på henholdsvis luft-, vand- og jordfasen. Hermed findes porevandskoncentrationen i jorden.

Forslag til ændringer/overvejelser
Udvaskningsflaskerne blev straks efter prøvetagningen sat på rystebord i 4 timer. Vi har ikke prøvet at variere tiderne, hvor prøverne stod på rystebordet. For mindre flygtige stoffer kan det formentlig være en fordel at prøverne udrystes i længere tid.

I vores forsøg udtog vi to jordprøver á ca. 500 g, som så hurtigt som muligt blev overført direkte til hver sin 1L Duran Red-cap flaske. Hvor analyserne skulle udføres ved GC-FID-metoden, som kræver 1L væske, var to flasker påkrævede, idet vi ellers ikke havde tilstrækkeligt med væske. Hvis der skal benyttes GC-FID analyser bør det imidlertid, i det konkrete tilfælde, vurderes, om det er bedre i stedet at benytte én 2 eller 5 liters flaske, og så udtage én enkelt, tilsvarende større jordprøve. I overvejelserne skal man huske på, at omrystningen kan blive problematisk med større prøveflasker. Alternativt bør det overvejes at skifte til en analysemetode med bedre detektionsgrænser, og som derfor kræver mindre vand.

3.3 Analysemetoder

Projektets udgangspunkt var, at de kemiske analyser skulle udføres som standardanalyser, således at de kan udføres som en almindelig rådgivningsydelse.

Analyserne er udført på Steins Laboratorium A/S i Brørup, efter følgende metoder:

Vandanalyser

- GC/FID screening af pentanekstrakt inklusive kvantificering af kulbrintefraktionerne, C_5 - C_{10} (detektionsgrænse 5 µg/l) og C_5 - C_{35} (detektionsgrænse 10 µg/l) og kvantificering af BTEXN ved GC/MS (detektionsgrænse 0,05 µg/l).

- GC/ECD screening af pentaneekstrakt inklusiv kvantificering af trichlorethylen (detektionsgrænse 0,05 µg/l).

Ovennævnte detektionsgrænser er angivet under forudsætning af, at prøvemængden udgør 1,0 liter.

Da der var problemer forbundet med at skaffe en tilstrækkelig vandmængde (1L) til GC/FID og GC/MS-analyserne for benzin og phenanthren, valgte vi, efter diskussion med Steins Laboratorium, at benytte Purge & Trap-analyser i forbindelse med de sidste eksperimenter. Disse analyser kræver meget mindre vand (kun ca. 40 ml) og har bedre detektionsgrænse end standard-metoderne. Steins laboratorium udfører normalt ikke Purge & Trap-analyser på BTEX'erne, men har været villige til at omstille deres laboratorieudstyr til denne metode.

I Purge & Trap-analyser er princippet at en lille mængde prøve overføres til et boblekammer under tryk. Prøvens flygtige organiske stoffer blæses af med helium og opfanges. Stofferne frigøres derefter ved opvarmning og fikseres efterfølgende ved afkøling. De frigjorte og opfangede stoffer analyseres med gaskromatografi (GC/MS).

Purge & Trap-metoden er benyttet til analyse for indhold af benzen, toluen, ethylbenzen, trichlorethen (dektektionsgrænse normalt 0,02 ug/l) samt MTBE (detektionsgrænse 0,1 ug/l).

Jordprøver

- GC/FID screening af pentanekstrakt inklusiv kvantificering af kulbrintefraktionerne, C_5 - C_{10} (detektionsgrænse 2,5 mg/kg TS) og C_5 - C_{35} (detektionsgrænse 17,5 mg/kg TS) og kvantificering af BTEX ved GC/MS (detektionsgrænse 0,1 mg/kg TS).

- GC/ECD screening af pentaneekstrakt inklusiv kvantificering af trichlorethylen (detektionsgrænse 0,01 mg/kg TS).

Alle detektionsgrænser er angivet under forudsætning af, at prøvemængden udgør mindst 40 g TS.

Poreluft, opsamling på kulrør

- GC/FID screening af carbonsulfidekstrakt inklusiv kvantificering af kulbrintefraktionerne, C_5 - C_{10} (detektionsgrænse 5 µg/rør) og C_5 - C_{35} (detektionsgrænse 10 µg/rør) og kvantificering af BTEX ved GC/MS (detektionsgrænse 0,1 µg/rør).

- GC/ECD screening af carbonsulfidekstrakt inklusiv kvantificering af trichlorethylen (detektionsgrænse 0,01 µg/rør).

Med henblik på især fugacitesberegninger er der udført bestemmelse af de valgte jordtypers porøsitet, organiske indhold (f_{oc}), vandindhold og jordens volumenvægt. Inden lysimeterforsøgenes igangsættelse er der endvidere konstrueret retentionskurver for de benyttede aflejringer. Samtlige jordfysiske analyser er udføret hos Danmarks JordbrugsForskning, Foulum.

3.4 Kolonne-eksperimenter

Formålet med kolonne-eksperimenterne har været at identificere praktiske problemer med prøveudtagningsteknikker, som hænger sammen med fx fordampning ved udtagning, sorption til prøvetagningsudstyr og forstyrrelse af strømningsbaner ved sugeceller. I denne fase er der ikke medtaget jordtyper, som kan give problemer med makroporestrømning, eksperimenterne er alene gennemført med sandjord.

Kolonne-eksperimenterne er udført med uforstyrrede intaktprøver, under umættet strømning med en konstant flux. Prøvetagningsmetoder er sammenlignet, efter at der har indstillet sig en dynamisk ligevægt i kolonnerne (steady state). Denne kunstige randbetingelse er nødvendig, fordi tidsvariation og rumlige variationer ellers ville hindre direkte sammenligning af de forskellige metoder.

Kolonne-eksperimenterne er udført under følgende betingelser:

- Intakte jordprøver i stålcylindre: diameter 20 cm, højde 40 cm.
- Vandingsanlæg, som giver konstant vand og stofflux (en given koncentration af henholdsvis benzin/phenanthren og TCE i vandig opløsning), konstrueret således at stoftabet ved fordampning fra kolonnen er minimalt.
- Sug i bunden, for at sikre umættede forhold (vandpotentialet i bunden af kolonnerne blev, med svagt undertryk, reguleret til ca. –10 cm).
- Opsamling af stoffer sker i et lukket system for at minimere tab ved fordampning.
- Det kunstige regnvand består af $CaCl_2$ opblandet i destilleret vand; 0.003 M $CaCl_2$.
- Kolonnerne blev vandet med 10 mm/time.

Bundstykkerne i kolonnerne blev først etableret med en teflonmembran. Vi havde imidlertid store problemer med at bundmembranen revnede, hvorefter vi ikke kunne holde det svage undertryk, med den følgevirkning, at der opstod mættede forhold i bunden af kolonnerne. Vi gik derfor over til at benytte kvartsmel i bunden af kolonnerne, hvorved det svage undertryk kunne fastholdes. Pakningen med kvartsmel kan ses på figur 6.

En skematisk oversigt (principskitse) af forsøgsopstillingen er vist på figur 9. Fotografier af opstillingen findes som figur 7 og figur 8. Kolonneeksperimenterne blev opstillet i stinkskab, fordi der blev arbejdet med meget flygtige forureningskomponenter. Der blev opbygget to ens prøveopstillinger.

Figur 7 Kolonneeksperimenterne i stinkskab grundet de meget flygtige stoffer.

Figur 8 Udtagning af poreluftprøve fra en kolonne.

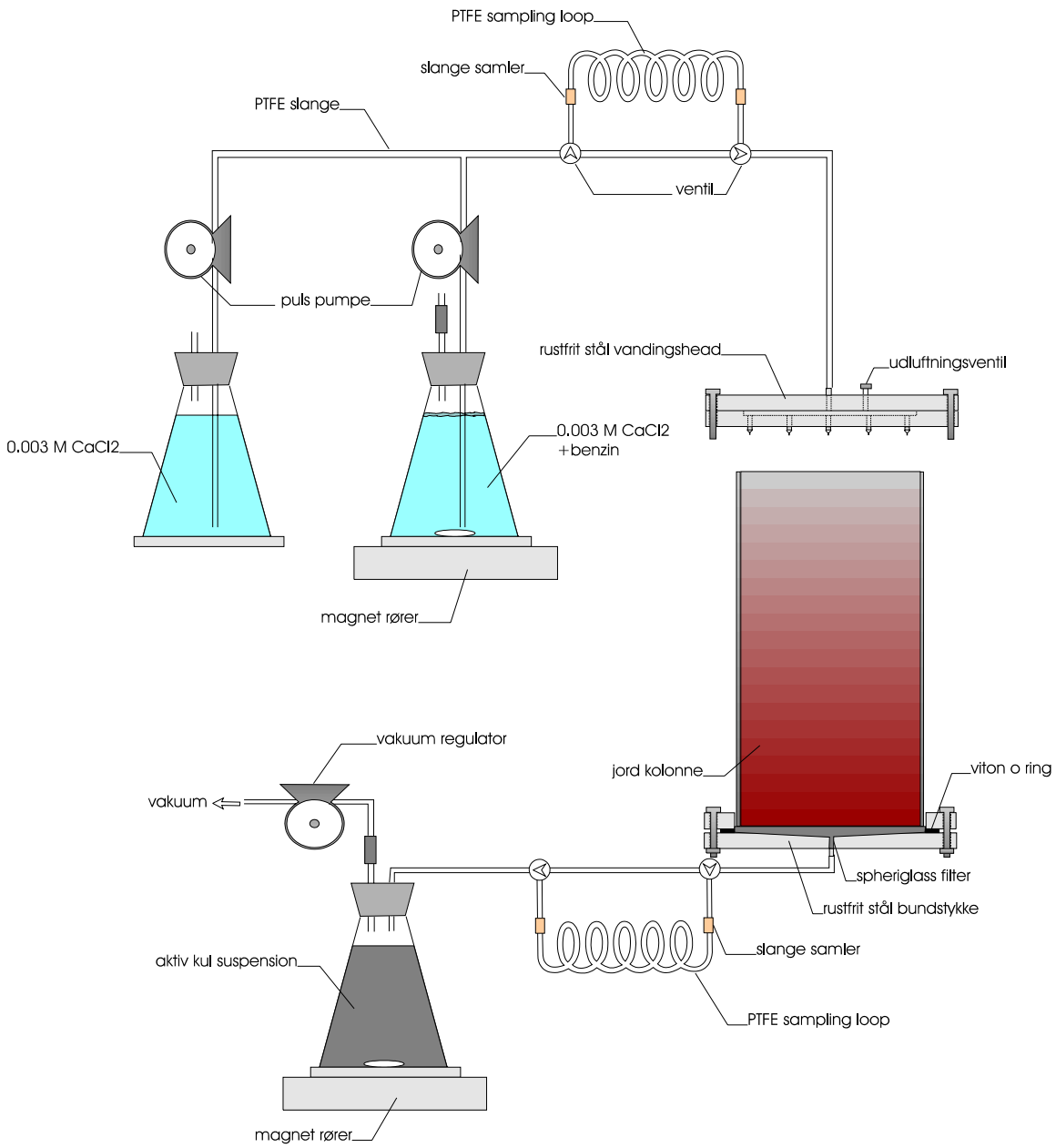
Unødigt stoftab i forsøgsopstillingen er søgt undgået, blandt andet ved at apparaturet er udført specielt til formålet. Med henblik på at minimere fordampningen er porevandet blevet opsamlet i 135 ml lukkede samplingoops af PTFE-slange, og der er anvendt pumper, som ikke absorberer forurenings-komponenterne. Der er endvidere konstrueret specielle ståltopstykker, således at der kunne opnås en jævn fordeling af nedbør over kolonnen.

Gennem alle kolonneeksperimenter blev indløbskoncentration holdt konstant, ved hjælp af blanding fra to beholdere, én med rent vand (3 mM$CaCl_2$), og én

med en vandmættet koncentration af henholdvis TCE eller benzin/phenanthren (at koncentrationerne var mættede blev sikret ved overmætning, dvs. at der i beholderne var fri fase af forureningskomponterne; pumpeindtagene var naturligvis anbragt uden for den fri fase). Koncentrationen blev reguleret ved at justere pumpehastighederne fra hver af beholderne. For TCE justerede vi pumperne med henblik på at opnå en input-koncentration på ca. 5% af den maksimale opløselighed på 1200 mg/l; dvs. en inputkoncentration på ca. 60 mg/l. For benzin søgte vi at opnå en koncentration på ca. 110 mg/l, nemlig halvdelen af den maksimale opløselighed /4/. Vi tilstræbte at få inputkoncentrationer, som var høje nok til, at vi til analyserne kunne nøjes med 100 ml porevand, men samtidig skulle koncentrationerne være lave nok til at undgå fri fase flow i jordsøjlerne. Koncentrationerne skulle endvidere helst være realistiske, dvs. ligge nær koncentrationer, som kan findes i forbindelse med forureningsundersøgelser.

3.4.1 Pilot-eksperimenter (kolonneforsøg)

Der er udført pilot-eksperimenter på to kolonner med Voldby sand, henholdvis én kolonne med TCE og én med benzin/phenanthren. Formålet med piloteksperimenterne var at undersøge, hvor lang tid der går, inden der i kolonnerne indstiller sig en ligevægt mellem indløbs- og udløbskoncentrationerne.



Figur 9 Skematisk oversigt over eksperimentelt kolonnesystem.

Der blev fra hver kolonne udtaget 3 prøver af indløbs-væsken, og 6 af udløbsvæsken (effluent). Begge blev udtaget vha. 135 ml teflon sampling-loops, se figur 9. Udtagning af inputvæske skete ca. 2 timer før, og henholdsvis 48 og 120 timer efter starten af eksperimentet. Udtagning af effluent-prøver skete ca. 20, 28, 48, 68, 92 og 120 timer efter starten af eksperimentet. Prøverne blev opsamlet i 100 ml Duran Red-cap flasker. Flaskerne blev fyldt helt op (ca. 130 ml) for at minimere headspace i flaskerne. Derefter blev der udtaget effluent til måling af pH og elektrisk ledningsevne. Desuden blev der udlæst fra tre tensiometre, som var monteret i kolonnerne.

Til slut blev kolonnerne demonteret, og der blev udtaget jordprøver (ca. 40 ml) til analyse fra dybderne 0-5, 17.5-22.5 og 35-40 cm. Prøverne blev direkte overført til 100 ml Duran Red-cap flasker.

3.4.2 Kolonne-eksperimenter

Der er udført 2 gange 5 kolonne-eksperimenter på Voldby sand, 5 med TCE og 5 med benzin/phenanthren.

De hydrauliske randbetingelser for kolonne-eksperimenterne har været identiske med randbetingelserne for pilot-eksperimenterne. Dog blev den totale tidsperiode for eksperimentet begrænset til ca. 72 timer, hvorefter opsamling af vand i sugecellerne begyndte. Der blev opsamlet vand fra sugecellerne med et undertryk på ca. 0,2 bar (PTFE celler) eller <0,05 bar (stålceller). Når der var opsamlet mindst 300 ml vand (dvs. at opsamlingsloop var fyldt, og der var mindst 200 ml i flasken), blev prøven i samplingsloop hældt over i 100 ml Duran Red-cap flasker. Vakuum blev reguleret således, at opsamling af vand fra sugecellerne varede 16-24 timer, således at opsamlingsflowet var ca. 20 ml i timen, hvilket er ca. 6 % af den udvandede mængde.

Umiddelbart efter opsamling af prøven fra sugecellerne blev der udtaget én prøve fra henholdsvis indløbsvæsken og fra udløbsvæsken. Straks efter den sidste udtagning af udløbsvæske og porevand fra sugeceller, mens kolonnen stadig blev vandet, er der centralt i kolonnen, gennem en tynd teflonslange, som blev stukket gennem et hul i stålsiden, udtaget en poreluftprøve (i en dybde af 35 cm). Herefter blev kolonnen hurtigt demonteret, og der blev udtaget en jordprøve (ca. 40 ml) til jordanalyse samt to jordprøver til udvaskningsforsøg.

Jordprøver til henholdsvis GC/FID-analyse og udvaskningforsøg er udtaget fra en dybde af 15-20 cm.

3.5 Lysimeter-forsøg

3.5.1 Opbygning af lysimetrene

Der er opbygget 4 lysimetre, 2 med Røgen moræneler (R1 og R2), og 2 med Voldby sand (V1 og V2). Jorden er emballeret i stålcylindre lavet til formålet, disse har en diameter på 60 cm og en højde af 100 cm. For at sikre tilstrækkeligt volumen i lysimetrene valgte vi at opbygge noget større lysimetre end lovet i projekttilbuddet, hvor der var tale om cylindre med diameter 50 cm og højde 70 cm.

Lysimeterforsøg med lav hydraulisk belastning

Røgen-lysimetrene er udtaget som intakt-kerner. Kernerne er skåret fri ved hjælp af spader, knive og en målering. Efter at kernen er frigjort, er stålcylinderen sænket ned over kernen, og en bundplade er blevet monteret. Nedsænkning af stålcylindrene over de fritstående kerner er vist på fotografiet i figur 10. Det lille mellemrum mellem lerkerne og stålcylinder er herefter blevet udstøbt med bivoks.

Figur 10 Nedsænkning af stålcylindre over de udskårne lerkerner til Røgen-lysimetrene.

Da voksen var hærdet, blev lysimetrene med Røgen-ler transporteret til Dansk JordbrugsForskning's semi-field anlæg i Foulum, hvor der er et mobilt tag, som afskærmer lysimetrene når det regner, mens taget ruller væk, når det er tørvejr. Taget styres automatisk af en række fugtighedsmålere, således at lysimetrene kan vandes under kontrollerede forhold. I semi-field anlægget er lysimetrene stillet op på specielt-konstruerede ståltragte fyldt med groft drænsand. Tragtene under Røgen lysimetrene har fået påsvejset et metalnet for at holde på sandet under sammenskruningen af tragt og lysimeter.

Efter at Røgen lysimetrene var opstillet i Foulum, blev de øverste 40 cm ler gravet væk fra toppen af lysimetre og erstattet af 30 cm Voldby-sand dækket af ca. 2 cm aktivt kul.

De fire lysimetre blev, for at undgå direkte solindstråling på stålsiderne, nedsænket i en betonrende, som efterfølgende blev isoleret med flamingo/træ i toppen. Ved lysimetrenes opstilling blev bundpladen afmonteret og stålcylindrene blev i stedet monteret på faste "ståltragte", som blev fyldt op med drænsand. For at fordampningen fra lysimetrene skulle svare til fordampningen i omgivelserne blev der øverst i lysimetrene udlagt en ca. 8 cm tyk græstørv.

Under arbejdet med at opstille lysimetrene blev der konstateret tektoniske sprækker i den ene moræneler-kerne fra Røgen (R1). Sprækkerne var udfyldt med bivoks. En kraftig sprække gik skråt op gennem kernen, hvorfor vi måtte formode, at der var udstøbt en voksflade gennem kernen, som derfor var ubrugelig. Fotografiet på figur 11 viser at en kraftig sprække, som gik op gennem den ene lysimeterkerne, var udstøbt med bivoks, hvorfor denne kerne måtte kasseres. I stedet blev der benyttet en anden morænelerkerne, som blev stillet til rådighed af Danmarks JordbrugsForskning. Denne kerne var tidligere udtaget fra samme lokalitet, men til andet formål.

Figur 11 Lysimeterkerne med kraftig sprække, som er blevet fyldt med bivoks.

Fra siderne er der installeret 3 TDR sensorer i hvert lysimeter, i dybder på henholdsvis 25, 50 og 75 cm. I R1 lysimetret (hvor vi benyttede Danmarks JordbrugsForsknings reserve-kerne) har vi anvendt de TDR sensorer, som var installeret i forvejen, 8 i alt (tre på 50 cm, tre på 75 cm og 2 på 90 cm) samt en ekstra sensor (den niende) som blev monteret i 25 cm's dybde, i laget bestående af forurenet sand.

En skematisk oversigt over lysimeteropbygningen er vist på figur 12.

Lysimetrene med Voldby-sand er blevet pakket manuelt, til en tør volumenvægt på ca. 1,59 g/cm^3 – svarende til den naturlige lejringstæthed. Sandet er pakket i lag à ca. 20 cm jord, og for hver lag blev volumenvægten kontrolleret. Der er fyldt 60 cm pakket sand i de to lysimetre. Herover er lysimetrene opbygget præcist ligesom Røgen-lysimetrene.

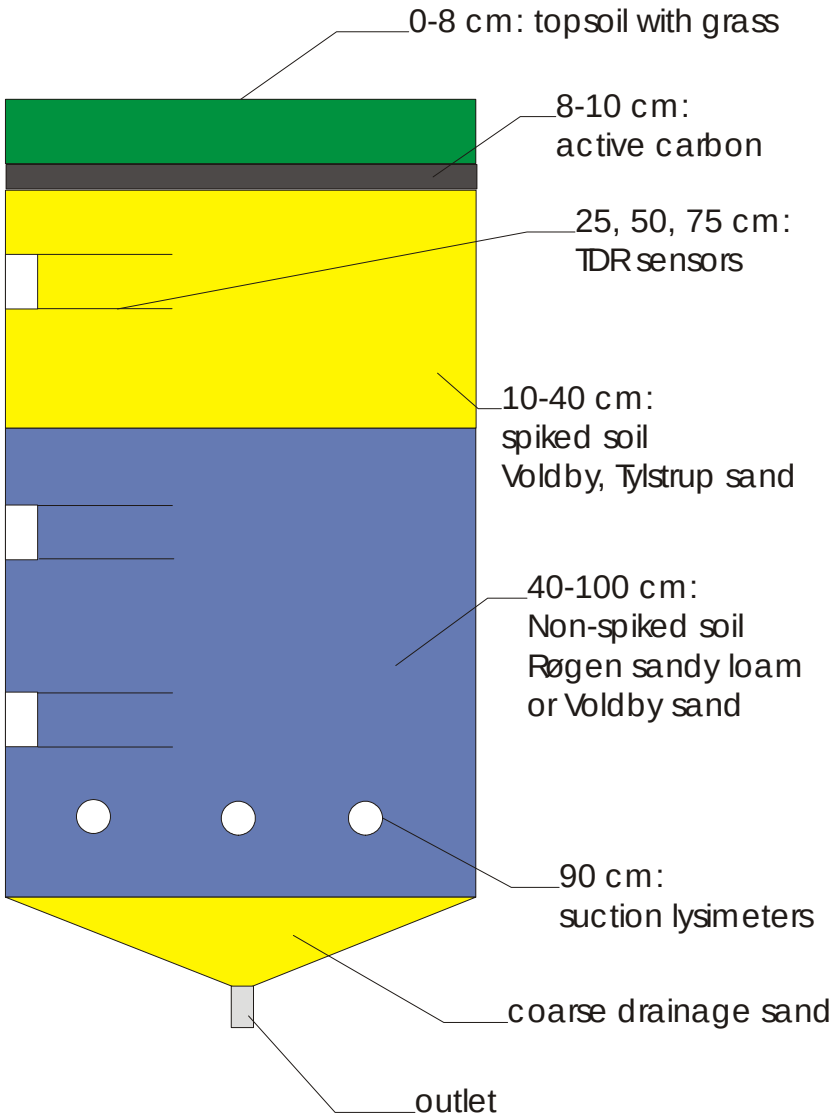
Lysimeterforsøg med høj hydraulisk belastning
Inden lysimeterforsøgene med høj hydrauliske belastning blev gennemført, blev de øverste 40 cm jord i lysimetrene udskiftet med Tylstrup-sand. Tylstrup-sandet blev pakket manuelt til en tør volumenvægt på ca. 1,40 kg/dm^3 - svarende til normal lejringstæthed.

3.5.2 Tilsætning af forureningskomponenter

Lysimeterforsøg med lav hydraulisk belastning
I første omgang søgte vi at opnå en homogen forurening ved at blande Voldby-sand med forureningskomponenten i en cementblander med tæt låg, hvorefter den forurenede sand blev pakket i toppen af lysimetrene. Benzin/phenanthren- og TCE-forurenet sand blev tilført til henholdsvis ét lysimeter fyldt med Voldby-sand (V1: benzin/phenanthren, V2: TCE) og ét med Røgen-ler (R1: benzin/phenanthren, R2: TCE). Der blev tilført 30 cm foru-

renet sand, svarende til 135,6 kg tør jord pr. lysimeter. For hvert af de to lysimetre V1 og R1 blev der opløst 1,35 g phenanthren i 170 ml benzin, som er pipetteret ned i sandet i 10 ml portioner, mens cementblanderen drejede. Cementblanderen blev herefter lukket for at mindske fordampningen, og sandet blev blandet i ca. 5 minutter, hvorefter det blev udlagt på lysimetret med omtrent samme lejringstæthed (volumenvægt) som den intakte Voldby-sand.

Ud fra forureningskomponenternes masse er den initielle phenanthrenkoncentration beregnet til 10 mg/kg TS, og den initielle benzinkoncentration til 1500 mg/kg TS. På tilsvarende vis blev lysimetrene R2 og V2 forurenet med 1,85 ml ren TCE, svarende til en koncentration på 19,6 mg/kg TS.



Figur 12 Skematisk oversigt over lysimeteropbygningen.

Mens det forurenede sandlag blev pakket, blev der af sandet udtaget tre enkeltprøver til analyse og én blandingsprøve til udvaskningstest. Under pakningen blev der endvidere installeret to temperatursensorer i hvert lysimeter, begge installeret ca. 25 cm fra toppen, dvs. i det forurenede lag.

Analyserne af de udtagne kontrolprøver viste, at benzin og TCE (men ikke phenanthren) var fordampet under ovenstående blandingsproces, se resultaterne i tabel 2. Vi blev derfor nødt til at genforurene lysimetrene med benzin

og TCE. I den anden forureningsrunde injicerede vi med en lang kanyle, omtrent de samme forureningsmængder som tidligere direkte ned i toppen af lysimetrene (15 cm under top). De tilsatte mængder af forureningskomponenter fremgår af tabel 3. I hvert lysimeter blev der injiceret med lige store mængder i 26 punkter, som blev jævnt fordelt over lysimeteroverfladerne.

Tabel 2 Kontrol af udgangskoncentrationer i udlagt forurenet topjord i lysimetrene efter blanding med forureningskomponenter i cementblander.

Forurenings-komponent	Dato	Jord Ekstraktion a)	Jordekstrakti-on Fugacitet b)	Vand Ekstraktion c)	Vandekstraktion Fugacitet d)
		[mg/kg TS]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Benzin – R1	13-08-2001	13 16 16	1,11[c] 1,36[c] 1,36[c]	10,33	6,39[c]
Benzin – V1	03-09-2001	< 2,5 < 2,5 < 2,5	< 0,19[c] < 0,19[c] < 0,19[c]	0,89	0,420[c]
Phenanthren Røgen 1	13-08-2001	9,5 9,2 8,0	0,58 0,56 0,49	0,586	0,648
Phenanthren Voldby 1	03-09-2001	9,0 8,9 10,0	1,10 1,09 1,22	0,830	0,998
TCE – R2	13-08-2001	0,12 0,10 0,071	0,28 0,23 0,16	0,125	1,09

a) Jordekstraktion = GC/FID-analyse på en udtaget jordprøve.
b) Jordkoncentration omregnet til porevandskoncentration ved fugacitetsprincippet.
c) Resultat af udvaskningstest (batch-desorption) af udtaget jordprøve.
d) Omregning af resultatet fra udvaskningstest til porevandskoncentration i den udtagne jordprøve.

Umiddelbart efter gennembrud af vand i bunden af lysimetrene, er der installeret 3 sugeceller nær bunden af hvert lysimeter, i en dybde af 90 cm. For sammenligningens skyld er der i hvert lysimeter anvendt 2 stål-sugeceller (af fabrikatet Soil Measurement Systems, Tucson, USA) og én PTFE sugecelle (fabrikatet Prenart, Danmark).

Lysimeterforsøg med høj hydraulisk belastning
Til forsøgene med høj hydraulisk belastning blev forureningen injiceret i toplaget på samme måde som tidligere.

Der er tilsat benzin til alle lysimetre, men i højest koncentration i de tidligere forureningsbelastede lysimetre (Røgen 1 og Voldby 1) og i mindre koncentration i de ubelastede lysimetre (Røgen 2 og Voldby 2). Tilsvarende er der tilsat høj koncentration af TCE i de tidligere forureningsbelastede lysimetre (Røgen 2 og Voldby 2) og i mindre koncentration i de ubelastede lysimetre (Røgen 1 og Voldby 1). Phenanthren er udgået ved forsøgene med høj hydrauliske belastning, til gengæld er der tilsat MTBE til samtlige lysimetre.

De tilsatte mængder af forureningskomponenter fremgår at tabel 3.

Tabel 3 Forureningsmængder som er injiceret i lysimetrene, estimerede porevandskoncentrationer (ved fuldstændig og momentan opblanding i hele lysimetret) samt højeste målte porevands-/udløbskoncentrationer.

Lysimeter /soil	Year /intensity	Parameter	TCE	Gasoline	MTBE
Røgen 1 /clay	2001 /low-flow	Spiked amount (g)	0	208	0
		Estimate of porewater concentration (mg/L)[1/]	0	2144	0
		Highest measured concentration (mg/L)[2/]	0	0.93	0
	2002 /high-flow	Spiked amount (g)	0.43	208	0.43
		Estimate of porewater concentration (mg/L)[1/]	3.31	2144	5.81
		Highest measured concentration (mg/L)[2/]	0.63	n.d.[3/]	11
Røgen 2 /clay	2001 /low-flow	Spiked amount (g)	4.37	0	0
		Estimate of porewater concentration (mg/L)[1/]	33.1	0	0
		Highest measured concentration (mg/L)[2/]	0.59	0	0
	2002 /high-flow	Spiked amount (g)	4.37	20.8	4.37
		Estimate of porewater concentration (mg/L)[1/]	33.1	214.4	58.1
		Highest measured concentration (mg/L)[2/]	2.94	n.d.[3/]	50
Voldby 1 /sand	2001 /low-flow	Spiked amount (g)	0	208	0
		Estimate of porewater concentration (mg/L)[1/]	0	2843	0
		Highest measured concentration (mg/L)[2/]	0	0.64	0
	2002 /high-flow	Spiked amount (g)	0.43	208	0.43
		Estimate of porewater concentration (mg/L)[1/]	4.49	2843	8.28
		Highest measured concentration (mg/L)[2/]	0.162	n.d.[3/]	0.56
Voldby 2 /sand	2001 /low-flow	Spiked amount (g)	4.37	0	0
		Estimate of porewater concentration (mg/L)[1/]	44.9	0	0
		Highest measured concentration (mg/L)[2/]	0.02	0	0
	2002 /high-flow	Spiked amount (g)	4.37	20.8	4.37
		Estimate of porewater concentration (mg/L)[1/]	44.9	284.3	82.8
		Highest measured concentration (mg/L)[2/]	2.47	n.d.[3/]	0.009

[1/] Estimation of pore-water concentration, assuming mixture of the compound over 0-100 cm depth, and using phase exchange equilibrium calculations for phase distribution. Pentane was assumed to represent the calculation parameters of the gasoline mixture.

[2/] Heighest measured concentration, either in effluent, from suction cells or from batch leaching tests (dilution calculations).

[3/] Not determined. In the high flow campaign, FID total gasoline amount was not determined, instead individual BTX compounds were quantified.

3.5.3 Vanding og monitering

Lysimeterforsøg med lav hydraulisk belastning

Vanding af lysimetre blev igangsat straks efter det første forureningsforsøg (hvor opblanding af forureningskomponenter i jord skete i en cementblander). Lysimetrene er blevet vandet manuelt hver arbejdsdag (mandag til fredag). Målet har været at opnå en overskudsnedbør på 3 mm/dag. Hver mandag morgen er størrelsen af den akkumulerede fordampning i den forgangne uge er hentet fra DJF's intranet-database. I løbet af ugen er der så udvandet hvad der svarer til 3 mm pr. dag summeret med forrige uges akkumulerede fordampning. Ved udvandingen er der korrigeret for, at der kun vandes 5 af ugens 7 dage.

Der er vandet med en 3mM $CaCl_2$-opløsning, som blev fremstillet i 25 L dunke.

Lysimeter-tragtene blev lukket med en prop, da forureningen blev injiceret, og hver dag blev det kontrolleret, om der var udløb (afdræning) i bunden af lysimeteret. Efter den første afdræning, er den afdrænede vandmængde målt hver arbejdsdag, med mindre der blev udtaget prøver til kemiske analyser (se herunder). Der er målt vandindhold med TDR-sonderne to gange om ugen, og temperaturen i 25 cm's dybde er målt hvert tiende minut.

Efter vandgennembrud blev den første prøve af udløbsvand (effluent) straks udtaget. Det skete ved at lukke tragten i ca. ét døgn, og derefter åbne bunden for at fylde 1 L prøveflasker. Direkte herefter blev de første bestemmelser af porevandskoncentrationen udført på følgende måde:

- Der blev boret huller til sugeceller (90 cm nede i lysimetrene), og den udgravede jord blev anvendt til almindelig jordanalyse og til udvaskningstest.
- Umiddelbart efter at hullerne blev boret, blev sugecellerne installeret, hvorefter vi udtog de første prøver fra sugecellerne - og samtidigt hermed en prøve af udløbsvandet (effluent). Kapilær kontakt af sugeceller med jordmatricen blev opnået med kvartssand, se figur 5, og prøverne blev udtaget ved et undertryk på ca. 0,2 bar (sandjord) eller 0,4-0,5 bar (lerjord).

Herefter er monitoring i lysimetrene gennemført med regelmæssige prøveudtagninger af effluent og fra sugeceller. Der er udtaget 1L væske til hver analyse. Hver gang, der er udtaget en effluent-prøve, er bunden af lysimetret (tragten) blevet lukket i 2-3 døgn.

Lysimeterforsøg med høj hydraulisk belastning
Inden forsøgets start blev hvert af lysimetrene fugtet op ved manuel udvanding med 50 mm pr. gang henholdsvis 6, 5 og 4 dage før forureningstilsætning. Som tidligere blev der vandet med en 3mM $CaCl_2$-opløsning, der blev fremstillet i 25 L dunke.

Straks efter injektion af forureningen gennemførtes første vanding af lysimetrene; med 50 mm jævnt fordelt over ca. 6 timer. Et døgn (24 timer) efter injektionen blev lysimetrene vandet på samme måde igen.

Prøver af pore- og udløbsvand (effluent) blev udtaget med intervaller svarende til respektivt ca. 10 og 20 mm's udstrømning fra lysimetrene, jævnfør nedenstående:

Efter	10 mm's udstrømning:	Effluentprøve
	20	Effluent + sugeceller
	30	Effluentprøve
	40	Effluent + sugeceller
	50	Effluentprøve
	60	Effluent + sugeceller
	70	Effluentprøve
	80	Effluent + sugeceller

Prøvetagningsfrekvensen i PTFE-sugecellerne var dog noget større, idet det pålagte vakuum (0,8 bar) ikke kunne sikre tilstrækkelig prøvetagningshastighed for disse sugeceller.

Efter 72 timer blev afdræningen stoppet og lysimetrene opskåret. Under opskæringen blev der fra hvert lysimeter udtaget tre jordprøver til almindelig analyse og 6 prøver til udvaskningstest.

4 Resultater

4.1 Pilot-eksperimenter (kolonneforsøg i laboratoriet)

4.1.1 Benzin-/phenanthrenforurening

Det fremgår af resultaterne i tabel 4, at indløbskoncentrationen af benzin har været relativt stabil over hele måleperioden (5 døgn), og at koncentrationsniveauet svarer meget godt til den forventede koncentration på ca. 60 mg/l; se afsnit 4.4. Det kan konkluderes, at inputsystemet med blanding af benzinmættet og rent vand har fungeret tilfredstillende.

Indløbskoncentrationerne for phenanthren er mindre stabile, hvilket måske kan skyldes det relativt lavere koncentrationsniveau i forhold til detektionsgrænsen. Ved lavere koncentrationer må det forventes, at fejlkilder såsom adsorbering til sampling loops og ekstraktions/detektions fejl har større betydning.

Koncentrationerne af benzin i udløbsvandet (effluent) er allerede 27 timer efter starten af eksperimentet på det samme niveau som indløbskoncentrationerne, hvilket betyder, at der ikke sker nogen yderligere stoftilbageholdelse af betydning, således at en dynamisk ligevægt har indstillet sig.

For phenanthren ligger effluent-koncentrationerne først på niveau med inputkoncentrationerne efter mindst 70 timer, hvilket svarer til mindst ca. 4 porevolumener.

Målingerne af den elektriske konduktivitet viser, at der går ca. 48 timer, før der i indløbs- og udløbsvand er ligevægt i den totale ionstyrke. Dette indikerer, at den mobile del af den oprindelige porevæske efter 48 timer er blevet erstattet med den infiltrerede opløsning.

Ud fra resultaterne af pilotforsøgene har vi konkluderet, at en vandingsperiode på 72 timer vil være tilstrækkeligt for at opnå en dynamisk ligevægt for benzin og phenanthren.

4.1.2 TCE-forurening

Som det fremgår af tabel 5, er pilot-eksperimentet med TCE ikke forløbet tilfredsstillende, idet koncentrationerne af TCE falder kraftigt mod slutningen af eksperimentet. Problemet viste sig at være en pumpefejl, som blev rettet, før yderligere eksperimenter blev udført.

Tabel 4 Parametre fra piloteksperiment med benzin og phenanthren

Parameter	Dato og tid	Målt værdi	Enhed
Input flowrate	22-03-01 10:30	10,0	mm/time
Starttidspunkt	22-03-01 11:30		
Input koncentration benzin	22-03-01 10:15	110,0	mg/l
Input koncentration benzin	24-03-01 10:20	140,0	mg/l
Input koncentration benzin	27-03-01 11:40	120,0	mg/l

Input koncentration phenantren	22-03-01 10:15	4,4	ug/l
Input koncentration phenantren	24-03-01 10:20	4,4	ug/l
Input koncentration phenantren	27-03-01 11:40	8,9	ug/l
Effluent koncentration benzin	23-03-01 08:56	86,0	mg/l
Effluent koncentration benzin	23-03-01 14:25	120,0	mg/l
Effluent koncentration benzin	24-03-01 10:25	120,0	mg/l
Effluent koncentration benzin	25-03-01 09:51	97,0	mg/l
Effluent koncentration benzin	26-03-01 07:55	100,0	mg/l
Effluent koncentration benzin	27-03-01 10:20	99,0	mg/l
Effluent koncentration phenan-thren	23-03-01 08:56	<0,3	ug/l
Effluent koncentration phenan-thren	23-03-01 14:25	<0,3	ug/l
Effluent koncentration phenan-thren	24-03-01 10:25	2,0	ug/l
Effluent koncentration phenan-thren	25-03-01 09:51	3,0	ug/l
Effluent koncentration phenan-thren	26-03-01 07:55	9,2	ug/l
Effluent koncentration phenanth-ren	27-03-01 10:20	6,8	ug/l
Jord koncentration benzin, 0-5 cm	27-03-01 13:30	<2,5	mg/kg
Jord koncentration benzin, 15-20 cm	27-03-01 13:30	4,4	mg/kg
Jord koncentration benzin, 35-40 cm	27-03-01 13:30	4,8	mg/kg
Jord koncentration phenanthren, 0-5 cm	27-03-01 13:30	<0,1	mg/kg
Jord koncentration phen, 15-20 cm	27-03-01 13:30	<0,1	mg/kg
Jord koncentration phen, 35-40 cm	27-03-01 13:30	<0,1	mg/kg
pH input	27-03-01 11:40	7,07	
pH effluent	23-03-01 14:48	6,31	
pH effluent	24-03-01 11:35	7,90	
pH effluent	25-03-01 10:40	7,83	
pH effluent	26-03-01 09:45	6,31	
pH effluent	27-03-01 10:20	6,44	
Elektrisk konduktivitet input	27-03-01 11:40	0,50	mmho
Elektrisk konduktivitet effluent	23-03-01 11:40	0,71	mmho
Elektrisk konduktivitet effluent	23-03-01 14:48	0,74	mmho
Elektrisk konduktivitet effluent	24-03-01 11:35	0,70	mmho
Elektrisk konduktivitet effluent	25-03-01 10:40	0,48	mmho
Elektrisk konduktivitet effluent	26-03-01 09:45	0,52	mmho
Elektrisk konduktivitet effluent	27-03-01 10:20	0,50	mmho

Det er vigtigt at konstatere, at TCE-koncentrationen i udløbsvandet (effluent) i anden prøverunde, ca. 27 timer efter starten af eksperimentet, ligger på højde med de første værdier af input-koncentrationerne. Ligesom for benzin har vi derfor vurderet, at en 72 timers tidsramme for eksperimentet vil være tilstrækkeligt for at opnå en dynamisk ligevægt i kolonnen.

Tabel 5 Målte parametre fra piloteksperiment med TCE.

Parameter	Dato	Værdi	Enhed
start tidspunkt	22-03-01 11:30		
Input koncentration TCE	22-03-01 10:32	29	mg/l
Input koncentration TCE	24-03-01 09:56	62	mg/l
Input koncentration TCE	27-03-01 11:50	2,6	mg/l
Effluent koncentration TCE	23-03-01 10:00	16	mg/l
Effluent koncentration TCE	23-03-01 14:30	52	mg/l
Effluent koncentration TCE	24-03-01 10:08	53	mg/l
Effluent koncentration TCE	25-03-01 10:45	12	mg/l
Effluent koncentration TCE	26-03-01 07:35	6,3	mg/l
Effluent koncentration TCE	27-03-01 10:10	1,4	mg/l
Jord koncentration TCE, 0-5 cm	27-03-01 13:30	<0,1	mg/kg
Jord koncentration TCE, 15-20 cm	27-03-01 13:30	<0,1	mg/kg
Jord koncentration TCE, 35-40 cm	27-03-01 13:30	3,1	mg/kg
pH input	23-03-01 11:50	7,13	
pH effluent	23-03-01 11:30	5,43	
pH effluent	24-03-01 11:30	7,86	
pH effluent	27-03-01 10:20	6,54	
Elektrisk konduktivitet input	23-03-01 11:50	0,50	mmho
Elektrisk konduktivitet effluent	23-03-01 11:30	0,77	mmho
Elektrisk konduktivitet effluent	23-03-01 14:53	0,79	mmho
Elektrisk konduktivitet effluent	24-03-01 11:30	0,48	mmho
Elektrisk konduktivitet effluent	27-03-01 10:20	0,48	mmho

4.2 Kolonne-eksperimenter

Strømningsforholdene under de 10 udførte eksperimenter har været forholdsvis ens, så resultaterne kan godt sammenlignes, se tabel 6. De lavere slutvandindhold i eksperimenterne T5, B4 og B5 hænger muligvis sammen med, at der er brugt stålsugeller i nævnte eksperimenter, mens der blev anvendt PTFE celler i de andre eksperimenter (bortset fra T4). Den hydrauliske ledningsevne af stålceller er betydeligt højere end ledningsevnen af PTFE-celler. Det har betydet, at vandopsugningen foregik hurtigst med stålceller, selvom disse blev pålagt et meget lavt undertryk.

Tabel 6 Fysiske parametre fra kolonne-eksperimenter med TCE og benzin.

Eksperiment nr.	Flowhastighed	Slut pH	Slut elektrisk konduktivitet	Slut vandindhold	Luftfyldt porevolumen
	[mm/h]		[mmho]	[cm^3/cm^3]	[cm^3/cm^3]
TCE1	10,0	6,5	0,60	0,23	0,17
TCE2	10,1	6,4	0,60	0,25	0,15
TCE3	10,2	6,4	0,60	0,24	0,16
TCE4	10,2	-	-	0,20	0,20
TCE5	10,1	-	-	0,15	0,25
Benzin1	10,0	6,4	0,62	0,25	0,15
Benzin2	9,7	6,6	0,56	0,24	0,16
Benzin3	9,9	6,4	0,62	0,19	0,21
Benzin4	10,0	-	-	0,15	0,25
Benzin5	10,2	-	-	0,14	0,26
Gennemsnit	10,0 ± 0,2	6,5 ± 0,1	0,6 ± 0,0	0,20 ± 0,04	0,20 ± 0,04

Tabel 7 Resultater fra kolonneforsøgene.

Eksp. Nr	Stof	Input Konc.	Effluent konc.	Jord ekstraktion	Jord-ekstraktion fugacitet	Sugecelle konc.	Vand ekstraktion	Vand-ekstraktion fugacitet	Vand-ekstraktion opblanding	Pore-luft kulrørop-samling	Pore-luft fugacitet
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/kg]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/m³]	[mg/l]
T1	TCE	50	42	9,9	36,5	24[a]	2,2	27,3	39,0	75	0,2
T2	TCE	46	39	11	47,8	10[a]	1,9	21,5	31,7	120	0,2
T3	TCE	54	47	12	45,2	22[a]	1,6	15,1	22,1	220	0,6
T4	TCE	58	55	2,4	9,7	43[b]	1,6	14,6	24,1	520	1,4
T5	TCE	58	53	1,9	8,5	52[b]	1,2	11,3	22,7	1,6	0,0
T gens-nit	TCE	53,2 ± 5,2	47,2 ± 6,9	7,44 ± 4,9	29,5 ± 17,1	30,2 ± 17,0	1,7 ± 0,4	18,0 ± 5,2	27,9 ± 6,5	187,3 ± 202,1	0,5
B1	Benzin	110	96	4,3	0,8	70[a]	4,7	30,9[c]	84,1	110	2,2
B2	Benzin	110	88	2,8	0,6	25[a]	2,9	19,3[c]	38,0	720	14,3
B3	Benzin	76	87	<2,5	< 0,4	22[a]	1,3	8,7[c]	19,5	3300	65,7
B4	Benzin	58	72	<2,5	< 0,3	44[b]	0,79	5,3[c]	15,1	7200	143
B5	Benzin	140	110	<2,5	< 0,3	110[b]	3	20,1[c]	60,6	<50	<1,0
B gen-snit	Benzin	98,8 ± 32,1	90,6 ± 13,9	<2,9	<0,5	54,2 ± 36,6	2,5 ± 1,5	16,9[c] ± 10,2	43,4	2832,5 ± 3223	45,2
B1	Phe-nantren	7,6 x 10^{-3}	8,8 x 10^{-3}	<0,01	< 1,2 x 10^{-3}	<0,3 x 10^{-3}	1,2 x 10^{-3}	1,6 x 10^{-3}	21,5 x10^{-3}	-	-
B2	Phe-nantren	<0,3 x 10^{-3}	<0,3 x 10^{-3}	<0,01	< 1,2 x 10^{-3}	<0,3 x 10^{-3}	<0,3 x 10^{-3}	<0,4 x 10^{-3}	< 3,9 x 10^{-3}	-	-
B3	Phe-nantren	3,7 x 10^{-3}	4,2 x 10^{-3}	<0,01	< 1,2 x 10^{-3}	<0,3 x 10^{-3}	0,9 x 10^{-3}	1,2 x 10^{-3}	17,1 x 10^{-3}	-	-
B4	Phe-nantren	4,3 x 10^{-3}	7,7 x 10^{-3}	<0,01	< 1,2 x 10^{-3}	5,4 x 10^{-3}	<0,3 x 10^{-3}	<0,4 x 10^{-3}	< 5,7 x 10^{-3}	-	-
B5	Phe-nantren	14 x 10^{-3}	12 x 10^{-3}	<0,01	< 1,2 x 10^{-3}	12 x 10^{-3}	1,9 x 10^{-3}	2,3 x 10^{-3}	38,7 x10^{-3}	-	-
B gens-nit	Phe-nantren	7,4 x 10^{-3} [d]	8,2 x 10^{-3} [d]	<0,01	< 1,2 x 10^{-3}	<4,5 x 10^{-3} [d]	<1,1 x 10^{-3} [d]	<1,4 x 10^{-3}	<20,9 x 10^{-3} [d]	-	-

a: Porevand opsamlet i PTFE-sugeceller af fabrikatet Prenart,
b: Porevand opsamlet i stålsugeceller af fabrikatet Soil Measurement Systems, Tucson, USA.
c: Benzininsholdet er beregnet efter fugacietetsprincippet, som om at hele indholdet er n-pentan.
d: Kolonne eksperimentet B2 er ikke medtaget i beregningen.
-: Ingen prøve.

4.2.1 Indløbs- og udløbs-koncentrationer

Af tabel 7 fremgår det, at TCE input-koncentrationerne har været meget stabile for de fem eksperimenter, med en standarddeviation <10%. Også for benzin, er reproducerbarheden tilfredsstillende (st.d. <30%), mens der er en betydelig variation af phenanthren-inputkoncentrationen. For alle stofferne ligger udløbskoncentrationerne på niveau med inputkoncentrationerne, indenfor den forventede analyseusikkerhed. Der er en tendens til lidt lavere koncentrationer i effluenten for de flygtige stoffer, hvilket muligvis kan hænge sammen med undertrykket i effluent-loops.

4.2.2 Jordanalyser (og fugacitetsberegninger herpå)

Jordanalyserne viser stor variation for TCE, men værdierne ligger omtrent på det forventede niveau i forhold til koncentrationerne i udløbsvandet. De aktuelle koncentrationer findes i tabel 7, og er også illustreret på figur 13. Fugacitetsberegninger udført på resultaterne fra jordanalyserne giver, med nogen variationer, porevandskoncentrationer på i gennemsnit godt 60% af effluentkoncentrationerne, se tabel 8.

Genfindelsen af benzin i jordprøverne er langt under det forventede niveau. I tre af fem prøver blev benzin slet ikke detekteret. Fordampning er en mulig fejlkilde, men så ville man forvente mindst tilsvarende problemer med TCE-ekstraktionen, hvilket ikke er tilfældet. Dette kunne indikere, at den anvendte ekstraktion, pentan-ekstraktion, som var den standard-metode, der i projekt-perioden anbefaledes af Miljøstyrelsen /2,7/, af benzin (og phenanthren) ikke har været tilstrækkeligt effektiv. Phenanthren blev ikke detekteret i nogen af jordprøverne.

4.2.3 Sugecelle-koncentrationer

Sugecelle-koncentrationerne viser betydelige udsving, og det ses klart, at der i de to sidste kolonneforsøg, hvor der blev anvendt sugeceller af stål, findes langt større koncentrationer end i de tre første kolonneforsøg, hvor der blev anvendt PTFE-sugeceller; se tabel 7 og figur 13.

I tabel 8 er det angivet, for hver forureningskomponent, hvor stor en procent-del af effluent-koncentrationen som genfundet i sugeceller af henholdsvis PTFE og stål. For stålsugecellerne er genfindelsesprocenten 80-90 % for alle forureningskomponenterne (TCE, benzin og phenanthren). For PTFE-sugeceller er genfindelsesprocenten 43-44 % for TCE og benzin, mens phenanthren ikke har kunnet detekteres.

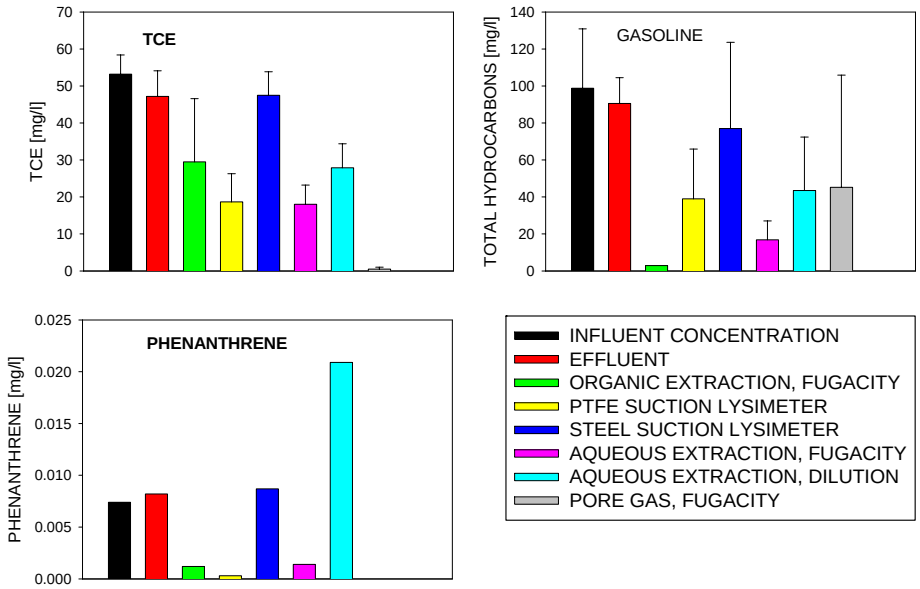
4.2.4 Udvaskningstest (opblandings- og fugacitetsberegninger)

Resultaterne af de gennemførte udvaskningstest, jordprøver udvasket i vand, med tilhørende opblandings- og fugacitetsberegninger findes i tabel 7 og figur 13.

Tabel 8 Kolonneforsøg. Genfindelsesprocent i forhold til udløbskoncentration.

	TCE	Benzin	Phenanthren
PTFE-sugecelle	43	43	< 5
Stål-sugecelle	86	85	88
Jordanalyse + Fugacitet	63	< 1	< 15
Udvaskningstest + opblanding	59	48	< 253
Udvaskningstest + fugacitet	38	19	< 18
Poreluft + fugacitet	1	< 50	-

a: kolonne eksperimentet B2 er ikke med i beregningen.
-: Ingen prøve.



Figur 13 Kolonneforsøg. Sammenligning af resultater (gennemsnit af 5 enkeltforsøg) af målte eller beregnede porevandskoncentrationer i kolonnerne.

Fugacitetsberegninger på resultaterne fra de udførte udvaskningstest viser for TCE ret stabile værdier, med genfindelse af omkring 38% i forhold til koncentrationen i udløbsvandet (effluent); se tabel 8. For benzin er der større variation i tallene, og en genfindelse af omkring 19 % i forhold til udløbskoncentrationen. Ved phenanthren-analyserne ligger indholdet i to af prøverne under detektionsgrænsen, i de resterende prøver ligger den beregnede porevandskoncentration omkring 20% af udløbskoncentrationerne.

Resultaterne fra opblandingsberegningerne afviger klart fra fugacitetsberegningerne, specielt for benzin og phenanthren. Dette viser, at man for disse stoffer ikke kan negligere den stofmængde, som er bundet til jordjordpartiklerne. At der for TCE og benzin er bedre overensstemmelse mellem opblandingsberegningerne og input/udløbs-koncentrationerne end mellem fugacitetsberegningerne og input/udløbs-koncentrationerne, skyldes at disse stoffer ikke sorberer så hårdt til jorden.

For phenanthren giver opblandingsberegningerne porevandskoncentrationer som ligger langt over udløbs-koncentrationerne (op til ca. 5 gange over udløbs-koncentrationerne).

4.2.5 Poreluftanalyser (med tilhørende fugacitetsberegninger)

Poreluftanalyser med tilhørende fugacitetsberegninger giver meget lave porevandskoncentrationer af TCE; de beregnede porevandskoncentrationer udgør kun omtrent 1% af de målte input-koncentrationer. For benzin er der bedre overensstemmelse, men her er variationerne i de målte koncentrarioner enorme, se tabel 7.

4.2.6 Diskussion og sammenfatning af resultater

Kolonneeksperimenterne i laboratoriet repræsenterer ideelle prøvetagningsbetingelser: stationær strømning, sandjord uden makroporer, lavt indhold af organisk kulstof og let tilgængelighed for prøvetagning. Vi gennemførte kolonneeksperimenterne for at indlede med målinger, hvor vi havde elimineret strømnings-heterogenitet, kolloid-transport og sorptionsproblemer. Alle de testede prøveudtagningsmetoder underestimerede porevandskoncentrationerne (efterfølgende redegøres for en enkelt undtagelse for phenanthren), hvis "sande" værdier blev repræsenteret af udløbskoncentrationer (effluent) fra kolonnerne. Resultaterne findes i tabellerne 7 og 8 samt figur 13.

Prøvetagning med stålsugeceller gav de bedste resultater. Tilsyneladende skete der ikke kemiske reaktioner mellem stålcellerne og de benyttede forureningskomponenter. Det forholdt sig modsat med PTFE/kvarts-sugecellerne, som sorberede nogle af forureningskomponenterne. I disse sugeceller kunne der overhovedet ikke genfindes phenanthren, og koncentrationerne af benzin og TCE var også meget lavere end udløbskoncentrationerne.

De porevandskoncentrationer, som blev beregnet ud fra udvaskningstestene, gav genfindelse af 10-70 % af forureningen i forhold til udløbskoncentrationen fra lysimetrene; med lidt dårligere genfindelse af benzin end TCE. For phenanthren fik vi meget dårlig genfindelse ved udvaskningstestene, kun nogle få procent, ved beregning efter fugacitetsprincippet. For tunge ikke polære stoffer er det ikke relevant at benytte den simple fortyndingsbetragtning til beregning af porevandskoncentrationen, i det aktuelle tilfælde gav denne beregningsmetode for phenanthren genfindelser på op til 300 %.

Porevandskoncentrationer beregnet ud fra jordanalyse med pentan-ekstraktion gav meget dårlige resultater for benzin og phenanthren, men gode resultater for TCE (genfindelsen var her 20-85 %). Vurderingen er, at dette skyldes at pentan-ekstraktionen, som benyttes ved jordanalyserne, giver en relativt dårlig ekstraktion af benzin og phenanthren. Herved vil der ved analysen af jorden blive bestemt for små koncentrationer af disse komponenter, hvorfor også porevandskoncentrationerne i jorden vil blive underestimeret. Hvis fordampning af forureningskomponenter ville have været hovedårsagen til den manglende genfindelse, ville der også have været dårlig genfindelse for TCE. Nedbrydning af benzinstofferne kan have haft vis betydning under de efterfølgende lysimeterforsøg med lav hydraulisk belastning, men kan, grundet den korte tid hvor stofferne er tilgængelige for nedbrydning, ikke være forklaringen på den manglende genfindelse af benzin under forsøg med høj hydraulisk belastning.

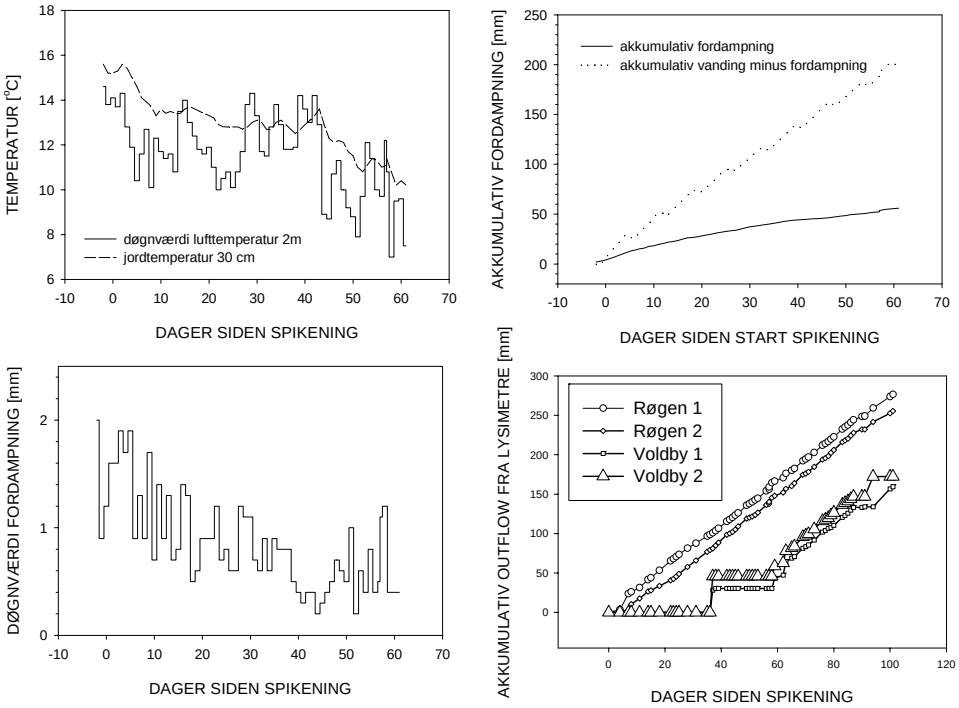
Poreluftmålinger medførte kraftig undervurdering af TCE-koncentrationen i porevandet og gav en spredning på flere størrelsesordener i de beregnede porevandskoncentrationer for benzin. Årsagen til de meget dårlige genfindelser af porevandskoncentrationerne ud fra poreluftmålinger er ukendte. Der kan eventuelt være tale om, at de meget fugtige omgivelser har påvirket såvel det aktuelle prøvetagningsvolumen, som sorption og efterfølgende ekstraktion af forureningskomponenter fra kulrørene. På grund af poreluftmålingernes dårlige genfindelse af forureningskomponenter i porevandet blev poreluftmålinger ikke inkluderet i de efterfølgende lysimetereksperimenter.

4.3 Lysimeterforsøg med lav hydraulisk belastning

4.3.1 Klima- og vandings-forhold

Temperaturforhold

Temperaturforholdene omkring lysimeterfeltet er illustreret i figur 14, hvor der findes kurver over lufttemperaturen i 2 meters højde (døgnværdi) og over jordtemperaturen i 30 cm's dybde. Lufttemperaturen er, med nogle variationer, faldet fra godt 14 °C ved injicering af forurening til omkring 10 °C 60 dage senere. I samme periode er jordtemperaturen faldet fra godt 15 °C til omkring 11 °C.



Figur 14 Oversigt over temperatur, fordampning, vanding og akkumuleret udstrømning fra lysimetre under lav hydraulisk belastning.

Det kan bemærkes, at oktober 2001 (27-58 dage efter forureningsinjicering, som skete 3/9 - 2001) har været den varmeste oktober i en lang årrække.

Temperaturvariationerne vurderes dog ikke at være af en størrelsesorden, som medfører væsentlig betydning for eksperimenterne.

Fordampning

Døgnværdier af den aktuelle fordampning findes i figur 14. Ved forureningsinjiceringen ligger den aktuelle fordampning omkring 1-2 mm/døgn og falder til 0,2-1,2 efter ca. 60 dage. Den akkumulative fordampning findes ligeledes angivet i figur 14.

I lysimeterforsøgene, hvor vi har tilstræbt at holde en konstant nettonedbør på 3 mm/døgn, har vi benyttet de aktuelle fordampningstal til at korrigere den vandmængde, som er blevet udvandet over lysimetrene; se nærmere i afsnit 3.5.3.

Vandindhold i lysimetre
Den akkumulative vanding er, sammen med den akkumulative nettonedbør i lysimetrene (den akkumulative vanding minus fordampning), angivet i figur 14.

Vandindholdet i lysimetrene er angivet på figur 15 (Voldby 1 og 2) og figur 16 (Røgen 1 og 2). For Voldby-lysimetrene gælder, at vandindholdet i 25 cm's dybde først blev registreret umiddelbart efter forureningsinjicering, hvor det øverste lag med forurenet sand blev etableret. Efter injiceringen stiger vandindholdet i 50 cm's dybde meget hurtigt, hvorefter der indstiller sig en ligevægt omkring 12 vol. % vand. Vandindholdet i 75 cm's dybde stiger til ca. 20 vol. %, hvilket kan forklares ved, at der først sker afstrømning fra lysimetret når der opnås vandmætning i bunden. Gennembrud af vand fra bunden af kolonnerne fandt først sted 38 dage efter injicering med TCE. Faldet i vandindholdet i bunden af lysimeterne, umiddelbart efter gennembrud, skyldes prøveudtagning med sugeceller i første prøverunde, hvori for meget vand blev suget ud via sugecellerne.

I Røgen-lysimetrene fandt vandgennembruddet sted allerede henholdsvis 4 dage (R1) og 7 dage (R2) efter injicering. Dette forklares ved det meget højere start-vandindhold i Røgen-lysimetrene i forhold til Voldby-lysimetrene. Dette har også medført, at vandtransporten er kommet relativt hurtigt i en steady state. Det bemærkes, at vandindholdet i 25 cm's dybde, i det forurenede lag, er lavere i lysimeter R1 end i lysimeter R2. Åbenbart har den vandlednende evne været højere i lysimeter R1, således at en lavere hydrauliske gradient er tilstrækkeligt for at opnå en ligevægt i forhold til en vandfluks på 3 mm pr. dag.

Udstrømning fra lysimetrene (outflow)
Den akkumulerede udstrømning fra lysimetrene er angivet grafisk i figur 14. Udstrømningen fra de to ler-lysimetre er næsten ens, ligesom udstrømningen fra de to sand-lysimetre er næsten ens.

Ler-lysimetrene har haft næsten konstant udstrømning siden vandgennembruddet. Sand-lysimetrene har derimod haft nogen "indsvings-effekter". Som det ses, kommer der i sand-lysimetrene en meget skarp vandfront efter 38 dage, herefter ophører udløbet de næste ca. 20 dage, for så at blive nogenlunde konstant. Fænomenet kan formentlig forklares ved, at det meget tørre sand i bunden af lysimetret har skullet mættes, inden vandtransport var mulig.

Efter at der er opnået steady state i lysimetrene, har udstrømning, for såvel Voldby-sand som Røgen-ler, ligget fint omkring de tilstræbte 3 mm/døgn; hældningerne er ens på kurverne i figur 14, hvor akkumuleret udstrømning er afbilledet som funktion af tiden.

4.3.2 Analyseresultater (forureningskoncentrationer)

Analyseresultaterne fra lysimeterforsøgene fremgår af tabellerne 9-12.

Ler-lysimetre
Analyseresultaterne fra ler-lysimetrene findes i tabel 9 (benzin/phenanthren-forurening) og tabel 10 (TCE-forurening).

Tabel 9 Resultater fra lysimetereksperiment under lav hydraulisk belastning - Røgen 1. Moræneler med forureningskomponenterne benzin og phenanthren.

Forurenings-Komponent	Dato	Effluent koncentration [mg/l]	Jord ekstraktion [mg/kg TS]	Jordeks-traktion fugacitet [mg/l]	Sugecelle koncentration [mg/l]	Vand ekstraktion [mg/l]	Vandeks-traktion fugacitet [mg/l]	Vandeks-traktion opblanding [mg/l]
Benzin	10-09-2001	0,09	< 2,5	<0,210[c]		0,221	1,14[c]	5,70
	14-09-2001 17-09-2001	<0,085			< 0,065[a] < 0,05[a] 0,93[b]			
	04-10-2001 08-10-2001	< 0,05			< 0,05[a] < 0,05[a] 0,07[b]			
	05-11-2001	< 0,05						
	04-12-2001		4,8[e, e] 8,0[e, e] < 2,5[c, e]	0,67[c, e] 1,1[c, e] < 0,35[c, e]				
Benzen	10-09-2001	0,020	< 0,1	< 0,40		0,00044	0,00597	0,0113
	14-09-2001	< 0,000017			0,00034[a] 0,0017[a] 0,0155[b]			
	04-10-2001 08-10-2001	< 0,00001			0,00002[a] 0,00007[a] 0,00030[b]			
	05-11-2001	< 0,00001						
	04-12-2001	< 0,00001			0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
	18-12-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
Toluen	10-09-2001	0,054	< 0,1	< 0,26		0,0010	0,00252	0,0257
	14-09-2001	< 0,000017			0,00126[a] 0,00060[a] 0,08660[b]			
	04-10-2001 08-10-2001	< 0,00001			0,00011[a] 0,00028[a] 0,00310[b]			
	05-11-2001	< 0,00001						
	04-12-2001	< 0,00001			0,00003[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
	18-12-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] 0,00001[a] < 0,00001[b]			
Ethyl-benzen	10-09-2001	0,00074	< 0,1	< 0,12		0,00008	0,000387	0,00206

Tabel 9 Resultater fra lysimetereksperiment under lav hydraulisk belastning - Røgen 1. Moræneler med forureningskomponenterne benzin og phenanthren.

Forurenings-Komponent	Dato	Effluent koncentration [mg/l]	Jord ekstraktion [mg/kg TS]	Jordeks-traktion fugacitet [mg/l]	Sugecelle koncentration [mg/l]	Vand ekstraktion [mg/l]	Vandeks-traktion fugacitet [mg/l]	Vandeks-traktion opblanding [mg/l]
	14-09-2001	< 0,000017			0,00022[a] 0,00014[a] 0,00773[b]			
	04-10-2001 08-10-2001	< 0,00001			0,00002[a] 0,00002[a] 0,0010[b]			
	05-11-2001	< 0,00001						
	04-12-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
	18-12-2001	< 0,00001			0,00001[a] 0,00001[a] < 0,00001[b]			
m+p xylen	10-09-2001	0,00051	< 0,1	< 0,12		0,00022	0,00106	0,00566
	14-09-2001	0,00010			0,00064[a] 0,00013[a] 0,0247[b]			
	04-10-2001 08-10-2001	< 0,00001			0,00004[a] 0,00005[a] 0,00064[b]			
	05-11-2001	< 0,00001						
	04-12-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
	18-12-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
o-xylen	10-09-2001	0,00018				0,00011	0,000610	0,00283
	14-09-2001	0,000051			0,00036[a] 0,00048[a] 0,0974[b]			
	04-10-2001 08-10-2001	< 0,00001			0,00003[a] 0,00007[a] 0,00349[b]			
	05-11-2001	< 0,00001						
	04-12-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			

Tabel 9 Resultater fra lysimetereksperiment under lav hydraulisk belastning - Røgen 1. Moræneler med forureningskomponenterne benzin og phenanthren.

Forurenings-Komponent	Dato	Effluent koncentration [mg/l]	Jord ekstraktion [mg/kg TS]	Jordeks-traktion fugacitet [mg/l]	Sugecelle koncentration [mg/l]	Vand ekstraktion [mg/l]	Vandeks-traktion fugacitet [mg/l]	Vandeks-traktion opblanding [mg/l]
	18-12-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
Phenanthren	13-08-2001 13-08-2001 13-08-2001		9,5 9,2 8,0	0,58 0,56 0,49		0,586	0,648	101,0
	10-09-2001	(< 0,0003) < 0,00001	(< 0,1)	(<0,0061)		(< 0,00047) 0,000063	(<0,00056) 0,000075	(< 0,012) 0,00162
	14-09-2001 17-09-2001	(< 0,00051) < 0,000017			(< 0,00039[a]) 0,000026[a] (< 0,0003[a]) 0,00003[a] (< 0,00046[b]) 0,00004[b]			
	04-10-2001 08-10-2001	(< 0,0003) < 0,00001			(< 0,0003[a]) 0,000026[a] (< 0,0003[a]) 0,00003[a] (< 0,0003[b]) 0,00004[b]			
	05-11-2001	(< 0,0003) < 0,00001						
	03-12-2001	< 0,0003 < 0,00001	< 0,0001[c, e] < 0,0001[c, e] < 0,0001[c, e]	< 6 x 10^{-6}[, e] < 6 x 10^{-6}[, e] < 6 x 10^{-6}[, e]				
	07-12-2001			0,00001 0,00088 0,00054	< 0,00001 0,00088			

a Porevand opsamlet i PTFE-sugeceller af fabrikatet Prenart.
b Porevand opsamlet i stålsugeceller af fabrikatet Soil Measurement Systems, Tucson, USA.
c Benzinindholdet er beregnet efter fugacitetsprincippet, som om at hele indholdet er n-pentan.
d Analyserne er udført med purge- and trap-metoden.
e Jordprøverne er udtaget 0,10-0,20 m under jordoverfladen.
( ) Phenanthrenværdier i parentes er analyseret med GC/FID-metoden, i modsætning til de øvrige analyser med GC/MS-analyse.

Benzin og BTEX-enkeltkomponenter kan måles i udløb fra lysimetrene (effluent) og porevæske (sugecelleprøver) allerede 7 dage efter eksperimentes igangsættelse. Dette kan kun forklares med heterogen transport (makroporetransport) af damp og/eller væske.

Vi har alene fundet benzin og BTEX-enkeltkomponenter i de tidligste analyserunder. Efter omtrent en måneds forløb er der ikke konstateret indhold af benzin eller BTEX-enkeltkomponenter.

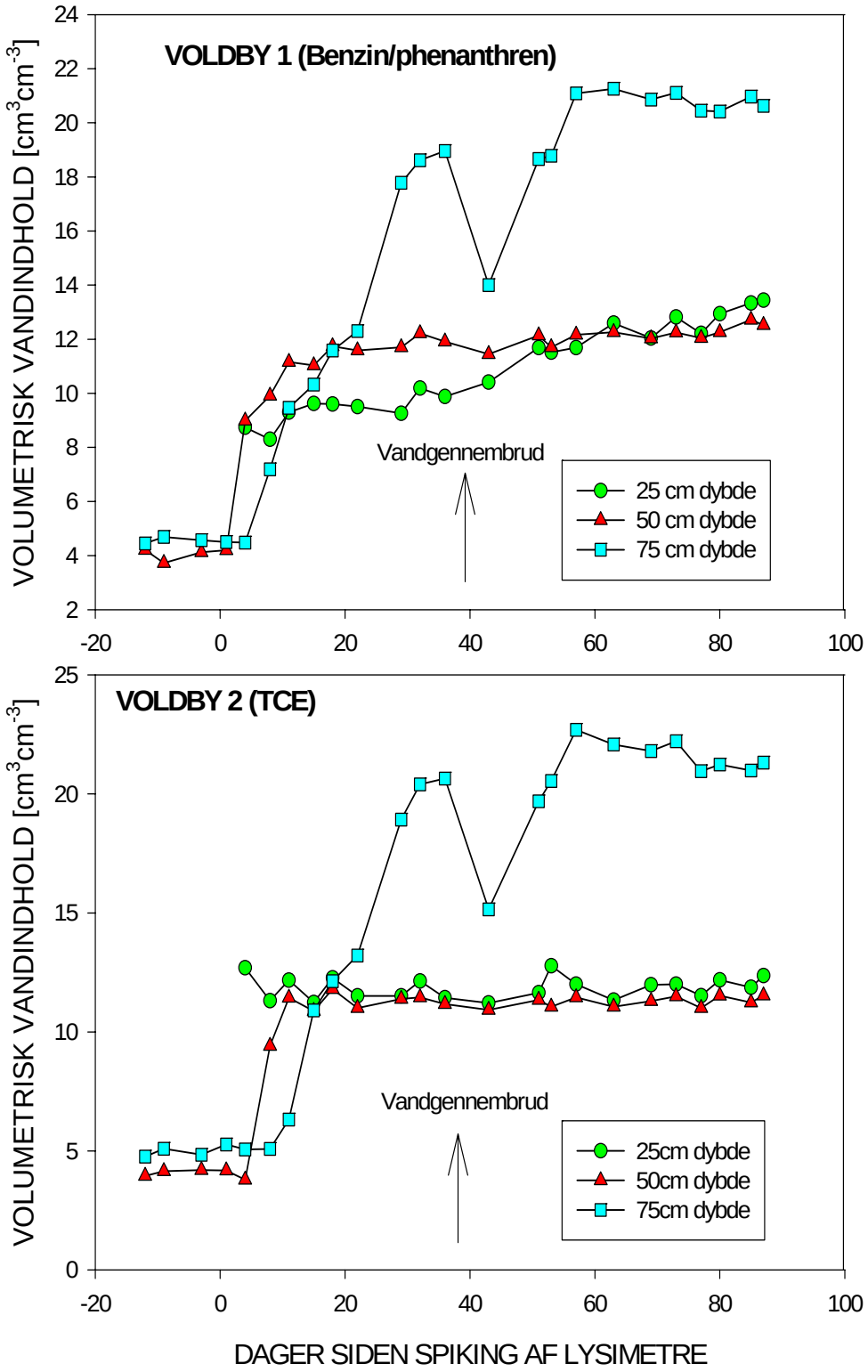
Oftest findes større indhold af benzin og BTEX-enkeltkomponenter i sugeceller af PTFE, end der findes i sugeceller af stål. Dette kan vi ikke forklare, det er i direkte modstrid med resultaterne fra kolonneforsøgene.
I adskillige tilfælde har vi fundet forureningskomponenter i sugecellerne, skønt der på samme tidspunkt ikke blev fundet forureningskomponenter i lysimeterudløbet (effluent).

Også phenanthren kan måles i sugecellerne allerede 7 dage efter eksperimentets igangsættelse. Dette må helt klart skyldes heterogen strømning.

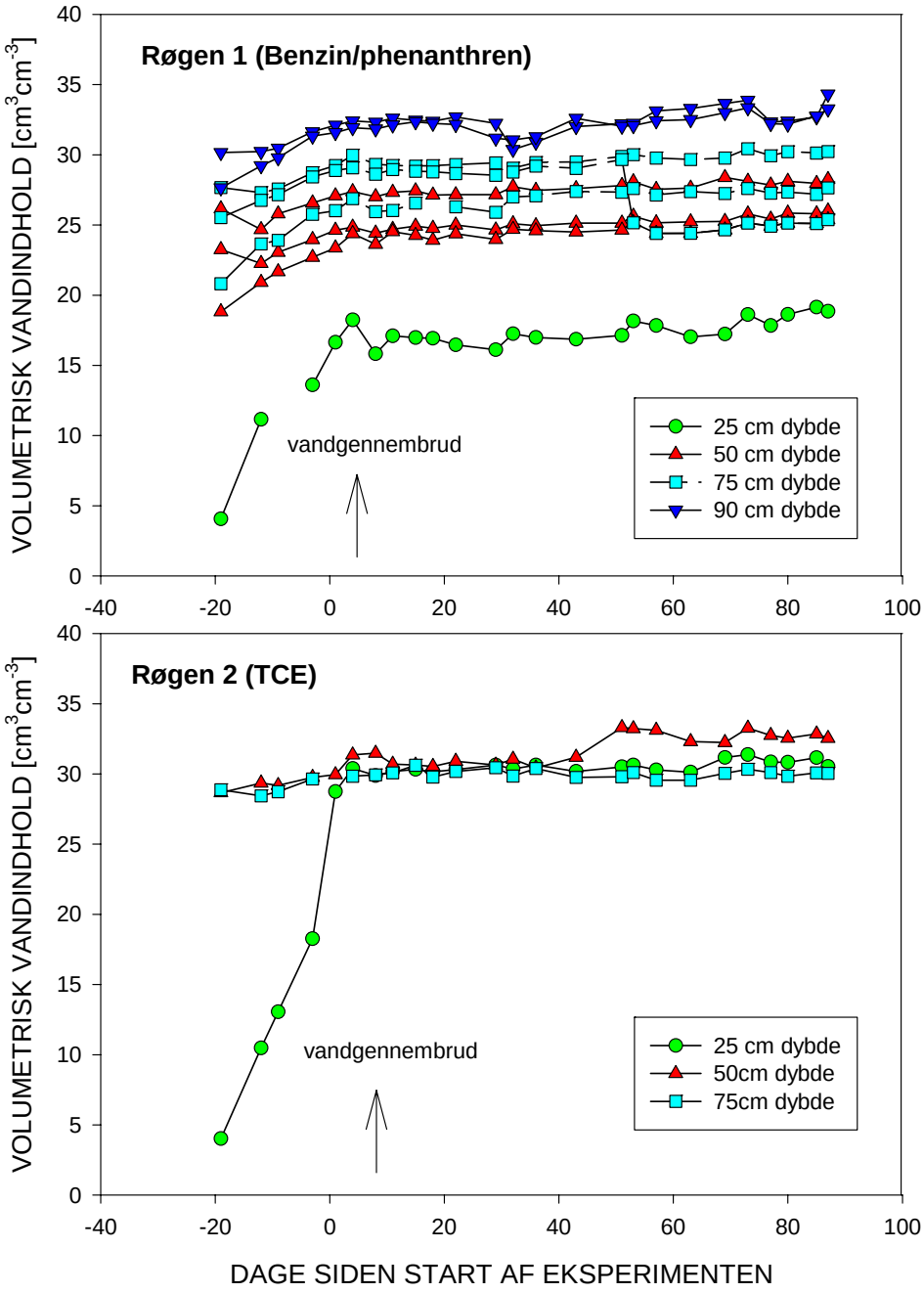
Tabel 10 Resultater fra lysimereksperimentet under lav hydraulisk belastning - Røgen 2. Moræneler med forureningskomponenterne benzin og phenanthren.

Forurenings-Komponent	Dato	Effluent koncentration [mg/l]	Jord ekstraktion [mg/kg TS]	Jordekstraktion fugacitet [mg/l]	Sugecelle koncentration [mg/l]	Vand ekstraktion [mg/l]	Vandekstraktion fugacitet [mg/l]	Vandekstraktion opblanding [mg/l]
TCE	10-09-2001	0,00013	0,0034	0,011		0,00085	0,0089	0,023
	14-09-2001 17-09-2001	0,017			0,040[a] 0,077[a] 0,054[b]			
	04-10-2001 08-10-2001	0,330			0,240[a] 0,110[a] 0,210[b]			
	05-11-2001	0,460						
	03-12-2001	0,590						
	07-12-2001				0,270 0,088 0,320			
	18-12-2001	gået itu			gået tabt 0,860[a] 0,840[b]			

a Porevand opsamlet i PTFE-sugeceller af fabrikatet Prenart.
b Porevand opsamlet i stålsugeceller af fabrikatet Soil Measurement Systems, Tucson, USA.
c Benzinindholdet er beregnet efter fugacitetsprincippet, som om at hele indholdet er n-pentan.



Figur 15 Vandindhold i lysimetre med Voldby sand.



Figur 16 Vandindhold i lysimetre med Røgen ler.

Heller ikke phenanthren er fundet i koncentrationer over detektionsgrænsen efter d. 8/10-2001.

Der er ikke nogen klar forskel i stål- og PTFE-sugecellernes evne til at opsamle phenanthren.

TCE-koncentrationerne i porevæsken fra lerlysimetret har været stadigt stigende gennem forsøgsperioden. Koncentrationerne ligger over de koncentrationer, som efterfølgende er bestemt ved modelsimuleringerne i afsnit 5. Der er forholdsvis god overensstemmelse mellem de fundne koncentrationer i lysimeterudløbet (effluent) og i sugecellerne. Der er ikke nogen forskel i stål- og PTFE-sugecellernes evne til at opsamle TCE.

Sand-lysimetre

Analyseresultaterne for sand-lysimetrene findes i tabel 11 (benzin/phenanthren-forurening) og i tabel 12 (TCE-forurening).

Tabel 11 Resultater fra lysimereksperiment under lav hydraulisk belastning - Voldby 1. Sand med TCE som forureningskomponent.

Forurenings-Komponent	Dato	Effluent koncentration [mg/l]	Jord ekstraktion [mg/kg TS]	Jordeks-traktion fugacitet [mg/l]	Sugecelle koncentration [mg/l]	Vand ekstraktion [mg/l]	Vandeks-traktion fugacitet [mg/l]	Vandeks-traktion opblanding [mg/l]
Benzin	10-10-2001	< 0,05			0,27[a] 0,64[a] 0,25[b]	< 0,05	< 0,058	< 1,54
	02-11-2001 05-11-2001	< 0,05			< 0,05[a] < 0,05[a] < 0,05[b]			
	04-12-2001		18[c, e] 7,2[c, e] 12[c, e]	2,1[c, e] 0,82[c, e] 1,3[c, e]				
Benzen	10-10-2001	< 0,00001			0,00008[a] 0,00026[a] 0,00009[b]	0,00002	0,00028	0,00005757
	02-11-2001 05-11-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] < 0,00001[a] 0,00003[b]			
	04-12-2001	0,00005			< 0,00001[a] < 0,00001[a] 0,00001[b]			
	18-12-2001	0,00002			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
Toluen	10-10-2001	< 0,00001			0,00005[a] 0,00010[a] 0,00010[b]	0,00002	0,00020	0,00055
	02-11-2001 05-11-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] < 0,00001[a] 0,00017[b]			
	04-12-2001	0,00339			0,00001[a] 0,00003[a] 0,00005[b]			
	18-12-2001	0,00067			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
Ethylbenzen	10-10-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]	< 0,00001	< 0,000059	< 0,00027

Tabel 11 Resultater fra lysimereksperiment under lav hydraulisk belastning - Voldby 1. Sand med TCE som forureningskomponent.

Forure-nings-Kompo-nent	Dato	Effluent koncen-tration [mg/l]	Jord ekstrak-tion [mg/kg TS]	Jordeks-traktion fugacitet [mg/l]	Sugecelle koncen-tration [mg/l]	Vand ekstrak-tion [mg/l]	Vandeks-traktion fugacitet [mg/l]	Vandeks-traktion opblan-ding [mg/l]
	02-11-2001 05-11-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
	04-12-2001	0,00036			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
	18-12-2001	0,00034			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
m+p xylen	10-10-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] 0,00003[a] 0,00006[b]	< 0,00001	< 0,000059	< 0,00027
	02-11-2001 05-11-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] < 0,00001[a] 0,00003[b]			
	04-12-2001	0,00091			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
	18-12-2001	0,00017			< 0,00001[a] < 0,00001[a] < 0,00001[b]			
o-xylen	10-10-2001	< 0,00001			0,036[a] 0,056[a] 0,048[b]	0,00003	0,00021	0,00082
	02-11-2001 05-11-2001	< 0,00001			< 0,00001[a] 0,00003[a] 0,00037[b]			
	04-12-2001	0,00762[d]			< 0,00001[a,d] < 0,00001[a,d] < 0,00001[b,d]			

Tabel 11 Resultater fra lysimereksperiment under lav hydraulisk belastning - Voldby 1. Sand med TCE som forureningskomponent.

Forurenings-Komponent	Dato	Effluent koncentration [mg/l]	Jord ekstraktion [mg/kg TS]	Jordekstraktion fugacitet [mg/l]	Sugecelle koncentration [mg/l]	Vand ekstraktion [mg/l]	Vandekstraktion fugacitet [mg/l]	Vandekstraktion opblanding [mg/l]
	18-12-2001	0,00084[d]			< 0,00001[a, d] < 0,00001[a, d] < 0,00001[b, d]			
Phenanthren	03-09-2001 03-09-2001 03-09-2001		9,0 8,9 10,0	1,10 1,09 1,22		0,830	0,998	219
	10-10-2001	(< 0,0003) < 0,00001			(< 0,0003[a]) < 0,00001 (< 0,0003[a]) < 0,00001[a] (< 0,0003[b]) < 0,00001[b]	(< 0,0003) < 0,00001	(<0,00038) < 0,000013	(< 0,0092) < 0,00027
	02-11-01 05-11-2001	 (< 0,003) < 0,00001			(< 0,0003[a]) < 0,00001 (< 0,0003[a]) < 0,00001 (< 0,0003[b]) < 0,00001			
	04-12-2001		< 0,1[c, e] < 0,1[c, e] < 0,1[c, e]	< 0,01[c, e] < 0,01[c, e] < 0,01[c, e]	(< 0,0003[a]) (< 0,0003[a]) (< 0,0003[b])			

a Porevand opsamlet i stålsugeceller af fabrikatet Soil Measurement Systems, Tucson, USA.
b Porevand opsamlet i PTFE-sugeceller af fabrikatet Prenart.
c Benzinindholdet er beregnet efter fugacitetsprincippet, som om at hele indholdet er n-pentan.
d Analyserne er udført med purge- and trap-metoden.
e Jordprøverne er udtaget 0,10-0,20 m under jordoverfladen.
( ) Phenanthrenværdier i parentes er analyseret med GC/FID-metoden i modsætning til de øvrige analyser med GC/MS-analyse.

Langt hen i forsøgsperioden kan der konstateres indhold af nogle af BTEX-komponenterne. Dette står i modsætning til resultaterne fra lerlysimetret, hvor der kun kunne konstateres kulbrinter (benzin og BTEX-enkeltkomponenter) i omtrent en måned. For BTEX-enkeltkomponenterne er der generelt fundet større koncentrationer i lysimeterudløbet (effluent) end i sugecellerne.

Vi har ikke kunnet konstatere indhold af phenanthren hverken i lysimeterudløbet (effluent) eller i vand opsamlet i sugeceller.

Tabel 12 Resultater fra lysimereksperiment under lav hydraulisk belastning - Voldby 2. Sand med TCE som forureningskomponent.

Forurenings-Komponent	Dato	Effluent koncentration [mg/l]	Jord ekstraktion [mg/kg TS]	Jordekstraktion fugacitet [mg/l]	Sugecelle koncentration [mg/l]	Vand ekstraktion [mg/l]	Vandekstraktion fugacitet [mg/l]	Vandekstraktion opblanding [mg/l]
TCE	10-10-2001	0,019			0,014[a] 0,020[a] 0,019[b]	0,0068	0,088	0,254
	02-11-2001 05-11-2001	0,021			0,011[a] 0,011[a] 0,012[b]			
	04-12-2001 07-12-2001	< 0,00001			0,0056[a] 0,0053[a] 0,0066[b]			
	18-12-2001				Gået itu			

a Porevand opsamlet i stålsugeceller af fabrikatet Soil Measurement Systems, Tucson, USA.
b Porevand opsamlet i PTFE-sugeceller af fabrikatet Prenart.
c Benzinindholdet er beregnet efter fugacitetsprincippet, som om at hele indholdet er n-pentan.

TCE-koncentrationerne har været svagt faldende gennem forsøgsperioden, men størrelsesordenen af TCE-koncentrationerne har svaret nogenlunde til koncentrationerne, som er bestemt ved de efterfølgende modelberegninger; se afsnit 5. Der er forholdsvis god overensstemmelse mellem de fundne koncentrationer i lysimeterudløbet (efflluent) og i sugecellerne. Der er ikke nogen mærkbar forskel i stål- og PTFE-sugecellernes evne til at opsamle TCE.

4.4 Lysimeterforsøg med høj hydraulisk belastning

4.4.1 Analyseresultater (forureningskoncentration)

Analyseresultaterne fra lysimeterforsøgene med høj hydraulisk belastning fremgår af tabellerne 13-16.

Morænelerer-lysimetre
Analyseparemetre for moræneler-lysimetrene findes i tabellerne 13 (Røgen 1) og 14 (Røgen 2).

Tabel 13 High-flow lysimeterforsøg. Indhold af forureningskomponenter i porevæsken (ug/l). Moræneler (Røgen 1) med forureningskomponenternrne benzin, MTBE og TCE.

Prøvenr.	Tids-punkt	Benzen	Toluen	Ethyl-benzen	M- og p-xylen	O-xylen	MTBE	Trichlo-rethen
Effluent-1	18/3 – 11.43	0,30	2,3	0,36	0,65	0,47	190	0,03
Effluent-2	18/3 – 13.26	0,12	0,15	0,16	0,20	0,16	51	< 0,01
Effluent-3	18/3 – 15.37	0,04	0,09	0,06	0,05	0,08	89	0,10
Effluent-4	18/3 – 17.08	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	44	< 0,2
Effluent-5	18/3 – 19.50	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	380	< 0,2
Effluent-6	19/3 – 02.10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	950	< 0,2
Effluent-7	19/3 – 11.26	57	110	0,34	0,79	12	1.700	5,2
Effluent-8	19/3 – 13.08	290	700	2,0	9,4	86	2.700	26
Effluent-8*	19/3 – 19.45	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	11.000	23
Sugecelle A1	18/3 – 15.30	0,05	0,16	0,07	0,07	0,11	82	0,21
Sugecelle A2	18/3 – 17.52	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	77	< 0,2
Sugecelle A3	18/3 – 20.10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	73	< 0,2
Sugecelle A4	19/3 – 01.39	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	76	< 0,2
Sugecelle A5	19/3 – 06.55	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	81	< 0,2
Sugecelle A6	19/3 – 11.18	4,5	13	0,09	0,09	0,12	310	0,49
Sugecelle A7	19/3 – 14.10	15	53	0,19	0,14	0,44	830	1,2
Sugecelle A8	19/3 – 17.15	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2.300	< 0,2
Sugecelle A9	19/3 – 23.05	< 0,1	8,7	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1.800	630
Sugecelle B1	18/3 – 21.30	mangler	mangler	mangler	mangler	mangler	mangler	mangler
Sugecelle B2	19/3 – 01.45	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	160	< 0,2
Sugecelle B3	19/3 – 06.50	1,0	0,21	0,02	0,03	0,03	410	400
Sugecelle B4	19/3 – 12.38	1,5	1,8	0,07	0,08	0,10	370	1,7
Sugecelle B5	19/3 – 16.34	72	150	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3.600	< 0,2
Sugecelle B6	19/3 – 23.10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5.700	< 0,2
Sugecelle C1*	18/3 – 15.30	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	110	7,7
Sugecelle C1	19/3 – 04.25	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1.100	< 0,2

Jordprø-ve A		< 1,1 (< 1,3) < 1,0 (< 1,1) **< 440**	< 0,72 (< 1,3) < 0,66 (< 1,1) **< 270**	< 0,40 (< 1,3) < 0,37 (< 1,1) **< 120**	< 0,40 (< 1,3) < 0,37 (< 1,1) **< 130**	< 0,45 (< 1,3) < 0,42 (< 1,1) **< 150**	7.773 (7.944) 7.761 (7.931) **< 27.400**	< 1,7 (< 2,5) < 3,8 (< 5,7) **9**
Jordprø-ve B		< 1,1 (< 1,1) < 1,1 (< 1,4) **<440**	< 0,68 (< 1,4) < 0,69 (< 1,4) **< 270**	< 0,36 (< 1,4) < 0,37 (< 1,4) **< 120**	< 0,36 (< 1,4) < 0,37 (< 1,4) **< 130**	347 (1.170) < 0,42 (< 1,4) **< 150**	857 (888) 2.615 (2.709) **< 27.400**	< 1,6 (< 2,8) < 4,0 (< 7,1) **8**
Jordprø-ve C		< 1,0 (< 1.2) < 1,0 (< 1,1) **< 440**	< 0,66 (< 1,2) < 0,65 (< 1,1) **< 270**	< 0,37 (< 1,2) < 0,36 (< 1,1) **< 120**	< 0,37 (< 1,2) < 0,36 (< 1,1) **< 130**	50,3 (138) 497 (1.364) **< 150**	2.367 (2.420) 1.891 (1.933) **< 27.400**	< 3,9 (< 5,8) < 3,8 (< 5,7) **17**

Tabel 14 High-flow lysimeterforsøg. Indhold af forureningskomponenter i porevæsken (ug/l). Moræneler (Røgen 2) med forureningskomponen-ternrne benzin, MTBE og TCE.

Prøvenr.	Tids-punkt	Benzen	Toluen	Ethyl-benzen	M- og p-xylen	O-xylen	MTBE	Trichlo-rethen
Effluent-1	18/3 – 11.08	0,08	0,11	0,08	0,11	0,07	1,1	350
Effluent-2	18/3 – 12.00	0,07	0,13	0,07	0,10	0,07	0,35	360
Effluent-3	18/3 – 13.17	0,07	0,09	0,07	0,09	0,07	0,34	340
Effluent-4	18/3 – 14.29	0,05	0,07	0,06	0,07	0,06	0,19	310
Effluent-5	18/3 – 16.10	0,02	0,04	0,01	< 0,01	< 0,01	0,13	260
Effluent-6	18/3 – 17.50	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	300
Effluent-7	19/3 – 9.43	0,05	0,07	0,08	0,09	0,08	1,5	300
Effluent-8	19/3 – 10.24	0,89	3,5	0,12	0,12	0,11	770	110
Effluent-9	19/3 – 13.41	94	500	21	20	32	6.100	670
Effluent-10	19/3 – 22.00	110	320	9,1	18	27	50.000	880
Sugecelle A1	18/3 – 18.05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	390
Sugecelle A2	19/3 – 02.10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	390
Sugecelle A3	19/3 – 11.30	0,41	1,4	0,07	0,08	0,09	270	320
Sugecelle A4	19/3 – 19.30	110	430	9,4	19	24	27.000	990
Sugecelle B1	18/3 – 20.17	mangler	mangler	mangler	mangler	mangler	mangler	mangler
Sugecelle B2	19/3 – 07.30	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	300
Sugecelle B3	19/3 – 15.12	1,5	6,9	0,06	0,06	0,10	890	380
Sugecelle B4	20/3 – 04.05	< 0,1	12	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3.400	270
Sugecelle C1	18/3 – 21.10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	840
Sugecelle C2	19/3 – 06.32	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	900
Sugecelle C3	19/3 – 15.12	< 0,01	0,07	0,02	0,03	0,03	0,81	740
Jordprø-ve A		< 1,0 (< 1,1) < 0,9 (< 1,1) **< 440**	91 (158) < 0,63 (< 1,1) **< 270**	< 0,37 (< 1,1) < 0,35 (< 1,1) **< 120**	< 0,37 (< 1,1) < 0,35 (< 1,1) **< 130**	< 0,42 (< 1,1) < 0,40 (< 1,1) **<150**	11.073 (11.311) 13.758 (14.052) **< 27.400**	492 (735) 420 (627) **68**
Jordprø-ve B		< 0,9 (< 1,0) < 0,9 (< 1,0)	144 (230) 48,5 (77)	< 0,35 (< 1,1) < 0,38 (< 1,1)	< 0,38 (< 1,1) 12,8 (35,6)	< 0,42 (< 1,0) 26,3 (64,9)	8.341 (8.472) 5.252 (5.334)	494 (680) 707 (973)

Tabel 14 High-flow lysimeterforsøg. Indhold af forureningskomponenter i porevæsken (ug/l). Moræneler (Røgen 2) med forureningskomponenternrne benzin, MTBE og TCE.

Prøvenr.	Tids-punkt	Benzen	Toluen	Ethyl-benzen	M- og p-xylen	O-xylen	MTBE	Trichlo-rethen
		< 440	< 270	< 120	< 130	< 150	< 27.400	45
Jordprø-ve C		71 (84) < 1,0 (< 1,1) < 440	648 (1.118) < 0,68 (< 2,1) < 270	11,7 (35,8) 1,25 (3,8) < 120	< 0,36 (< 1,1) < 0,37 (< 1,1) < 130	57,9 (157) 13,4 (36,2) < 150	7.883 (8.050) 1.882 (1.922) < 27.400	1.727 (2.571) 2.049 (3.053) 4.200

Generelt findes forureningskomponenter i udløbsvandet fra start, men indholdet slår først kraftigt igennem mod slutningen af forsøgene. Midt i forsøgsperioden kan der ikke måles indhold af BTEX'er og heller ikke indholdet af TCE i lysimetret med lav koncentration (Røgen 1), men alene af MTBE. Kun i relativt få sugeceller er der konstateret indhold af BTEX'er, med en tendens til stigende koncentrationer gennem forsøgsperioden. Med enkelte undtagelser ses stigende koncentrationer af MTBE og TCE, specielt mod slutningen af perioden, hvor koncentrationerne stiger markant.

BTEX'erne er generelt fundet i lavere koncentrationer i sugecellerne end i udløbsvandet. Ved udvaskningstestene er der kun i enkelte prøver fundet indhold af BTEX'er; i disse tilfælde er der målt koncentrationer i samme størrelse som udløbskoncentrationerne, dog med relativt stor spredning; fortyndingsberegningerne giver her højere koncentrationer end beregningerne, hvor vi har anvendt fugacitetsprincippet. Jordanalyserne har for dårlig detektionsgrænse til (0,1 mg/kg TS), at der har kunnet konstateres indhold af BTEX'er.

For TCE ses ved lave udløbskoncentrationer meget større sugecellekoncentrationer end udløbskoncentrationerne, men ved høje udløbskoncentrationer stemmer de målte indhold i sugeceller og udløbsvand rimeligt overens. Ved udvaskningstestene er der ikke fundet TCE i lysimetret med lav udløbskoncentration (Røgen 1). I lysimetret med høj udløbskoncentration er der til gengæld fundet indhold af TCE i alle 6 analyser. De fra udvaskningstestene beregnede koncentrationer ligger i samme størrelsesorden som udløbskoncentrationerne, der ses imidlertid relativt store spredninger. Ved udvaskningstestene giver fortyndingsberegninger større koncentrationer end fugacitetsberegninger. Omregning af koncentrationer fundet ved almindelige jordanalyser til porevandskoncentrationer har været mulige, da der er konstateret indhold af TCE i alle jordprøver. I lysimetret med høje udløbskoncentrationer (Røgen 2) ligger middelværdien af de ud fra jordanalyser beregnede porevandskoncentrationer tæt på udløbskoncentrationerne, der er dog store variationer i de beregnede værdier. I lysimetret med lave TCE-koncentrationer (Røgen 1) ligger de beregnede porevandskoncentrationer (ud fra jordanalyser) tilsyneladende under de målte udløbskoncentrationer.

For MTBE findes en relativt god overensstemmelse mellem koncentrationer målt i henholdsvis sugeceller og udløbsvand, dog med en tendens til, at sugecellerne undervurderer koncentrationerne ved høje udløbskoncentrationer. Ved udvaskningstestene er der fundet koncentrationer, som ligger i samme størrelsesorden som udløbskoncentrationerne, dog med nogen spredning. Ved udvaskningstestene giver fortyndingsberegninger stort set samme koncentrationer som fugacitetsberegninger (MTBE sorberes kun i ubetydelig grad til jorden). Jordanalyserne har antagelig for høj detektionsgrænse (5 mg/kg TS) til, at der har kunnet konstateres indhold af MTBE.

Der er ikke konstateret nogen klar forskel i stål- og PTFE-sugecellernes evne til at opsamle TCE og MTBE, mens der synes at være lavere koncentrationer af BTEX'er i stålsugecellerne end i PTFE-sugecellerne. Dette er i modstrid med resultaterne fra de tidligere gennemførte kolonneforsøg.

Sand-lysimetre
Analyseparametrene for sand-lysimetrene findes i tabellerne 15 (Voldby 1) og 16 (Voldby 2).

Tabel 15 High-flow lysimeterforsøg. Indhold af forureningskomponenter i porevæsken (ug/l). Sand (Voldby 1) med forureningskomponenternrne benzin, MTBE og TCE.

Prøvenr.	Tids-punkt	Benzen	Toluen	Ethyl-benzen	M- og p-xylen	O-xylen	MTBE	Trichlo-rethen
Effluent-1	18/3 – 17.17	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	320
Effluent-2	18/3 – 19.42	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	36	< 0,1
Effluent-3	18/3 – 22.31	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	31	< 0,2
Effluent-4	19/3 – 01.50	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	26	< 0,2
Effluent-5	19/3 – 07.50	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	16	< 0,2
Effluent-6	19/3 – 13.53	0,04	0,37	0,03	0,04	0,06	92	1,4
Effluent-7	19/3 – 16.45	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	15	< 0,2
Effluent-8	19/3 – 19.45	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	10	< 0,2
Effluent-9	20/3 – 09.35	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	7,2	< 0,2
Sugecelle A1	18/3 – 22.16	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	20	< 0,2
Sugecelle A2	19/3 – 07.45	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	6,0	< 0,2
Sugecelle A3	19/3 – 16.55	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5,2	< 0,02
Sugecelle A4	20/3 – 09.38	690	1.100	9,4	48	28	530	68
Sugecelle B1	18/3 – 22.22	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	28	< 0,2
Sugecelle B2	19/3 – 08.45	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	6,0	< 0,2
Sugecelle B3	19/3 – 17.09	23	15	< 0,1	< 0,1	< 0,1	4,8	< 0,2
Sugecelle B4	20/3 – 09.50	740	1.200	33	64	33	560	74
Sugecelle C1	18/3 – 22.44	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	70	< 0,2
Sugecelle C2	19/3 – 08.45	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	21	< 0,2
Suge-celle-C3	19/3 – 18.32	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	12	< 0,2
Suge-celle-C4	20/3 – 10.30	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	11	< 0,2
Jordprø-ve A		323 (395) 834 (1.023) **< 460**	< 0,87 (< 1,4) 600 (974) **< 350**	< 0,54 (< 1,4) 292 (779) **< 200**	< 0,54 (< 1,4) 208 (552) **< 200**	503 (1.158) 5.230 (12.177) **< 230**	11.584 (11.857) 10.150 (10.391) **< 27.700**	< 1,9 (< 2,8) 128 (195) **21**
Jordprø-ve B		< 1,0 (< 1,2) < 1,0 (< 1,1) **< 460**	< 0,81 (< 1,2) < 0,78 (< 1,1) **< 350**	< 0,52 (< 1,2) < 0,50 (< 1,1) **< 200**	< 0,52 (< 1,2) < 0,50 (< 1,1) **< 200**	< 0,58 (< 1,2) < 0,56 (< 1,1) **< 230**	966 (981) 2.800 (2.844) **< 27.700**	< 1,7 (< 2,4) < 4,2 (< 5,7) **13**
Jordprø-ve C		57 (65)	< 0,80 (< 1,2)	< 0,51 (< 1,2)	< 0,51 (< 1,2)	355 (719)	5.478 (5.566)	7,1 (9,6)

Tabel 15 High-flow lysimeterforsøg. Indhold af forureningskomponenter i porevæsken (ug/l). Sand (Voldby 1) med forureningskomponenternrne benzin, MTBE og TCE.

Prøvenr.	Tids-punkt	Benzen	Toluen	Ethyl-benzen	M- og p-xylen	O-xylen	MTBE	Trichlo-rethen
		556 (638) **510**	6.807 (9.925) **720**	776 (1.772) **< 200**	2597 (5.908) **< 200**	5.359 (10.870) **< 230**	5.931 (6.026) **< 27.700**	105 (142) **41**

Tal angivet med kursiv er beregnet ud fra udvaskningstest ved hjælp af fugacitetsprincippet eller (angivet i parentes – ud fra en simpel fortyndingsberegning).
Tal som er angivet med fed tekst er beregnet ud fra jordkoncentrationer vha. fugacitetsprincippet - regnearket JAGG.

Tabel 16 High-flow lysimeterforsøg. Indhold af forureningskomponenter i porevæsken (ug/l). Sand (Voldby 2) med forureningskomponenternrne benzin, MTBE og TCE.

Prøvenr.	Tids-punkt	Benzen	Toluen	Ethyl-benzen	M- og p-xylen	O-xylen	MTBE	Trichlo-rethen
Effluent-1	18/3 – 13.25	0,03	0,05	0,09	0,04	0,06	0,31	0,84
Effluent-2	18/3 – 17.22	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,2
Effluent-3	18/3 – 19.10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,2
Effluent-4	18/3 – 22.22	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,2
Effluent-5	19/3 – 03.45	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,2
Effluent-6	19/3 – 11.45	0,02	0,06	0,05	0,06	0,06	1,5	0,67
Effluent-7	19/3 – 15.05	< 0,01	0,04	0,02	0,03	0,03	1,7	0,53
Effluent-8	19/3 – 16.58	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3,6	< 0,2
Effluent-9	20/3 – 03.42	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3,6	< 0,2
Sugecelle A1	18/3 – 19.18	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,2
Sugecelle A2	19/3 – 02.35	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,2
Sugecelle A3	19/3 – 14.37	< 0,01	0,08	0,02	0,03	0,03	2,5	0,49
Sugecelle A4	20/3 – 03.48	44	130	< 0,1	< 0,1	< 0,1	4,0	580
Sugecelle B1	18/3 – 19.16	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,2
Sugecelle B2	19/3 – 02.32	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,2
Sugecelle B3	19/3 – 14.35	< 0,01	0,11	0,02	0,03	0,04	5,9	0,51
Sugecelle B4	20/3 – 03.48	130	360	< 0,1	< 0,1	< 0,1	9,2	1.100
Sugecelle C1	18/3 – 19.31	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	7,3
Sugecelle C2	19/3 – 02.35	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	6,8
Sugecelle C3	19/3 – 15.04	< 0,01	0,05	0,02	0,03	0,03	1,2	4,4
Sugecelle C4	20/3 – 03.58	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,2
Jordprø-ve A		114 (133) < 1,1 (< 1,2) **< 460**	362 (545) < 0,82 (< 1,2) **1.700**	< 0,51 (< 1,2) < 0,52 (< 1,2) **< 200**	< 0,51 (< 1,2) < 0,52 (< 1,2) **< 200**	19,5 (41) < 0,59 (< 1,2) **< 230**	22.610 (23.026) 39.041 (39.760) **< 27.700**	1.639 (2.303) 486 (683) **6.700**
Jordprø-ve B		30,0 (35,4) 152 (179) **< 460**	215 (329) < 0,84 (< 1,3) **< 350**	296 (721) < 0,53 (< 1,3) **< 200**	< 0,52 (< 1,3) < 0,53 (< 1,3) **< 200**	648 (1.391) 89 (192) **< 230**	10.419 (10.620) 17.578 (17.918) **< 27.700**	1.509 (2.149) 1.618 (2.304) **60**
Jordprø-		135	< 0,81	< 0,51	< 0,52	52,9	14.277	1.309

Tabel 16 High-flow lysimeterforsøg. Indhold af forureningskomponenter i porevæsken (ug/l). Sand (Voldby 2) med forureningskomponenternrne benzin, MTBE og TCE.

Prøvenr.	Tids-punkt	Benzen	Toluen	Ethyl-benzen	M- og p-xylen	O-xylen	MTBE	Trichlo-rethen
ve C		(157) 127 (147) **< 460**	(< 1,2) < 0,82 (< 1,2) **1.500**	(< 1,2) 1,77 (4,2) **< 200**	(< 1,2) < 0,52 (< 1,2) **< 200**	(110) 52,4 (109) **< 230**	(14.527) 27.762 (28.250) **< 27.700**	(1.816) 1.150 (1.597) **5.600**

BTEX-komponenterne findes ikke i udløbsvandet fra start, men flere målinger synes at vise, at stoffronten med BTEX'er netop slår igennem ved forsøgets afslutning. De målte MTBE-koncentrationer svinger noget, men er generelt stigende gennem forsøgsperioden. I lysimetret med høj MTBE-koncentration (Voldby 1) er der målt faldende koncentration over de sidste tre prøvetagninger af udløbsvandet, men på samme tidspunkt stiger koncentrationen i flere af sugecellerne kraftigt. Indholdet af TCE svinger noget; det er generelt lavt, men i flere af de seneste sugecelleprøver findes meget høje koncentrationer. Også for TCE synes stoffronten således at være ved at slå igennem.

Generelt er der kun i få tilfælde konstateret indhold af BTEX'er i sugeceller eller i udløbsvand. Ved afslutning af forsøget, hvor der er målt enkelte høje koncentrationer i sugecellerne findes ikke tilsvarende høje koncentrationer i udløbsvandet. Dette kan formentlig forklares ved, at stoffronten netop er ved at slå igennem, og ikke har nået lysimeterudløbet endnu. Ved udvaskningstestene er der meget store variationer i de beregnede porevandskoncentrationer, hvilket gør tallene vanskelige at tolke. Også denne meget store spredning kan eventuelt skyldes, at stoffronten netop er ved at passere ved forsøgsafslutningen. Jordanalyserne har for dårlig detektionsgrænse (0,1 mg/kg TS) til, at der har kunnet konstateres indhold af BTEX'er.

For TCE ses relativt store startkoncentrationer i udløbsvandet, hvorefter der stort set ikke konstateres indhold af TCE; i enkelte tilfælde er der dog målt små koncentrationer af TCE. I sugecellerne er der konstateret indhold af TCE ved de sidste prøvetagninger. I flere sugeceller måles stærkt stigende koncentrationer mod forsøgsafslutningen. Ved udvaskningstestene er der beregnet store porevandskoncentrationer for TCE, klart større koncentrationer end der er målt i sugeceller og udløbsvand. Også porevandskoncentrationer beregnet ud fra almindelige jordanalyser giver meget store TCE-koncentrationer, oftest endnu større porevandskoncentrationer end beregnet ud fra udvaskningstestene.

For MTBE synes der at være en relativt god overensstemmelse mellem koncentrationer målt i henholdsvis sugeceller og udløbsvand, dog med en tendens til, at der ved afslutningen af forsøget måles højere koncentrationer i sugecellerne end i udløbsvandet. Porevandskoncentrationerne bestemt ved udvaskningstest er langt højere end de koncentrationer, som måles i henholdsvis sugeceller og udløbsvand. Jordanalyserne har for dårlig detektionsgrænse (5 mg/kg TS) til, at der har kunnet konstateres indhold af MTBE.

I forbindelse med prøvetagning fra sandlysimetrene er der ikke konstateret nogen klar forskel i stål- og PTFE-sugecellernes evne til at opsamle de anvendte forureningskomponenter.

4.4.2 Diskussion og sammenfatning af resultater

I lysimetrene sker transport af flygtige komponenter såvel gradvist opad, hvilket medfører stoftab ved fordampning, som nedad ved en kombineret gasdiffusion og transport af opløst stof. En modellering af stoftransporten viser, at der under forsøget med lav hydraulisk belastning kan være sket fordampningstab af omkring 99% af den injicerede masse af TCE indenfor 200 til 1600 timer, se rapportens bilag. Der blev derfor gennemført supplerende lysimeterforsøg under høj hydraulisk belastning, hvor stoftabet ved fordampning ville blive langt mindre, se rapportens bilag. De resultater, som efterfølgende diskuteres, stammer hovedsageligt fra forsøgene med høj hydraulisk belastning.

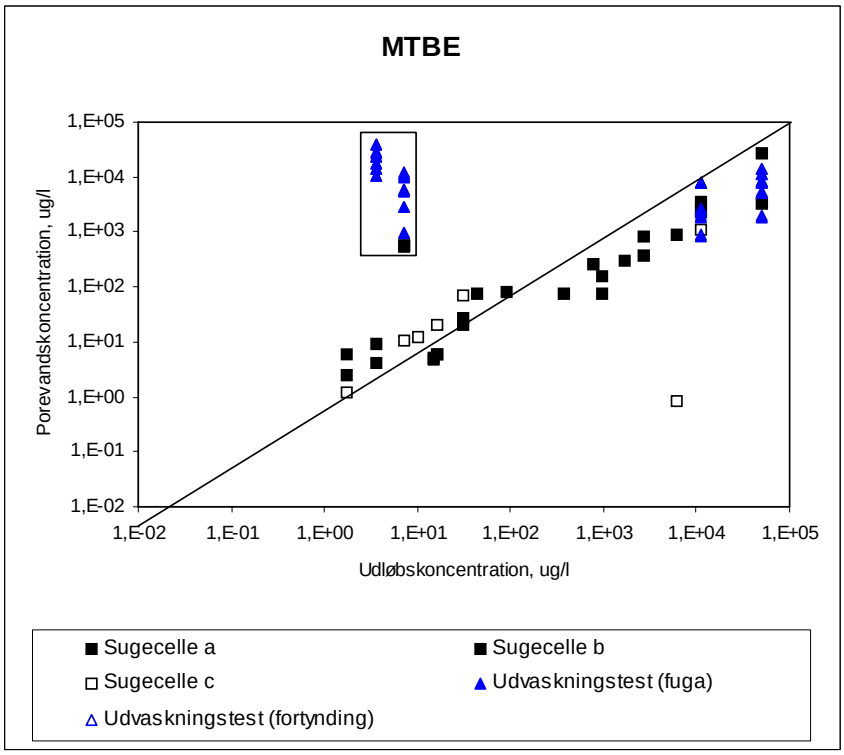
Udvaskningen er afhængig af jordtype og strømningsbetingelser. Som det måtte forventes har vi højere udløbskoncentrationer i de kortvarige forsøg med stor hydraulisk belastning end i langtidsforsøgene med lav hydraulisk belastning. Måske er det mere overraskende, at udløbs- og porevandskoncentrationerne er højere i Røgen-lysimetrene (ler) end i Voldby-lysimetrene (sand). Dette skyldes formodentlig det højere vandindhold i leren (ca. 30 vol%) i forhold til sandet (5-10 vol%), hvilket medførte mindre fordampningstab af forureningskomponenter fra lysimetrene med ler. Endvidere skyldes de højere udløbskoncentrationer i Røgen-lysimetrene, at der er sket preferentiel transport i lerens makroporer, hvilket bl.a. kan ses af, at gennembrudstiden var langt mindre end i lysimetrene med sand. Allerede det først opsamlede udløbsvand (effluent) indeholdt de injicerede forureningskomponenter.

Figurene 17-19 viser såkaldte scatter-plots (for henholdsvis MTBE, TCE og benzen), hvor vi sammenligner beregnede porevandskoncentrationer med målte udløbskoncentrationer. Der er store spredninger i tallene. Nogle iøjnefaldende overestimater af porevandskoncentrationerne (indrammet på figurerne 17-19) stammer fra forsøgene med høj hydraulisk belastning i Voldby-sand. Åbenbart har en stejl front med opløste forureningskomponenter nået 90 cm's dybde, hvor porevandet og jordprøverne er udtaget, mens fronten endnu ikke har nået udløbet i bunden af lysimetret. Effekten viser, hvor vanskeligt det i intaktjord kan være at estimere fluxe og porevandskoncentrationer, hvis der optræder stejle koncentrationsgradienter.

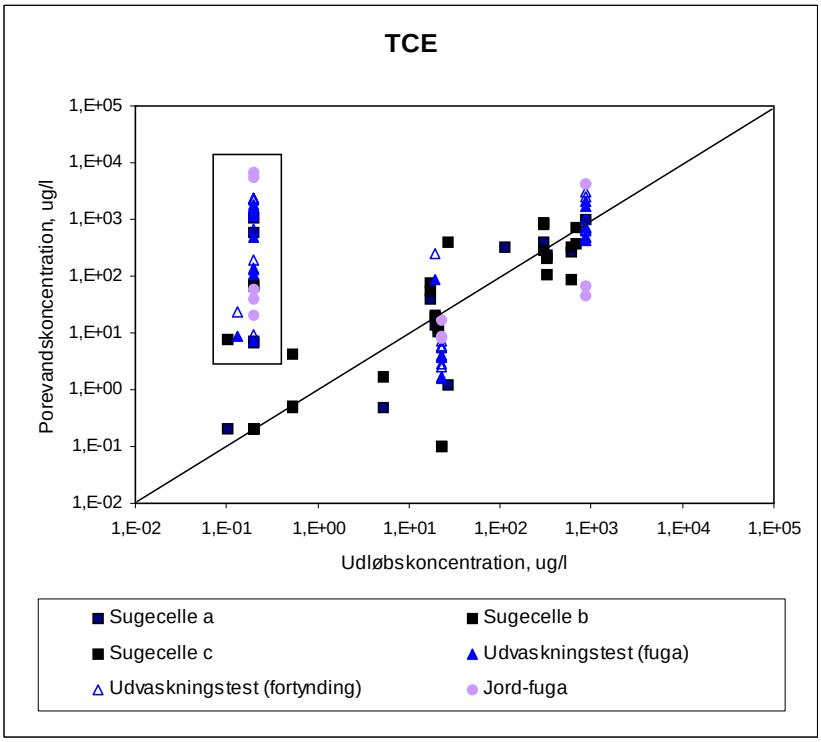
For MTBE stemmer de porevandskoncentrationer, som er bestemt ud fra de to typer sugeceller og udvaskningstest, generelt godt overens med udløbskoncentrationerne – se figur 17. I Røgen-ler, specielt ved høje koncentrationer, har metoderne dog en svag tendens til at underestimere MTBE-koncentrationen i porevandet, dette kan muligvis forklares med den høje strømningshastighed i makroporerne.

Tilsvarende underestimater kan dog ikke ses for TCE, se figur 18. For TCE er spredningen i de beregnede porevandskoncentrationer langt større end for MTBE, dog med mere ensartede resultater ved koncentrationer omkring 10-100 ug/l. PTFE/kvarts-sugeceller og stålsugeceller gav her resultater i samme koncentrationsniveau, i modsætning til laboratorieeksperimenterne, hvor de klart højeste koncentrationer blev målt i stålsugecellerne. Muligvis er sorptionen til PTFE/kvarts-sugecellerne afhængig af TCE-koncentrationerne.

Udvaskningstestene giver rimelige bestemmelser af TCE-koncentrationerne i porevandet i Røgen-leren.



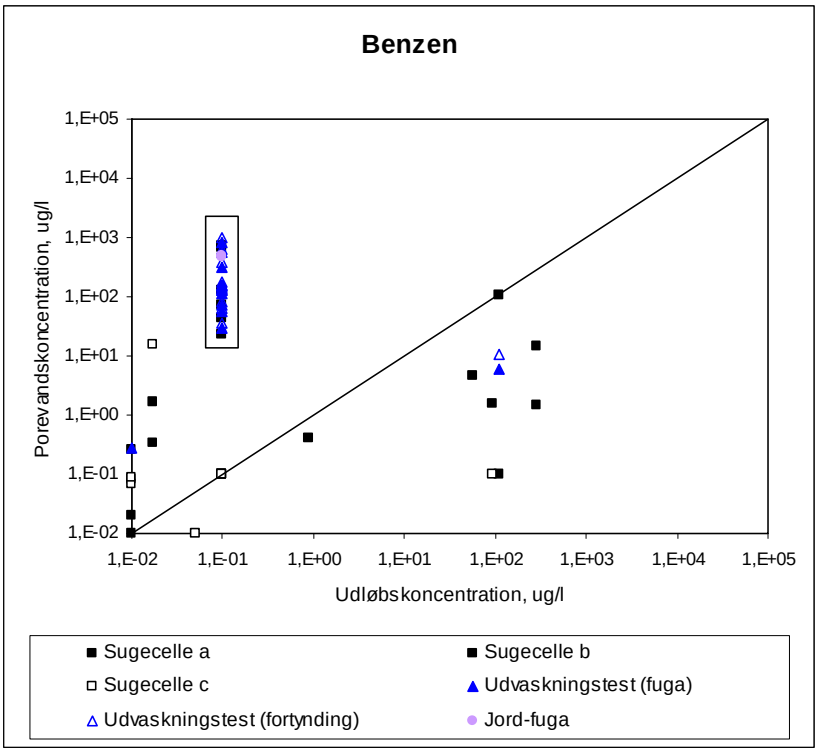
Figur 17 Lysimeterforsøg med MTBE. Målte/beregnede værdier af porevandens indhold af MTBE er, for hver af de anvendte prøvetagnings- og beregningsmetoder, angivet som funktion af udløbskoncentrationen.



Figur 18 Lysimeterforsøg med TCE. Målte/beregnede værdier af porevandens indhold af TCE er, for hver af de anvendte prøvetagnings- og beregningsmetoder, angivet som funktion af udløbskoncentrationen.

Bestemmelserne af porevandskoncentrationerne af benzen (og andre aromater) er dårlig for alle de anvendte prøvetagningsmetoder, se figur 19. Ses bort fra de indrammede resultater, som stammer fra de tidligere nævnte for-

søg med den stejle forureningsfront i Voldby-sand, så underestimeres benzen-koncentrationerne generelt ved samtlige metoder.



Figur 19 Lysimeterforsøg med benzen. Målte/beregnede værdier af porevandens indhold af benzen er, for hver af de anvendte prøvetagnings- og beregningsmetoder, angivet som funktion af udløbskoncentrationen.

5 Konklusion og anbefaling

Det har længe været kendt, at det med sædvanlige prøvetagnings- og analysemetoder er vanskeligt at beregne/forudsige den påvirkning som udvaskningen af en jordforurening forårsager for grundvandet.

I dette projekt har vi prøvet at anvende og sammenligne en række metoder til udtagning/beregning af koncentrationer af mobilt porevand:

- Udcentrifugering af porevand fra en jordkerne.
- Sugeceller (af henholdsvis PTFE/kvarts og stål).
- Opsamling af eluat.
- Jordprøvetagning med beregning af porevandskoncentrationer ved hjælp af fugacitetsprincippet (regnearket JAGG /8/).
- Poreluftprøvetagning med beregning af porevandskoncentrationer ved hjælp af fugacitetsprincippet (regnearket JAGG /8/).
- Udvaskningstest (med tilhørende fortyndingsberegninger og beregninger efter fugacitetsprincippet).

I det følgende findes en kortfattet konklusion og anbefaling vedrørende de prøvetagningsmetoder, som er anvendt i projektet.

5.1 Konklusion

Ud fra de udførte kolonneforsøg i laboratoriet sås nogle forholdsvis klare og entydige resultater. Desværre var resultaterne fra lysimeterforsøgene i felten, såvel forsøgene med lav som med høj hydraulisk belastning, langt mere uklare og vanskelige at tolke.

Sammenfattende indikerer resultaterne af vores forsøg, at standardanalyse af udtagne jordprøver, med efterfølgende ligevægtsberegning af porevandskoncentrationen under anvendelse af fugacitetsprincippet, kan anvendes til forudsigelse af udvaskning af MTBE, og tildels også for TCE. Metoden giver imidlertid utilfredsstillende resultater for benzin og phenanthren, blandt andet fordi standard-analyserne har detektionsgrænser for benzin og BTEX'er, som er alt for høje i denne sammenhæng.

Beregning af porevandskoncentrationer ud fra jordanalyser og ligevægtsbetragtninger (fugacitetsprincippet) har traditionelt været anset som et overestimat af forureningspåvirkningen. I laboratorieforsøgene undervurderede metoden imidlertid porevandskoncentrationen, mens metoden i lysimeterforsøgene gav såvel undervurderinger som overvurderinger af porevandskoncentrationerne.

De udførte udvaskningstest (vandig ekstraktion) med efterfølgende ligevægtsberegninger efter fugacitetsprincippet har for TCE og MTBE givet omtrent samme porevandskoncentrationer som ovennævnte standardanalyser af jordprøver med efterfølgende ligevægtsberegninger. Sammenhørende koncentra-

tioner bestemt ved den anvendte udvaskningstest viser dog mindre variationer, end sammenhørende koncentrationer bestemt ud fra almindelige jordanalyser (med tilhørende fugacitetsberegning af porevandskoncentrationen). For benzinkomponenter og phenanthren er der ved udvaskningstestene kun genfundet i størrelsesordenen 10-20 % af porevæskekoncentrationen. Metoden er meget følsom over for opnåelse af sorptions-ligevægt i jorden.

Det har fra flere sider været ønsket, at der blev estimeret typiske korrektionsfaktorer, således at porevandskoncentrationer beregnet ud fra jordanalyser eller udvaskningstest kan korrigeres til at stemme bedre overens med de "reelle" porevandskoncentrationer. Pt. mangler der imidlertid vidensgrundlag for at kunne beregne sådanne korrektionsfaktorer, som må forventes at være afhængige af en lang række forhold som fx forureningskomponent, forureningshistorie og alder (især mht. "aging" effekter på ad- og desorption), jordens potentiale for stoftransport sammen med mobile kolloider og opløst organisk stof, samt jordtype (herunder indhold og sammensætning af jordens naturlige organiske stof) og nedbørsforhold. De her udførte forsøg giver ikke grundlag for et estimat at sådanne korrektionsfaktorer.

Udtagelse af poreluft med efterfølgende analyser og ligevægtsberegninger af porevandskoncentrationen kan, ud fra de her udførte forsøg, ikke anbefales. Selv under de meget kontrollerede forhold i kolonneeksperimenterne var poreluftmålingerne helt utilfredsstillende, idet de tilhørende ligevægtsberegninger enten gav spredninger over flere størrelsesordener i porevandskoncentrationerne eller medførte markant underestimering af koncentrationerne.

Ved kolonneforsøgene i laboratoriet gav udtagning af porevand med stålsugeceller i alle tilfælde langt de bedste resultater. Metoden er desværre ret omkostningstung, specielt fordi metoden er ret tidskrævende, og det er vanskeligt at anvende sugeceller i dybder større end nogle ganske få meter. Men hvor det er vigtigt med et meget præcist resultat, hvor der skal udføres langtidsmonitering, eller hvor prøvetagningsudgifterne ikke er afgørende, kan metoden stærkt anbefales. Metoden har nogle tekniske begrænsninger, som skal overvejes nøje i forbindelse med eventuel anvendelse. I tørre perioder må der fx forventes meget lange (måske uhensigtsmæssigt lange) opsamlingsperioder eller der må vandes. For forureningskomponenter, som de aktuelle sugeceller ikke er testet for, er det vigtigt, at der inden brug udføres test for eventuel adsorption til sugecellerne.

5.2 Anbefaling

I det følgende gives en kortfattet anbefaling af prøvetagningsmetode for de stoffer, som blev anvendt i projektet. Man skal være opmærksom på, at de i projektet anvendte udvaskningstest ikke er implementeret som standardanalyser på laboratorierne.

Benzin
Alle testede metoder undervurderer klart indholdet af benzin. Hvis det er praktisk og økonomisk muligt anbefaler vi brug af stålsugeceller, som gav fornuftige metoder i laboratorieforsøgene.

Jordprøvetagning med tilhørende fugacitetsberegning eller tilhørende udvaskningstest (se beskrivelse af den anvendte test i afsnit 3.3) viste utilfredsstillen-

de lav reproduktion af porevandskoncentrationen, og der er store problemer forbundet med jordanalysens høje dektektionsgrænse. Det vil ofte være nødvendigt (blandt andet af praktiske og økonomiske hensyn) at anvende jordprøvetagning med efterfølgende beregninger, men mest på grund af mangel på bedre metoder.

Ved prøvetagning bør man nøje overveje, om man kan få bedre resultater ved at analysere enkeltkomponenter som fx BTEX'erne i stedet for benzin, idet der findes analysemetoder som har meget lave detektionsgrænser for enkeltkomponenter (fx Purge&Trap- metoden).

MTBE
For MTBE kan den anvendte udvaskningstest anbefales. I vores forsøg gav udvaskningstestene stort set samme resultater, som prøveudtagning med sugeceller. Jordanalyser med efterfølgende fugacitetsberegninger kan ikke benyttes, idet detektionsgrænsen for jordanalysen er for høj.

TCE
Også for TCE kan den anvendte udvaskningstest benyttes. I vores forsøg gav udvaskningstestene stort set samme resultater, som prøveudtagning med sugeceller. Resultaterne af jordprøvetagning med tilhørende fugacitetsberegninger udviser større spredning end resultater fra sugeceller og udvaskningstest. Der er dog forholdsvis stor spredning på resultaterne fra alle prøvetagningsmetoder/beregningsmetoder.

Phenanthren
Der foreligger kun et meget begrænset datagrundlag, idet indhold af phenanthren alene kunne måles i forbindelse med kolonneforsøgene (laboratorieforsøg). I disse forsøg gav udtagning af porevand i stålsugeceller, som den eneste metode, en rimelig reproduktion af porevandskoncentrationen.

6 Referencer

/1/ Bestemmelse af forureningskoncentrationen i mobilt porevand i den umættede zone. Projekttilbud.
GEO, Geoteknisk Institut, 2000-09-08.

/2/ Oprydning på forurenede lokaliteter.
Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 6 og 7 - 1998.

/3/ Kjærgaard, M.; deJonge, H. og deJonge, L. W.:
Prøvetagning af porevand i umættet zone.
Miljøprojekt nr. 540, Miljøstyrelsen, 2000.

/4/ Christensen, L. B.; Arvin, E. og Jensen, B. K.:
Olieprodukters opløselighed i grundvand
Danmarks Tekniske Højskole, 1987.

/5/ Genuchten, M. Th. van; Leij,F.J; Yates, S.R. 1991.
The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils,
U.S. Salinity Laboratory, Riverside, CA.

/6/ Jacobsen, O. H. 1992.
Unsaturated hydraulic conductivity determined by parameter estimation from one-step outflow experiments.
Statens Plantenavlsforsøg beretning S2183.

/7/ Prøvetagning og analyse af jord.
Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 13 – 1998.

/8/ Manual for program til risikovurderinger med tilhørende regneark
JAGG (Jord, Afdampning, Gas, Grundvand) , vers. 1.5

/9/ Simunek, J; Sejna, M.; van Genuchten, M. Th. 1998.
The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solues in variably-saturated media, version 2.0. U.S. Salinity Laboratory, Riverside CA.

/10/ The Danish Pesticide Leaching Programme, 2001.

/11/ Miljøprojekt 415.
Grundlag for nyttiggørelse af forurenet jord og restprodukter.
Miljøstyrelsen, 1998.

/12/ Metode til testning af udvaskning af organiske stoffer fra jord og restprodukter. Miljøstyrelsen, 2000.

/13/ Van Genuchten, M. th., 1980:
A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil. Sci. Soc. Am. J. 44: 892-898.

/14/ (Faardrup og Slæggerup, The Danish Pesticide Leaching Programme, site description, 2001).

/15/ Per Møldrup, 2002
e-mail cummunication.

Bilag 1

Modelberegninger: fordampning og transport af TCE

Vi har udført modelberegninger for at kunne vurdere og simulere eksperimenternes forløb i lysimetrene, især med henblik på at vurdere gasdiffusionens betydning. TCE er specielt egnet til denne type modelberegninger, fordi TCE, under de gældende aerobe forhold, er så svagt nedbrydeligt, at man kan tillade sig at se bort fra nedbrydning.

Det var oprindeligt meningen, at stoftransporten i lysimetrene skulle simuleres med modellen MACRO, hvis principper og forudsætninger meget summarisk er beskrevet i "Prøvetagning af porevand i mættet zone, Miljøstyrelsen 2000" /3/. Under lysimeterforsøgene med lav hydraulisk ledningsevne havde vi imidlertid meget stort stoftab, hvilket formentlig skyldtes fordampning.

I stedet er foretaget to typer af beregninger. Det første er simple fordampnings beregninger som er gennemført med udgangspunkt i simple diffusionsbetragtninger, som angivet i Miljøstyrelsens vejledning om oprydning på forurenede lokaliteter og tilhørende regneark JAGG /2, 8/.

Det anden metode er simulering med modellen HYDRUS-1D, en endimensional dynamisk transportmodel som simulerer både vand, gas og temperatur transport med variable randbetingelser /9/.

1 Lysimeterforsøg med lav hydraulisk belastning

6.1.1

6.1.2 1.1 Simple diffusionsberegninger

I den første metode beregnes fasefordelingen mellem jord, vand og poreluft med fugacitetsprincippet. Derefter beregnes fordampningsfluksen på basis af koncentrationsgradienten mellem forureningen i jorden og overfladen. De vigtigste parametre, der indgår i beregningerne, er stofspecifikke parametre såsom Henry´s konstanter, Koc og diffusionskonstanterne; se tabel 17. Jord- og lokalitets-specifikke parametre er jordens vandindhold, dybden til forureningen og volumenvægten.

Tabel 17 Parametre benyttet til beregning af simpelt diffusionstab af TCE fra lysimetre.

Relativ volumenandel af luft, Vl (m3/m3)	0.30
Relativ volumenandel af vand Vv (m3/m3):	0.10
Relativ volumenandel af jord, Vj (m3/m3)	0.60
Jordens kornrumvægt (kg/l)	2.65
Jordens indhold af organisk stof, foc	0.001
Fordelingskoefficienten Koc	61.83
Den relative andel af TCE i poreluft i forhold til totalindholdet i jord, fl (Ref. /2/ ligning 11, side 249):	0.36
Jordens volumenvægt (kg/m3)	1590
Total masse af TCE (mg):	4368
Overflade lysimeter (m2):	0.2826
Porøsitet (-):	0.40
Materialekonstant N (-):	6.18E-2
Diffusionskoefficient (m2/s)	8.80E-06
Opblandingsdybde (m):	0.3 (scenario 1) og 0.9 (scenario 2)

Miljøstyrelsen anvender beregningsmetoden statisk, dvs. at der beregnes en instantan fluks, som er basis for den videre risikovurdering. Vi har anvendt beregningsmetoden dynamisk, dvs. at fluksen er integreret over et vist tidsrum. Hefter udføres en massebalance, hvorved man kan beregne den mængde af TCE, der er fordampet, hvorefter fluksen beregnes igen, osv. Beregningsmetoden kan dog ikke tage højde for vertikal transport af TCE, og heller ikke for ændringer i vandindholdet, og dermed diffusionskonstanten, i lysimetret. Begge begrænsninger er problematiske i forbindelse med de udførte lysimeterforsøg. Derfor er der regnet med to scenarier, som repræsenterer to ydersituationer:

- I det første scenario er der regnet med en momentan opblandingsdybde på 0,9 m, hvilket er den størst mulige opblandingsdybde i lysimetret. Det antages således, at TCE har spredt sig over hele lysimetret umiddelbart efter forureningsinjicering (momentan spredning), hvorefter fordampning finder sted.

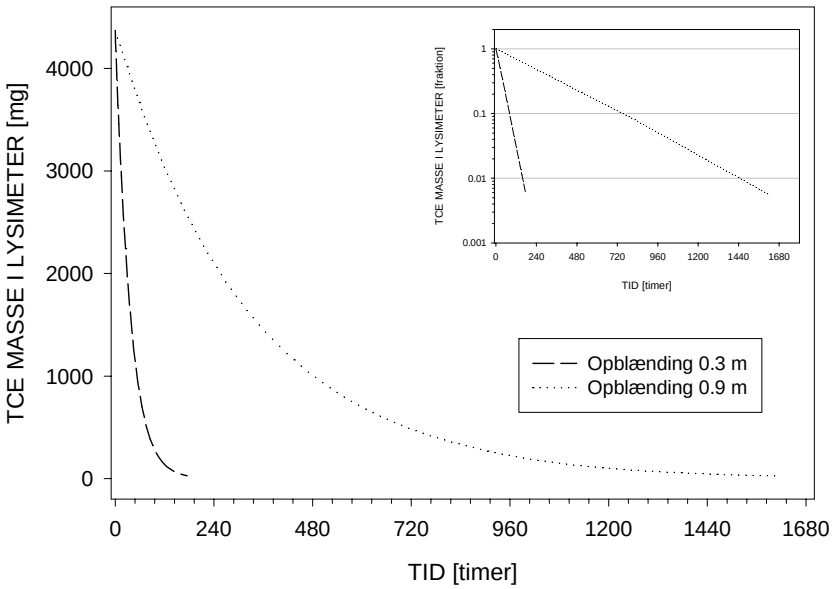
  Dette scenario simulerer den mindst mulige fordampning fra lysimetret. Den aktuelle fordampning vil være større, fordi hele forureningsmassen med TCE i starten befinder sig i den allerøverste del af lysimetret, hvorved diffusionsgradienten opad er meget højere end simuleret.

- I det andet scenario er der regnet med en meget opblandingsdybde på 0,3 m. Det vil sige, at det antages, at TCE momentant (til tidspunktet: t = 0) har spredt sig over en dybden 0.1-0.4 m, hvorfra efterfølgende fordampning finder sted.

  Det andet scenario overvurderer formentlig fordampningen fra sandlysimetret, men er formentlig mere realistisk for Røgen ler-lysimetret. I Røgen-ler, som i lysimetret befinder sig 40-100 cm under jordoverfladen, er vandindholdet meget højere end i Voldby-sandet, og derfor er gasdiffusionkonstanten meget lavere. Det antages, at der ikke er TCE transport nedenud af lysimeteret, da dette har været lukket indtil vandgennembrud. Vandgennembruddet fandt sted efter 100-175 timer i Røgen-leren, og efter ca. 912 timer (38 dage) i Voldby-sandet.

Resultatet af beregningerne af de to scenarier er vist på figur 20, hvor fordampning fra den momentane opblanding over 0,3 m er vist med stiplet kurve mens fordampningen fra momentan opblanding over 0,9 m er vist med den prikkede kurve.

Beregningerne viser, at den tid, som det tager for 99% af den initielle TCE-masse at fordampe, ligger på henholdsvis ca. 200 og ca. 1600 timer for de to ovennævnte scenarier. Med ovenstående betragtninger om, at de to scenarier repræsenterer to ydersituationer, vil modellen beskrive et aktuelt fordampningstab som ligger imellem de to beregnede scenarier, men selvfølgelig vil variationer i inputparametre (fordeling af volumenandele, indhold og fordeling af organisk indhold m.v.) have væsentlig betydning for beregningerne.



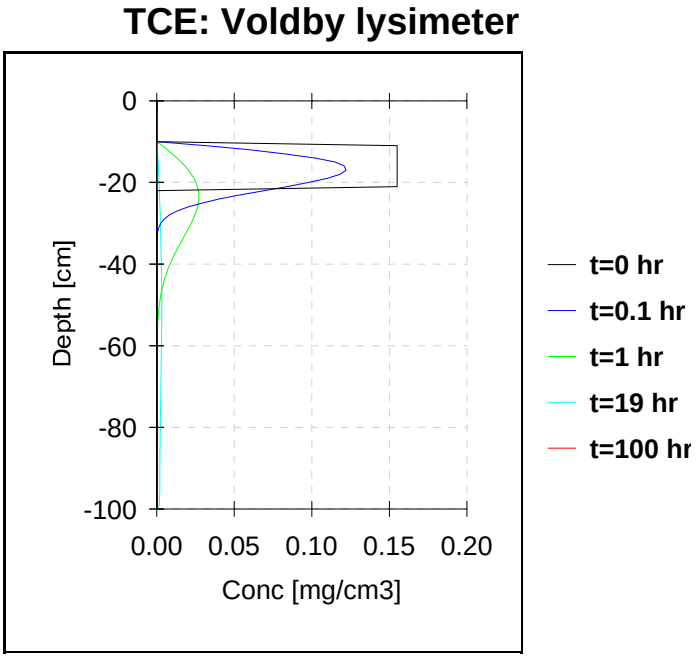
Figur 20 Afdampning af TCE fra lysimetre, simple diffusionsbetragtninger.

6.1.3 1.2 Simuleringer med Hydrus-1D

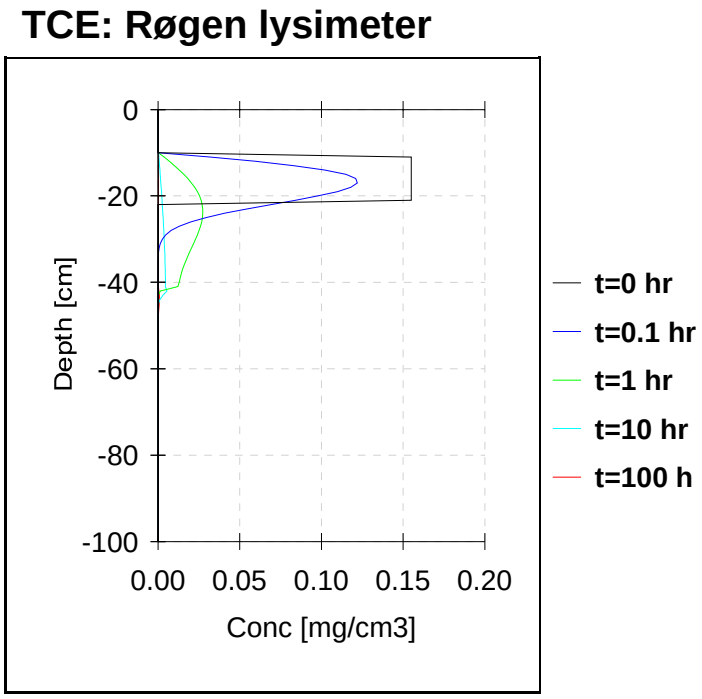
Mere realistiske fordampningsscenarier kan formentlig beregnes med modellen HYDRUS-1D. I denne model simuleres dynamisk vertikal diffusionstransport gennem et profil. Profilet bliver diskretiseret i 100 celler, for hvilke massebalance og fluksberegninger løses numerisk. Fasefordelingen i cellerne er beregnet ud fra fugacitetsprincippet. Vand og opløst stof transport beregnes med Richards ligning, og gas-diffusion beregnes med Fick´s lov. Der tages højde for, at ændringer i vandinholdet påvirker diffusionskonstanten. Parametre, som indgår i beregningerne, er dels hydrauliske parametre (fra tabel 1) og dels stofspecifikke egenskaber såsom Koc, Henry´s konstant og gasdiffusionskonstanten. I beregningerne med Hydrus-1D har vi anvendt de samme inputparametre, som i de simple diffusionsbetragtninger i afsnit 5.1.1. Desuden har vi anvendt en estimeret Kd værdi på 1000 for det kullag, som ligger lige ovenover den forurenede zone (i 8-10 cm's dybde).

Igen har vi regnet på to scenarier. I første scenarie simuleres TCE-transporten i lysimetret med Voldby-sand (fyldt med Voldby-sand fra 10-100 cm's dybde), i andet scenarie simuleres TCE-transporten i lysimetret med Røgen-ler, hvori der er pakket Voldby-sand fra 10-40 cm's dybde, og intakt Røgen-ler fra 40-100 cm's dybde. I begge tilfælde er der regnet med en momentan opblandingsdybde på 10 cm (10-20 cm dybde) umiddelbart efter TCE-injicering.

Hydrus 1D-simulering af TCE-transporten i Voldby-sand (for perioden 0-100 timer) er vist i figur 21. Som følge af TCE's høje diffusionskoefficient i luft, og det store indhold af luftfyldte porer ved forsøgets start, ses en meget hurtig spredning af TCE over hele lysimeterdybden. Efter 10 timer har TCE spredt sig over hele dybdeintervallet, hvorefter TCE langsomt diffunderer opad, som følge den lave koncentrationsgradient.



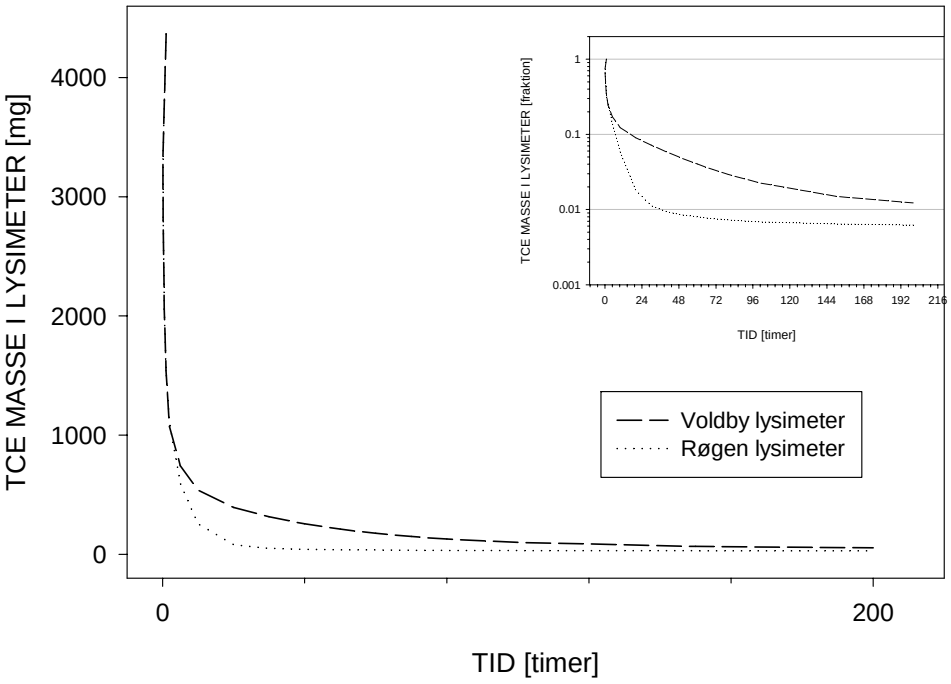
Figur 21 Hydrus-1D simulering af TCE-transport i Voldby-sand.



Figur 22 Hydrus-1D simulering af TCE-transport i Røgen-ler.

Hydrus-1D simuleringen af TCE transporten i Røgen-leren (for tidsperioden 0-100 timer) er vist i figur 22. Figuren viser en meget hurtig transport gennem det øverste sandlag, hvorimod transporten i den underliggende Røgen-ler er meget langsom. Dette skyldes det høje vandindhold i Røgen-leren, hvilket medfører en drastisk lavere diffusion af TCE i poreluften. Transporten nedad gennem Røgen-leren er væsentligt et resultat af den langsomme vandtransport ned gennem lersøjlen. Simuleringen tager dog ikke højde for makroporetransport, som i virkeligheden har bidraget til udvaskning af TCE fra lysimetrene med Røgen-ler.

Resultatet af en beregning af massebalancen af TCE i jorden (intervallet 10-100 cm) vises på figur 22. Ved sammenligning med resultatet af de simple diffusionsberegninger (figur 20) kan det bemærkes, at det Hydrus-1D modellerede initielle koncentrationsfald er meget højere, hvorefter der følger en skarp overgang til et langsomt koncentrationsfald i lysimetret. Dette skyldes at plumen flytter sig nedad i denne modellering, som tager højde for vertikal transport af TCE i lysimetret. Beregningerne viser endvidere, at den tid som det tager for 99% af den initielle TCE-masse at fordampe ligger på henholdsvis ca. 40 timer for Voldby-sandet og mere end 200 timer for Røgen-leren.



Figur 23 Massebalanceberegninger (Hydrus-1D) for TCE i lysimetrene.

Med Hydrus-1D kan der laves grafiske fremstillinger af stofkoncentrationen i bestemte dybder. Figur 23 viser en simulering af TCE-koncentrationen i 90 cm's dybde ved en randbetingelse på 3 mm vandoverskud om dagen.

For Voldby-sand viser figuren en relativt høj maksimum-koncentration umiddelbart efter forureningsinjicering, hvorefter der sker et brat fald i TCE-koncentrationen, indtil denne når en størrelse på ca. 0,1 mg TCE pr. l jordvolumen, hvorefter der kun sker et lille fald i koncentrationen. Dette skyldes initiel gastransport til bunden af lysimetret, fulgt af diffusionstransport af TCE opad i lysimetret. Vandgennembrud kom først efter 38 dage, hvor TCE-koncentrationen i 90 cm's dybde simuleres omkring 0,1-0,2 mg TCE pr. l. jordvolumen, hvilket svarer til, at koncentrationen i udløbsvandet er mindre end 0,1 mg/l, og modellen forudsiger efterfølgende faldende koncentrationsniveauer. Dette svarer til hvad der blev observeret i Voldby2-lysimetret; se analyseresultaterne i tabel 12.

For Røgen-lerjord viser simuleringerne en lavere men dog langsomt stigende koncentration i bunden af lysimetret. Diffusionskonstanten i vand er for TCE på 0,025 cm^2/time, og en diffusion med denne hastighed kan ikke forklare det hurtige gennembrud af TCE, som er observeret i lysimeter-eksperimentet. Det hurtige gennembrud skyldes formentlig heterogen transport som følge af damp/vandtransport gennem sprækker og ormegange i jorden. Hydrus-1D kan ikke simulere disse simultane processer. Ved at øge diffusionskonstanten i vand, kan modellen på en kunstig måde tage højde for hurtig damptransport i makroporer. På figur 23 er der vist en koncentrationskurve, som er beregnet med en diffusionskonstant på 1,5 cm^2/time. Modellen forudsiger her et hurtigt forureningsgennembrud og et stigende koncentrationsniveau i 90 cm's dybde. Dette spredningsmønster er i overensstemmelse med det observerede spred-

ningsmønster i lysimeter-forsøget med lav hydraulisk belastning, men Hydrus-1D forudsiger koncentrationer under 0,1 mg/l, hvilket er langt under de målte koncentrationer (jf. tabel 10 var koncentrationerne målt i sugecellerne den 18/12 omkring 0,85 mg/l).

2 Lysimeterforsøg med høj hydraulisk belastning

For at få en ide om, hvordan de kommende lysimeterforsøg under høj hydraulisk belastning ville forløbe, har vi med Hydrus-1D simuleret TCE-koncentrationer. I simuleringerne bruges to profilsammensætninger:

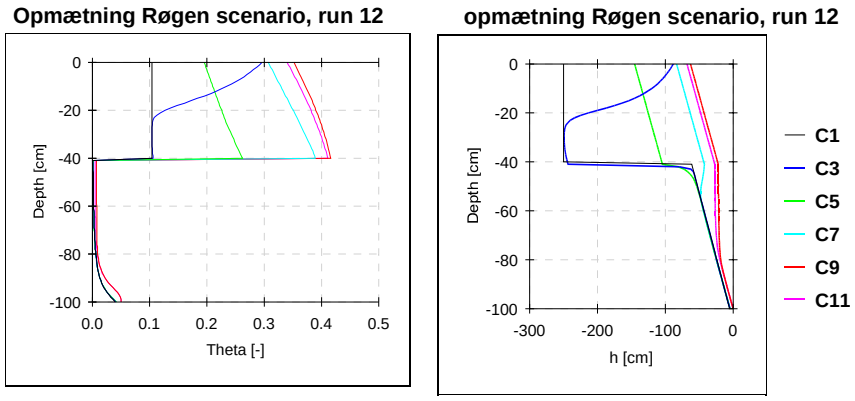
1. 0-40 cm Tylstrup C materiale
   40-100 cm Røgen ler (Røgen scenario)
2. 0-40 cm Tylstrup C materiale
   40-100 cm Voldby sand (Voldby scenario)

For Tylstrup- og Voldby-sand bruges de jordfysiske parametre, som er præsenteret i tabel 1. For Røgen bruges parametrene fra tabel 1 ikke, fordi der på en enkel måde skal tages højde for makroporetransport. Derfor defineres Røgen som en jord med et porevolumen på 0.05%, mens den mættede hydrauliske ledningsevne sættes til 36 mm/time (1e-5 m/s), som er en gennemsnitsværdi for direkte målte værdier af tilsvarende jordtyper (Faardrup og Slæggerup, The Danish Pesticide Leaching Programme, site description, 2001; /14/).

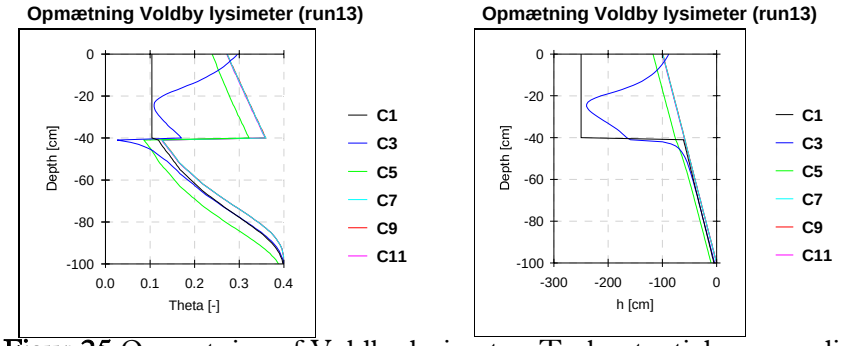
6.1.4 2.1 Opmætning af lysimetrene

Det antages at Tylstrup sand pakkes tørt, hvorefter der simuleres (run 12 og 13) opmætning af lysimetre ved at vande tre gange med 50 mm nedbør: fra 0-2 timer, 24-26 timer, og 48-50 timer. Resultaterne af vandprofilerne ses i figur 24 (Røgen) og 25 (Voldby).

Det ses tydeligt af figur 24, at der opstår næsten vandmættede forhold i Tylstrup sand efter 72 timer. Den efterfølgende afdræning er lav, således at det gennemsnitlige luftfyldte porevolumen ligger på ca. 5%. Det samme gælder opmætning i Voldby lysimeter (figur 25), mens det er tydeligt, at der ikke sker den store stigning i vandindholdet i Voldby sand.

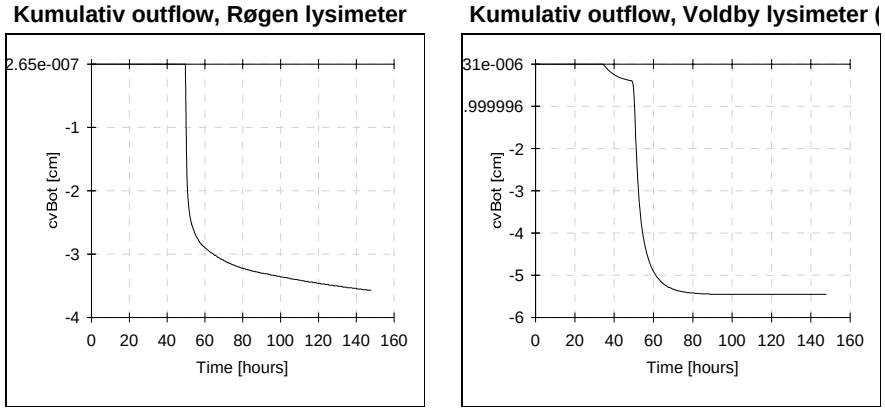


Figur 24 Opmætning af Røgen lysimeter. Trykpotentiale og vandindhold til tidspunkterne t = 0, 1, 24, 48, 72 og 148 timer.



Figur 25 Opmætning af Voldby lysimeter. Trykpotentiale og vandindhold til tiderne t=0, 1, 24, 48, 72 og 148 timer.

Figur 26 viser, at der kommer udstrømning i bunden af Røgen lysimetre efter ca. 48 timer. Der simuleres en total afstrømning på ca. 35 mm over et tidsrum på ca. 4-5 dage. Udstrømning fra Voldby lysimetre begynder tidligere, men den store vandmængde begynder at først løbe ud efter 48 timer. Der simuleres en total afstrømning på ca. 55 mm over et tidsrum på ca. 4 døgn.



Figur 26 Kumulativ udstrømning fra Røgen og Voldby lysimetre.

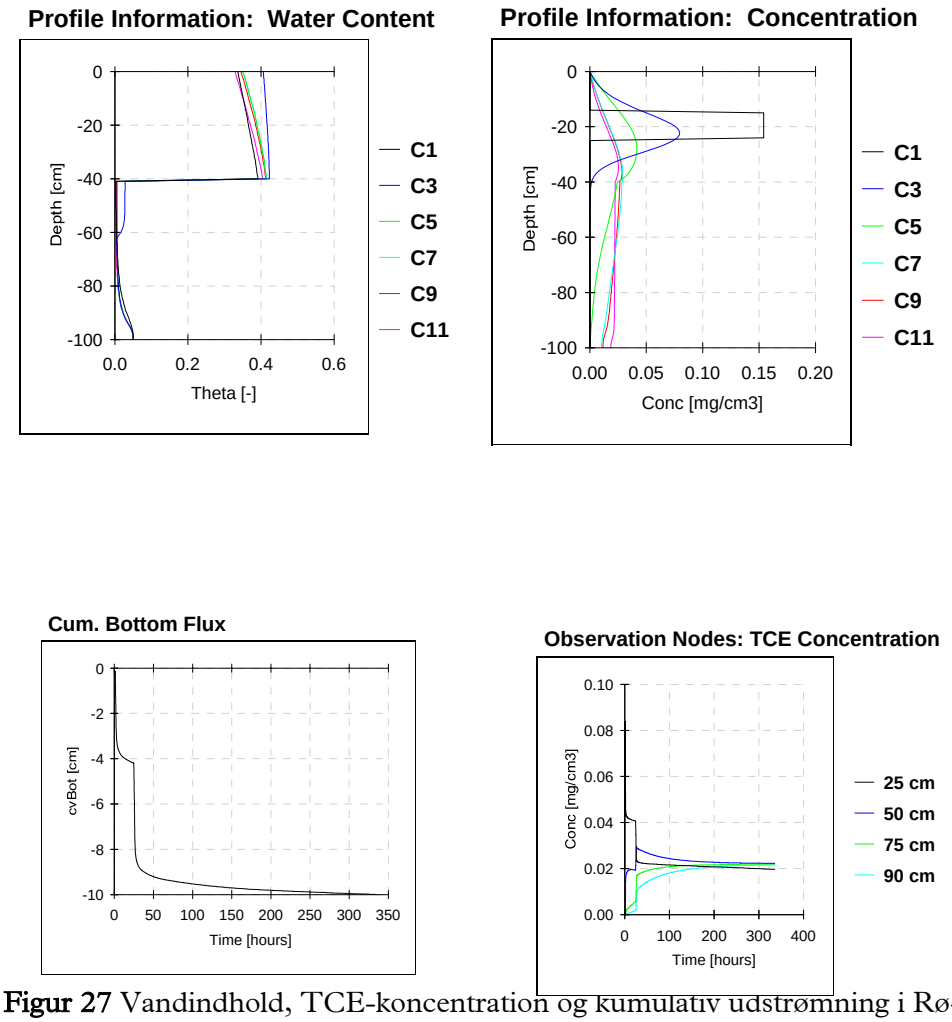
Som konklusion kan det bemærkes, at tre vandinger af 50 mm forventes at være tilstrækkeligt til at opnå gode startbetingelser for forureningsinjektion og udvaskningsforsøg.

6.1.5 2.2 Injicering med TCE (Millington-Quirck diffusion)

Under anvendelse af Millington-Quirk diffusion er der herefter gennemført simulering af en TCE forureningsinjicering i Røgen og Voldby lysimetrw, som er identiske med den første den aktuelle forureningsinjicering under forsøgene med lav hydraulisk belastning. Profilopbygning (materialefordeling og egenskaber) er identiske med simuleringerne i afsnit 5.2.1, så kun startbetingelserne er forskellige:

- Startvandindholdet er sat lig slutvandindholdet fra de ovenstående simuleringer af opmætningen.

- Der injiceres en koncentration på 0.15 mg/cm³ i laget fra 0.15-0.25 cm's dybde (i alt 4368 mg) på tidspunktet t = 0.

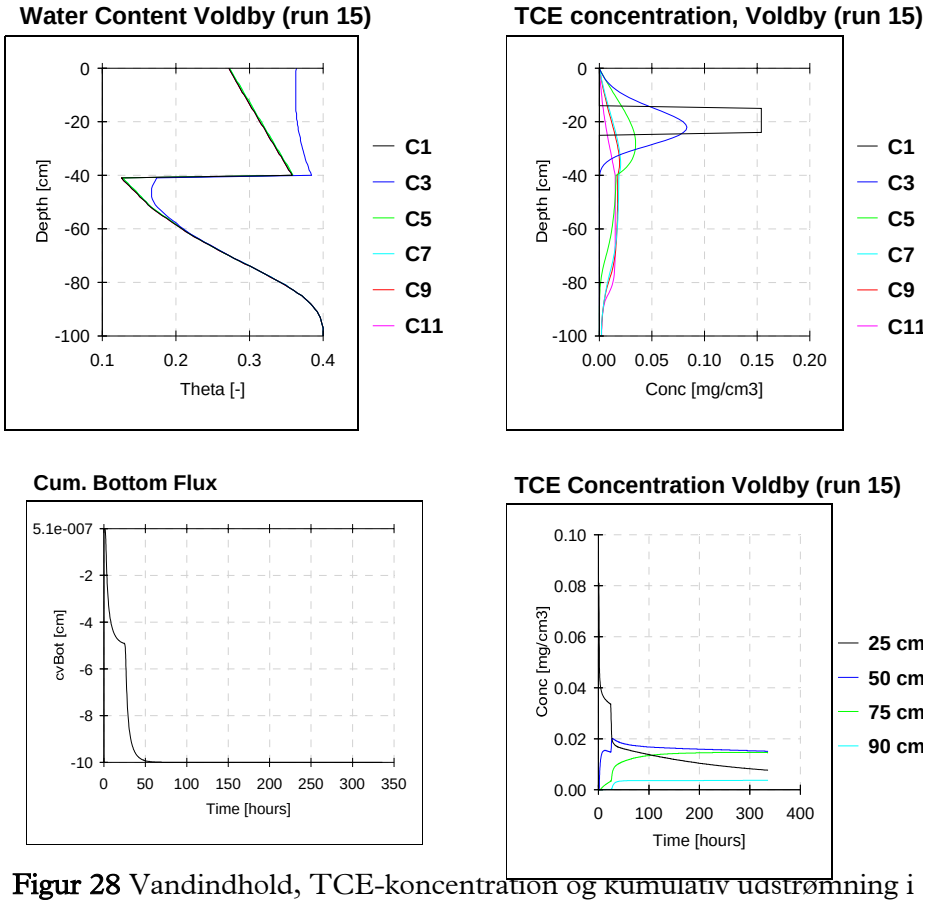


Figur 27 Vandindhold, TCE-koncentration og kumulativ udstrømning i Røgen-lysimeter til tiderne t = 0, 1, 24, 48, 72 og 336 timer samt TCE-koncentrationerne i 25, 50, 75 og 90 cm's dybde.

Profiler med angivelse af vandindhold og TCE-koncentrationsprofiler i Røgen lysimetre er vist på figur 27. Det ses, at de to vandinger kun giver relativt små ændringer i vandindholdet. Vandingerne giver direkte respons i udstrømningen, idet der er mere end 90 mm udstrømning i løbet af de første 2 døgn efter forureningsinjicering (og vanding). Spredning af TCE er meget mere afdæmpet i forhold til simuleringerne med lave startvandindhold (som vist i afsnit 5.1). Dette hænger sammen med det høje vandindhold i det øverste Tylstrup jordlag. Derfor er TCE koncentrationen i bunden også meget højere end ved tidligere simuleringer. De simulerede koncentrationer i 90 cm dybde er mere end 0.015 mg/cm3 (15.000 ug/l) indenfor et tidsrum på 100 timer efter forureningsinjicering. Det skal dog bemærkes, at denne simulering ikke tager højde for vertikal spredning af TCE inde i jordmatricen. Derfor er de simulerede data i figur 27 maksimums værdier.

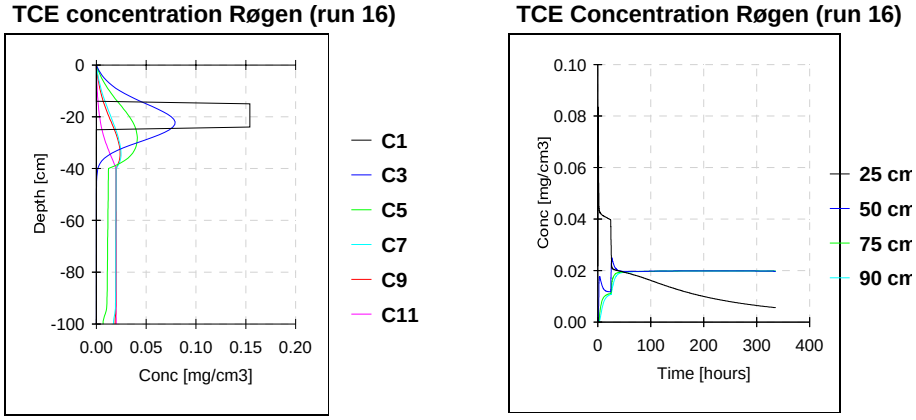
Figur 28 viser, at også for et Voldby lysimeter giver de to vandinger relativt små ændringer i vandindholdet, pga. den tidligere opmætning. Efter vanding er der en meget direkte vandrespons i bunden af lysimeteret, og der simuleres 100 mm udstrømning allerede efter 48 timer. Spredning af TCE i lysimeteret er også mere afdæmpet i forhold til tidligere simulerede eksperimenter med

lavere vandindhold (se afsnit 5.1). Den simulerede koncentration i 90 cm dybde er på et højt niveau: ca. 0.005 mg/cm3 (5000 ug/l) indenfor 72 timer efter forureningsinjektion. Da simuleringen heller ikke her tager højde for spredningen af TCE inde i jordmatricen, er også disse værdier maksimumsværdier.



Figur 28 Vandindhold, TCE-koncentration og kumulativ udstrømning i Voldby-lysimeter til tiderne t = 0, 1, 24,48,72 og 336 timer samt TCE-koncentrationerne i 25, 50, 75 og 90 cm's dybde.

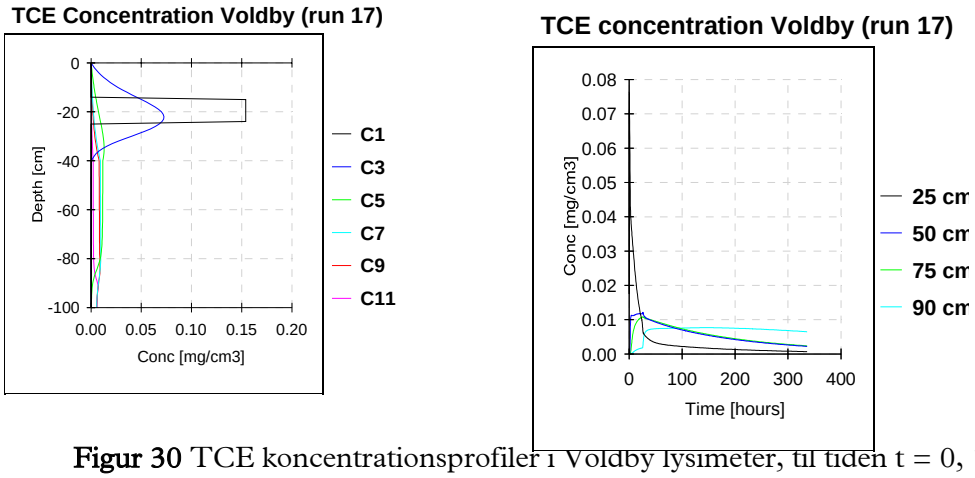
6.1.6 2.3 Injicering med TCE (korrektion af diffusionskonstanter)



Figur 29 TCE koncentrationsprofiler i Røgen lysimeter, til tiden t=0, 1, 24, 48, 72 og 336 timer (run 16). Desuden er der vist den simulerede TCE koncentration i 25, 50, 75 og 90 cm dybde over et 14 dages tidsforløb.

Det menes generelt, at diffusionkonstanten ved lavt luftfyldt porevolumen formentlig undervurderes med den brugte Millington-Quirck regression. Ved et volumetrisk luftfyldt porevolumen på 0.05 undervurderes diffusionskonstanten med ca. en faktor 20 (Per Møldrup, 2002 /15/). Derfor er beregningerne fra afsnit 5.2.2 gentaget med en 20 gange højere diffusionskonstant.

I stedet for 316.8 cm2/time (vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 7) regnes der med en diffusionskonstant på 6.336 cm2/time. Resultater af simuleringerne er vist i figur 29 for Røgen ler og i figur 30 for Voldby sand.



Figur 30 TCE koncentrationsprofiler i Voldby lysimeter, til tiden t = 0, 1, 24, 48, 72 og 336 timer (run 17). Desuden er der vist den simulerede TCE koncentration i 25, 50, 75 og 90 cm dybde over et 14 dages tidsforløb.

En sammenligning af figur 29-30 med figur 27-28 viser, at en 20 gange højere diffusionskonstant ganske vist giver en hurtigere fordampning i toppen af lysimeteret, men til gengæld er de simulerede koncentrationer i bunden af kolonnerne på samme niveau (Røgen) eller endnu højere (Voldby). Dette skyldes hurtigere diffusion af TCE nedad gennem lysimeteret. Det skal dog bemærkes, at netop denne spredning nedad i Voldby formentlig overvurderes, fordi den kurve, som beskriver diffusionskonstanten er "matchet" ved et luftfyldt porevolumen på 0.05 cm3/cm3. Der hvor det luftfyldte porevolumen er højere, er diffusionen i de to seneste simuleringer (figur 29 og 30) overvurderet.

6.1.7 2.4 Konklusion

Der blev gennemført simulering af TCE transport under følgende forudsætninger:

- Tør pakning af Tylstup sand fra 0-40 cm's dybde ovenpå henholdsvis Voldby sand og Røgen ler.
- Opmætning af lysimetre ved tre gange 50 mm vanding, og afdræning i 4 døgn.
- Injicering af 4.368 mg TCE in dybde 15-25 cm på tidspunktet t = 0.
- To gange vanding med 50 mm på tidspunkterne t = 0-2 timer og t = 24-26 timer.

Den samlede konklusion fra simuleringerne er, at den planlagte kampagne med høj hydraulisk belastning vurderes at ville føre til meget højere koncentrationer af TCE i udløbsvandet, end der blev målt i lysimetereksperimenterne med lav hydraulisk belastning. Det simulerede koncentrationsniveau i 90 cm dybde og i udløbsvandet ligger langt over 1000 ug/l. Der er dog usikkerhed mht. til den mængde TCE, som vil diffundere ind i Røgen jordmatricen, og det korrekte diffusionstab ved lavt luftfyldt porevolumen. Det blev derfor besluttet, at der i de to tidligere forurenede lysimetre skulle injiceres samme mængde TCE som i de tidligere gennemførte lysimeterforsøg med lav hydraulisk belastning. I de to sidste lysimetre, skulle der injiceres 1/10 af den tidligere anvendte TCE-mængde.