

Miljøprojekt nr. 330

1996

Chlorerede opløsningsmidler i den mættede zone

Miljøprojekt

Nr.

- 161 : Arbejdsmiljøforhold ved genanvendelse af affald
- 162 : Renere teknologi i eksisterende galvanovirksomheder
- 163 : Forurening fra pelsdyrfarme
- 164 : Deltagelse i kildesortering af husholdningsaffald
- 165 : Luftforurening fra individuel og kollektiv trafik
- 166 : Overfladeaktive stoffer – spredning og effekter i miljøet
- 167 : Renere teknologi i mejeribranchen
- 168 : Miljømæssig vurdering af mælkeemballage
- 169 : Renere teknologi i den grafiske branche
- 170 : Ozonlagsnedbrydende stoffer – forbrug i 1987-1989
- 171 : Design af affaldsbeholdere
- 172 : Økonomi i genanvendelse og affaldsbehandling
- 173 : Fyring med halm – en metode til renere forbrænding
- 174 : Spredningsudstyr til optimal udnyttelse af gylle
- 175 : Affald i Danmark – teknisk rapport
- 176 : Opløsningsmiddelfattige serigrafifarver
- 177 : Demonstrationsprojekt "Selektiv nedrivning"
- 178 : Farveseparering af skår
- 179 : Eco-labelling of Paper Products
- 180 : Renere teknologi – bygge- og anlægsaffald
- 181 : Beton med nedkøst tegl som tilslag
- 182 : Model til risikoanalyse af værtsmikroorganismer
- 183 : Eksempler på risikoanalyse af værtsmikroorganismer
- 184 : Danske sure og forsuringstruede søer
- 185 : Jernudvaskning fra drænedes pyritholdige arealer
- 186 : Kommunale affaldsplaner
- 187 : Planteplankton – metoder
- 188 : Økotoxikologisk vurdering af industrispildevand
- 189 : Renere teknologi ved fremstilling af støberikærner
- 190 : Ozonlagsnedbrydende stoffer – forbrug i 1990
- 191 : Renere teknologi i jern- og metalstøberier
- 192 : Dimensionering af grødefyldte bassiner til okkerrensning
- 193 : Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding II
- 194 : Kildesortering i Kolding kommune
- 195 : Lokal-kompostering i tæt, lav bebyggelse
- 196 : Substitution af kviksølv i produkter
- 197 : Grønne indkøb i amter og kommuner
- 198 : Kommunale affaldsregulativer
- 199 : Vegetabilske olier – holdninger i den grafiske branche
- 200 : Vandfugle og søers miljøtilstand
- 201 : Ozonlagsnedbrydende stoffer – forbrug i 1991
- 202 : Genanvendelse kontra forbrænding af mælkekar-toner
- 203 : Risikoscreening ved nyttiggørelse og deponering af slagter
- 204 : Miljø- og arbejdsmiljøvurdering af materialer
- 205 : Zooplankton i søer – metoder og artsliste
- 206 : 2-delt indsamling i etageboliger i Svendborg kommune
- 207 : 2-delt indsamling i etageboliger i Århus kommune

Nr.

- 208 : Vejles affaldssystem
- 209 : Jernudvaskning ved dræning af arealer med jern i grundvand
- 210 : Branchebekendtgørelser som styringsmiddel i miljøpolitikken
- 211 : Okkerbelastning af jyske vandløb
- 212 : Miljø og arbejdsmiljø i den grafiske branche Bind I – Ydre miljø
- 213 : Forbrug af og forurening med cadmium
- 214 : 3-delt indsamlingssystem for dagrenovation
- 215 : Forebyggende miljøarbejde
- 216 : Korrosionsbeskyttelse af stålkonstruktioner
- 217 : Indsamling af køleskabe og fryser
- 218 : Miljøvurdering af fotokemikalier
- 219 : Husspildevand og renere teknologi
- 220 : Indsamling af madaffald fra husstande i København
- 221 : Byggeriets materialeforbrug
- 222 : Rensning og recirkulering af industrivaskerivand
- 223 : Benzin- og dieselolieforurenede grunde
- 224 : Miljømæssig vurdering af mikrobiologiske plan-teskyttelsesmidler
- 225 : Spildevandsrensning ved ionbytning
- 226 : Organotin i danske farvande
- 227 : Miljøvurdering af SEBS og PET
- 228 : Miljøvurdering af EVA
- 229 : Miljøvurdering af EAA og EMA
- 230 : Chromfri, kemisk forbehandling af aluminium
- 231 : Vand- og stofbalance i en natureng
- 232 : Renere teknologi i Hvidovre Vandforsyning
- 233 : Renere teknologi i træ- og møbelbranchen i Nordjylland
- 234 : Renere teknologi i Hadsund kommune
- 235 : Emission af toluen fra dybtrykte tryksager
- 236 : Renere teknologi ved affedtning af aluminium
- 237 : PVC-holdige produkter i den grafiske branche
- 238 : Komposteringsanlæg Århus Nord
- 239 : Renere teknologi i den nordjyske fiskeindustri
- 240 : Evaluering af Det Nordjyske Rammeprogram for Renere Teknologi
- 241 : Differentierede renovationsgebyrer
- 242 : Grøn, statslig indkøbspolitik
- 243 : Planteplankton – økologi
- 244 : Miljøvurderinger og substitutionsovervejelser
- 245 : Tilslutning af industrispildevand til kommunale renseanlæg
- 246 : Ozonlagsnedbrydende stoffer – forbrug i 1992
- 247 : Principper for fastsættelse af jordkvalitetskriterier
- 248 : Klorparaffiner i Danmark
- 249 : Emission af dioxiner fra pejse og brændeovne
- 250 : Økotoxikologiske kvalitetskriterier for overfladevand
- 251 : Phytoplankton – Ecology
- 252 : Emballagevalg og affaldsproduktion på sygehuse
- 253 : Miljørigtig projektering
- 254 : Ecotoxicological Evaluation of Industrial Wastewater
- 255 : Fædningskemikaliers indhold af miljøfremmede stoffer
- 256 : Mikrobiologiske bekæmpelsesmidler

Miljøprojekt

- | | |
|--|--|
| Nr. | Nr. |
| 257 : Produktion og miljøforhold i papirindustrien | 303 : Udnyttelse af sekundavand i hovedstadsregionen |
| 258 : Dyrkningsforsøg med kompost 1989-1993 | 304 : Brancheanalyse beton – renere teknologi ved betonfremstilling |
| 259 : Vandforbrug i fremstillingsindustrien | 305 : Renere teknologi i renseribranchen |
| 260 : Industrispildevands miljøfarlighed | 306 : Environmental Exposure Assessment of Chemicals |
| 261 : Ozonlagsnedbrydende stoffer – forbrug i 1993 | 307 : Evaluation of the SimpleBox Model for Danish Conditions |
| 262 : Rensemåskine med kulbrinter | 308 : Fate Model for Organic Chemicals in Sewage Treatment Plants |
| 263 : Grøn indkøbspolitik i amter og kommuner | 309 : Implementation of Model for Atmospheric Transport of Chemicals |
| 264 : Dagrenovation fra private husholdninger | 310 : Modelling of Leaching of Pesticides – PESTLA and MACRO |
| 265 : Vægtafhængig dagrenovation – Tinglev Kommune | 311 : Surface Water Model for Pesticides – SLOOTBOX |
| 266 : Blæserensning og korrosionsbeskyttelse af stålkonstruktioner | 312 : Going towards Natural Fire Extinguishants |
| 267 : Renere teknologi i malteri-, bryggeri- og mineralvandsindustrien | 313 : Environmental Aspects of PVC |
| 268 : Kortlægning af ressourcehåndtering i tekstil vådbehandling | 314 : Bathing Water – Microbiological Control |
| 269 : Miljøbelastning fra affaldsbehandlingsanlæg | 315 : Kvælstofbalance og -tab ved udendørs sohold |
| 270 : Genetisk modificerede herbicidresistente planter | 316 : Bacillus thuringiensis |
| 271 : Rengøringsfunktionen på sygehuse | 317 : Oversigt over renere teknologi i fiskeindustrien |
| 272 : Kliniske engangsartiklers miljøbelastning | 318 : Massestrømsanalyse for nikkel |
| 273 : Røntgenfunktionens miljøbelastning | 319 : Retningslinier for udvikling af bæredygtig elektronik |
| 274 : Miljøfarlige kemikalier på sygehuslaboratorier | 320 : Massestrømsanalyse for phthalater |
| 275 : Ånære arealers samspil med vandløb | 321 : Landbrugspolitik og miljøregulering – 2. delrapport |
| 276 : Demonstrationsejendomme for bedre udnyttelse af husdyrgødning | 322 : Impact of Regulation on the Development of Biotechnology |
| 277 : Genetically Modified Animals | 323 : Massestrømsanalyse for kobber |
| 278 : Miljøfremmede stoffer i renseanlæg | 324 : Genoverførsel mellem bakterier |
| 279 : Renere teknologi i Grenås industri | 325 : Miljøfremmede stoffer i spildevand og slam |
| 280 : Bortskaffelse af elektronikprodukter | 326 : Miljøstyret bygningsdrift i boligselskaber |
| 281 : Miljøprioritering af industriprodukter | 327 : Massestrømsanalyse for bly |
| 282 : Neurotoxicology | 328 : Anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål |
| 283 : Ammoniakfordampning fra landbruget | 329 : Arsenudsivning fra træ behandlet med træbeskyttelsesmidler |
| 284 : Indsatsområder for renere teknologi i den grafiske branche | 330 : Chlorerede opløsningsmidler i den mættede zone |
| 285 : Traffic PAH and Other Mutagens in Air in Denmark | |
| 286 : TIC-nettets indsats for renere teknologi i mindre virksomheder | |
| 287 : Miljøvurdering af EVOH og EVA | |
| 288 : Miljøvurdering af LLDPE | |
| 289 : Electronics and the Environment | |
| 290 : Male Reproductive Health and Environmental Chemicals with Estrogenic Effects | |
| 291 : Introduktion til miljøvurdering af elektronikprodukter | |
| 292 : Mandlig reproduktion og kemiske stoffer med østrogenlignende effekter | |
| 293 : Fiskenes krav til vandløbenes fysiske forhold | |
| 294 : Miljøøkonomi for papir- og papkredsløb | |
| 295 : Renere teknologi i det kommunale miljøarbejde | |
| 296 : Projekt Planteværnsgrupper 1991-92 | |
| 297 : Landbrugspolitik og miljøregulering – 1. delrapport | |
| 298 : Guidance Document for Risk Assessment of Industrial Waste Water | |
| 299 : Kunstig infiltration af overfladevand | |
| 300 : Polyurethane Foam without Ozone Depleting Substances | |
| 301 : Going towards Natural Refrigerants | |
| 302 : Ozonlagsnedbrydende stoffer og HFC – forbrug i 1994 | |

Chlorerede opløsningsmidler i den mættede zone

Problemstillingen med stofgruppen DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid), bl.a. klorerede opløsningsmidler, beskrives i forhold til forureningsspredningen initielt, i vandopløst fase og dampfase samt nedbrydning i grundvandet. Fordele og ulemper ved traditionel afværgeoppumpning og nyere afværgeforanstaltninger som air sparging, kemisk stimuleret nedbrydning, forceret udvaskning, hydraulisk mobilisering, reaktive vægge og funnel & gate beskrives og vurderes på baggrund af erfaringer fra Danmark og udlandet.

Pris kr. 95,- inkl. 25% moms

ISSN nr. 0105-3094

ISBN nr. 87-7810-633-8

Miljø- og Energiministeriet **Miljøstyrelsen**
Strandgade 29 · 1401 København K · Telefon 32 66 01 00

Miljøprojekt nr. 330

1996

Chlorerede opløsningsmidler i den mættede zone

Alternative afværgeforanstaltninger

Bjørn K. Jensen, VKI
Bertel Nilsson, GEUS

Indholdsfortegnelse

	Forord	5
	Resumé	7
	English summary	11
	Forkortelser	14
1.	Introduktion	15
1.1	Forurening med chlorerede opløsningsmidler (CHCl ₃)	15
1.2	Stofkarakteristika for udvalgte CHCl ₃	16
2.	En typisk CHCl₃ forurening	18
2.1	Initiel spredning	20
2.2	Spredning i vandopløst fase	21
2.3	Spredning i dampfase	21
2.4	Nedbrydning af CHCl ₃	22
	2.4.1 <i>Nedbrydning under naturlige forhold</i>	24
3.	Pump-and-treat teknologi	25
3.1	Metodens anvendelse	25
3.2	Omfanget af anvendelse	25
3.3	Pump-and-treat concept	25
3.4	Begrænsninger og effektivitet af pump-and-treat systemer	26
	3.4.1 <i>Variation i hydraulisk ledningsevne i lagdelte grundvandsmagasiner</i>	27
	3.4.2 <i>Opsprækket kalk eller moræneler</i>	28
	3.4.3 <i>Sorption og forekomst af fri fase CHCl₃</i>	28
	3.4.4 <i>Mangelfuldt kendskab til kildestyrke</i>	29
3.5	Pump-and-treat cases fra Danmark	29
	3.5.1 <i>Skrydstrup losseplads</i>	30
	3.5.2 <i>Arnitlund losseplads</i>	34
	3.5.3 <i>Langager Industricenter, Ølstykke Vandværk</i>	36
3.6	Modellers anvendelse i forhold til DNAPL	39

4.	Alternative afværgeforanstaltninger	41
4.1	Processer	41
4.1.1	Bionedbrydning	41
4.1.1.1	Aerob bionedbrydning	41
4.1.1.2	Nedbrydning under denitrificerende forhold	42
4.1.1.3	Nedbrydning under sulfatreducerende forhold	42
4.1.1.4	Nedbrydning under methanogene forhold	43
4.1.2	Kemisk oxidation	44
4.1.3	Fordampning	44
4.1.4	Reduktiv deklorering med jern	45
4.1.5	Sorption og desorption	45
4.1.6	Opløsning og udvaskning	46
4.2	Teknikker	46
4.2.1	Ventilering	47
4.2.1.1	Bioventilering	49
4.2.1.2	Stripning	49
4.2.2	Biostimulering	50
4.2.3	Kemisk stimuleret oxidation	51
4.2.4	Inokulering	51
4.2.5	Forceret udvaskning/jordvask	52
4.2.5.1	Kemisk forceret jordvask	52
4.2.5.2	Hydraulisk mobilisering	54
4.2.6	Pneumatisk frakturering	54
4.2.7	Spærring og indkapsling	54
4.2.7.1	Afskærende vertikale barrierer	55
4.2.7.2	Reaktive vertikale barrierer	56
4.2.7.3	Funnel and gate	57
5.	Erfaringer i Danmark	59
6.	Erfaringer fra udlandet	60
6.1	Pump-and-treat	60
6.2	Alternative afværgeforanstaltninger	63
7.	Konklusioner og anbefalinger	65
	Referencer	68
	Bilag	
1.	Målte sammenhørende værdier for CHCl i jord og grundvand på danske depoter	75
2.	Ordliste	76

Forord

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

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

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

Denne rapport er udarbejdet af VKI Vandkvalitetsinstituttet med bistand fra GEUS på vegne af Miljøstyrelsen.

Styregruppen for projektet bestod af:

Kim Dahlstrøm, Formand	Miljøstyrelsen
Morten Pedersen	Miljøstyrelsen
Inger Olsson	ARF/Københavns Amt
Michael Landt	Københavns Vandforsyning

Projektansvarlig fra VKI Vandkvalitetsinstituttet var Bjørn Jensen.

Resumé

Chlorede opløsningsmidler (CHCl) i grundvand har de senere år givet anledning til lukning af adskillige vandforsyningsboringer rundt omkring i Danmark. Det er især 1,1,1-trichlorethan (TCA), trichlorethylen (TCE) og perchlorethylen (PCE), der volder problemer. Der er mange forskellige kilder til CHCl-forureninger, hvoraf kan nævnes metalforarbejdning, herunder affedtning, garverier og renserier.

Årsagen til den udbredte grundvandsforurening med CHCl skal findes i disse stoffers specielle fysisk-kemiske egenskaber. Deres relative ringe blandbarhed med vand kombineret med en høj densitet og lav viskositet - de er relativt letløbende - gør, at fri fase stof dels vil flyde ned og lægge sig i bunden af et magasin og dels vil have en tendens til at hænge sammen og afsættes i frie partier under passagen ned gennem jorden og grundvandsmagasinet. Fra disse partier af frit stof, der har aflejret sig, kan der opløses stof, som kan transporteres med grundvandet over store afstande og således forurene meget store mængder grundvand. Årsagen til, at CHCl kan spredes så langt, skyldes, at de i modsætning til en række andre typiske grundvandsforurenende stoffer, f.eks. aromatiske kulbrinter i benzin, enten ikke nedbrydes eller nedbrydes meget langsomt i både anaerobe og aerobe miljøer.

Den traditionelle rensningsmetode overfor CHCl-forurennet grundvand er afværgepumpninger, også kaldet pump-and-treat. Metoden går i korte træk ud på, at man pumper grundvand indeholdende forureningsstofferne op nedstrøms for kilden i en forventning om, at man ved at pumpe længe nok kan pumpe al forurening ud af magasinet. Det har imidlertid vist sig, at metoden har betydelige begrænsninger især overfor CHCl forureninger, hvor der er forekomst af fri fase stof. Dels vil stoffet som nævnt have en tendens til at diffundere ind i sprækker og lavpermeable områder i magasinet, hvor det kan være svært at remobilisere stoffet, og dels vil det kun langsomt opløses fra den frie fase. Det bliver derfor diffusions- og opløsningskinetikken, der vil være styrende for, hvor meget stof, der kan pumpes op. Man kan teoretisk forvente et typisk mønster i koncentrationen af CHCl i oppumpningsvandet med et hurtigt initielt fald i starten af pumpeperioden efterfulgt af en stabilisering af koncentrationen ofte på et plateau liggende over acceptværdien for stoffet. Dette fænomen kaldes tailing. Hvis oppumpningen stoppes for en tid og genopstartes, vil man observere en stigning fra dette plateau-niveau, som skyldes en ud-diffusion af stof fra lavtydende til højtydende områder. Dette fænomen benævnes rebound. Denne tailing og især rebound-effekten er indtil videre mest funderet i teoretiske betragtninger, idet rebound-effekten kun er blevet observeret i meget få tilfælde.

Afværgepumpninger kan anvendes til at forhindre yderligere spredning af en CHCl forurening i grundvandet, men begrænsningerne i relation til at rense CHCl-forurennet grundvand har øge behovet for at identificere og udvikle potentielle alternative afværgemetoder. Formålet med nærværen-

de projekt er således på baggrund af den tilgængelige litteratur at evaluere de afværgemetoder, der har været foreslået og anvendt i Danmark og i udlandet og at drage konklusioner med hensyn til, hvilke metoder der på sigt kan udvikles til brugbare alternativer til afværgepumpninger.

Kapitel 1 giver en kort baggrund for problemet samt en gennemgang af de vigtigste egenskaber for udvalgte CHCl.

Kapitel 2 giver en teoretisk beskrivelse af spredningsmønstre for CHCl i typiske danske aflejringer som funktion af deres specifikke fysisk-kemiske egenskaber og de geologiske forhold. Endvidere indeholder kapitlet en gennemgang af stoffernes bionedbrydelighed under aerobe og anaerobe forhold.

Kapitel 3 omhandler pump-and-treat teknologien. Der gøres rede for omfanget af metodens anvendelse i Danmark og i udlandet, og danske data viser bl.a., at der i visse områder anvendes afværgepumpninger i op til en tredjedel af samtlige igangværende oprydninger. Der redegøres endvidere for begrænsningerne ved pump-and-treat-metoden, specielt som følge af variationer i hydraulisk ledningsevne, forekomst af opsprækkede lagfølger og forekomst af fri fase stof. Der gennemgås 3 pump-and-treat cases fra Danmark, hvor der på baggrund af data over den tidlige udvikling i koncentrationen af CHCl i pumpevandet og modelberegninger konkluderes, at der er betydelige problemer ved anvendelse af pump-and-treat til rensning af CHCl-forurenet grundvand.

Kapitel 4 gennemgår de mulige alternative afværgemetoder til pump-and-treat, der enten har været anvendt overfor CHCl-forureninger i laboratorie-, pilot- eller fuldskala, eller er blevet foreslået som afværgemetode. Først gennemgås relevante processer til nedbrydning, immobilisering eller fasetransport af CHCl, som kan anvendes i en rensningsteknologi, herunder aerob og anaerob bionedbrydning, kemisk oxidation, fordampning, reduktiv dechlorering med jern, sorption og desorption og opløsning af stofferne. Herefter gennemgås de foreliggende teknologier, herunder ventilering, stripping, biostimulering, kemisk stimulering, inokulering, jordvask, hydraulisk mobilisering, opsprækning af magasinet og indkapsling med afskærende eller reaktive barrierer.

Kapitel 5 gennemgår de fuldskalaerfaringer, der er gjort i Danmark. Det kan konstateres, at ingen pump-and-treat systemer har været tilstrækkelig længe i drift, til at der kan drages holdbare konklusioner med hensyn til effektiviteten af pump-and-treat teknologien. Der foreligger heller ikke data for fuldskala oprensninger af CHCl-forurenet grundvand med alternative afværgemetoder.

Kapitel 6 gennemgår de tilsvarende erfaringer fra udlandet, især USA og Canada. Det kan konkluderes, at i over 90 % af afværgetiltagene anvendes pump-and-treat. Erfaringer fra disse afværgepumpninger viser, at pump-and-treat er en effektiv metode til at hindre forureningsspredning, men at metoden er utilstrækkelig til at opnå en acceptabel oprensnings-effekt. En case i Dayton Ohio gennemgås detaljeret, idet den er karakteri-

seret ved at have en lang tidsserie af målinger af TCA og PCE i op-pumpningsvand. Denne case viser den ovenfor nævnte tailing og rebound effekt. Som det var tilfældet for Danmark, foreligger der meget få dokumenterede erfaringer med anvendelse af alternative afværgeforanstaltninger for rensning af CHCl_3 -forurenede grundvand. Dette skyldes ikke, at sådanne metoder ikke har været anvendt, men er i højere grad et resultat af, at der ikke i tilstrækkeligt omfang tilvejebringes dokumentation for metodernes effektivitet og anvendelighed, og at anvendelse af alternative afværgeforanstaltninger er en relativ ny foreteelse.

Kapitel 7 giver konklusioner og anbefalinger for anvendelse af alternative afværgeforanstaltninger. Det konkluderes, at der er behov for en teknologisk udvikling på dette område. En række processer og teknologier indeholder et potentiale, men ingen kan siges at være fuldt udviklede. Air sparging, dvs. stripping af komponenterne ved ventiler under grundvandsspejlet, vurderes at have et stort potentiale. Teknikken har allerede en udbredt anvendelse, men problemet er, at der ikke tilvejebringes den tilstrækkelige dokumentation for metodens rensningseffektivitet, således at den reelt kan evalueres og eventuelt optimeres. Problemerne ved metoden knytter sig især til fjernelse af fri fase stof. Reduktiv dechlorering er en anden lovende proces til nedbrydning af CHCl_3 . Processen resulterer i en række toksiske mellemprodukter såsom dichlorethylen og vinylchlorid. Ved anvendelse af processen i forbindelse med rensning af grundvand skal der tilvejebringes sikker dokumentation for, at den foreslåede teknologi også fjerner disse mellemprodukter. Det er vist, at dette mest effektivt opnås ved at optimere på kontakttiden mellem jern og CHCl_3 . Herudover vurderes kemisk stimuleret oxidation at have et potentiale, idet denne proces resulterer i en række mellemprodukter, som er aerobt bionedbrydelige i jord- og grundvandsmiljøet. Biostimulering af den aerobe eller den anaerobe bionedbrydning kan ikke alene udgøre et rensningsalternativ, men der er gode muligheder for at anvende metoden i kombination med andre fjernelsesmekanismer. Ved installering af såkaldte reaktive barrierer kan eksempelvis den aerobe methanotrofe bionedbrydning styres langt bedre i barrieren end i selve magasinet, idet der er et langt mindre volumen at håndtere, og barrieren kan bygges op som en meget homogen matrix, som gør det mindre kompliceret at tilsætte og sikre ensartet opblanding af de nødvendige stoffer. Der dannes ved den methanotrofe nedbrydning kun aerobt bionedbrydelige mellemprodukter i form af syrer, som kan nedbrydes i magasinet efter eventuel passage af barrieren. I kombination med reaktive barrierer vil også andre processer som stripping og sorption have et rensningspotentiale, og teknologien er oplagt i kombination med reductiv dechlorering med jern.

English summary

The presence of chlorinated solvents (CHCl) in groundwater has recently caused the closing of several water supply wells in Denmark. Particularly threatening to groundwater quality are 1,1,1-trichloroethane (TCA), trichloroethylene (TCE), and tetrachloroethylene (PCE). CHCl contamination stems from many sources, for instance, metal works (including degreasing), tanning plants, and dry cleaning establishments (operations).

The cause of the wide-spread contamination of groundwater with CHCl is related to the physio-chemical properties of these substances. Their relatively poor water solubility combined with a high density and low viscosity (they are relatively free-flowing) means that the free-phase substances can flow downward and settle on the bottom of an aquifer and have a tendency to stick together and accumulate as free phase compound during transport through the soil and the groundwater aquifer. From these free-phase deposits, the substances can be dissolved and transported by the groundwater over long distances and are thus able to contaminate large quantities of groundwater. The reason that CHCl is spread so widely - in contrast to a number of other substances typically contaminating groundwater, for example, aromatic hydrocarbons from oil - is that CHCl compounds cannot be degraded, or are degraded very slowly in both anaerobic and aerobic environments.

The traditional decontamination method for CHCl-contaminated groundwater is pump-and-treat. In short, the method involves pumping up groundwater containing contaminants downstream of a source based on the assumption that by pumping long enough, all contaminants can be pumped out of the aquifer. This method has in the meantime been shown to have significant limitations with respect to CHCl free-phase contaminations. The CHCl will, as mentioned, have a tendency to diffuse into fractures and areas of low permeability in the aquifer, where it can be difficult to remobilize and can only slowly be removed from the free phase. The kinetics of diffusion and dissolving therefore determine how much of the substance can be pumped up. One can theoretically expect a typical pattern in the concentration of CHCl in water pumped up, with a rapid initial fall at the start of the pumping period followed by a stabilization of concentration, often at a plateau above the acceptable concentration value for the substance. This phenomenon is called tailing. If the pumping is stopped for a while and started again, one will observe an increase from this plateau level, which is due to the relocation of diffusion to the water from low-producing to high-producing deposits. This phenomenon is called rebound. The tailing and especially the rebound effects have figured mostly in theoretical discussions, with rebound having been observed in only a few cases.

The pump-and-treat technique can be used to prevent the further spreading of CHCl in groundwater, but the limitations with regard to remedia-

tion of CHCl-contaminated groundwater have increased the need to identify and develop potential alternative remediation techniques. The aim of the project at hand, with a background in the available literature, is to evaluate the remediation techniques that have been suggested and applied in Denmark and other countries and to make conclusions with regard to which techniques can be developed over time as useable alternatives to the pump-and-treat method.

Chapter 1 gives a short introduction to the problem and presents the most important properties of selected CHCl.

Chapter 2 gives a theoretical description of the spreading pattern for CHCl in typical Danish deposits as a function of their specific physio-chemical properties and the geological conditions. Further, this chapter delineates the biodegradability of the substances under aerobic and anaerobic conditions.

Chapter 3 concerns the pump-and-treat technology. The extent of the application of the method in Denmark and abroad is discussed, and the Danish data shows among other things that in certain areas, pumping accounts for up to a third of the existing treatment projects. The limitations of the pump-and-treat method are explained, especially as a consequence of variations in hydraulic conductivity, the occurrence of fractures in the geological layers, and the presence of free-phase compound. Three pump-and-treat cases from Denmark are examined, where on the basis of data about the concentration of CHCl in the water pumped up over time and of model calculations, it can be concluded that there are significant problems in the use of the pump-and-treat technique in the remediation of CHCl-contaminated groundwater.

Chapter 4 puts forth a number of remediation alternatives to the pump-and-treat technique, which have either been used to treat CHCl contamination in the laboratory, or on a pilot or full scale, or which have been suggested as remediation techniques. Processes relevant to degradation, immobilization, and the phase transport of CHCl are discussed, particularly those which are interesting in terms of remediation technologies, including aerobic and anaerobic biodegradation, chemical oxidation, evaporation, reductive dechlorination with iron, sorption and desorption, and the dissolution of substances. The technologies are also delineated, among them, venting/aeration, stripping, biostimulation, chemical stimulation, inoculation, soil washing, hydraulic mobilization, as well as pneumatic fracturing of the aquifer and encapsulating the contamination with cut-off or reactive walls.

Chapter 5 concerns full-scale projects that have been carried out in Denmark. It is shown that no pump-and-treat system has been used long enough to allow justifiable conclusions to be made regarding the effectiveness of the technology. There is neither any data concerning full-scale remediation of CHCl-contaminated groundwater by alternative remediation techniques.

Chapter 6 concerns similar experience abroad, especially in the United States and Canada. It can be concluded that over 90% of the remediations utilized pump-and-treat technology. Experience from these remediation activities shows that pump-and-treat is an effective method to prevent further spreading of the contamination, but that the method is not sufficient to obtain an acceptable remediation effect. One case in Ohio is discussed in detail, as it includes a long time series of measurements of TCA and PCE in the pumped water. This case shows the tailing and rebound effects mentioned above. As in Denmark, very little documentation is available concerning the application of alternative remediation techniques for the treatment of CHCl_3 -contaminated groundwater. While such methods have been used, documentation of their effectivity and applicability has not been made available, and their use is nevertheless relatively new.

Chapter 7 puts forth conclusions and recommendations for the application of alternative remediation techniques, which point to a need for technology development in the area. A number of processes and technologies seem to have potential, but none can be said to be fully developed. Air sparging, that is, stripping of components by venting under the groundwater table, is evaluated as a technology with great potential. The technique has already been widely used, but only little documentation has been assembled regarding its remediation effectiveness, making it difficult to realistically evaluate or optimize the method, whose problems seem to concern primarily the removal of the free-phase substance. Reductive dechlorination with iron is another promising process to degrade CHCl_3 . The process results in the formation of toxic metabolites like dichloroethylene and vinylchloride. If the process is to be applied for remediation of groundwater, reliable documentation for the removal of the metabolites by the technology applied should be provided. It has been shown that efficient removal is best achieved by optimization of the contact time between iron and CHCl_3 . In addition to air sparging and reductive dechlorination with iron, chemically stimulated oxidation seems to have potential, in that this process results in a number of by-products that are aerobically biodegradable in the soil and groundwater environment. Biostimulation of the aerobic or the anaerobic biodegradability cannot by itself comprise a remediation alternative, but there are good possibilities for using the method in combination with other removal mechanisms. By installing a so-called reactive wall, for example, aerobic methanotrophic degradation can be controlled far better in the wall than in the aquifer, in that a much smaller volume is concerned. The wall can be built up as a very homogeneous matrix, making it less complicated to add substances and achieve an effective, homogeneous mixing. With methanotrophic degradation, only aerobically biodegradable products are formed: acids that can be degraded in the aquifer after passage from the wall. In combination with reactive walls, other processes, such as stripping and sorption, also have a remediation potential, and application of reductive dechlorination with iron in combination with reactive walls seems to be a good choice of remediation.

Forkortelser

CHCl:	Chlorerede opløsningsmidler
CMC:	Kritiske micelleværdi
DNAPL:	Dense non aqueous phase liquids
DCE:	Dichlorethylen
IAS:	In Situ Air Sparging
LNAPL:	Light non aqueous phase liquids
MMO:	Methan monooxygenase
PCE:	Perchlorethylen, tetrachlorethylen
P&T:	Pump-and-treat
TCA:	1,1,1-Trichlorethan
TCE:	Trichlorethylen
VC:	Vinylchlorid

1 Introduktion

1.1 Forurening med chlorerede opløsningsmidler (CHCl)

CHCl anvendelse

Chlorerede opløsninger anvendes i stadig mindre omfang i det danske samfund, men tidligere tiders anvendelse har givet anledning til mange forureninger, som vi først i dag ser resultatet af. Af de chlorerede opløsninger er det især trichlorethylen (TCE), som primært anvendes til metalaffedtning, og tetrachlorethylen eller perchlorethylen (PCE), som stoffet normalt benævnes, som anvendes i tøjrrensingsbranchen, som påkalder sig interesse.

Grundvandsforurening med CHCl

Der er de senere år i stadig stigende omfang konstateret grundvandsforurening med CHCl, og sammen med pesticider må de anses for at være den største aktuelle trussel mod vore grundvandsressourcer. De er konstateret både i mere overfladenære magasiner og i dybereliggende primære magasiner fortrinsvis i byområder. I en undersøgelse i Københavns Amt i 1987 kunne der således påvises CHCl i 42 boringer ud af 189 undersøgte indvindingsboringer svarende til 22 %. De påviste koncentrationer varierede fra 0,1 $\mu\text{g/l}$ til 700 $\mu\text{g/l}$. I langt de fleste boringer var der tale om enten TCE eller PCE, hvoraf den førstnævnte blev konstateret i næsten alle forurenede boringer. CHCl har således givet anledning til lukning af mange indvindingsboringer med store omkostninger til følge.

Stofferne er nogle steder konstateret diffust spredt i grundvand i relativt store områder, og det kan i sådanne tilfælde være vanskeligt at identificere kilden for den enkelte forurening. Andre steder, især ved forureninger af nyere dato, er kilden klart defineret og afgrænset, og fænen har en mere begrænset udbredelse. Der er derfor stor interesse i at identificere velegnede teknikker til at afværge sådanne grundvandsforureninger ved kilden.

Pump-and-treat

Traditionelt har man anvendt såkaldt pump-and-treat (P&T) teknologi i afværgeforanstaltningerne, men det er de senere år blevet klart, at denne teknologi i mange tilfælde ikke er anvendelig, hvis formålet med afværgeprojektet er at fjerne forureningen indenfor en rimelig tidshorisont. Det er således ikke dokumenteret, at større dele af den samlede stofmængde kan fjernes ved oppumpning fra et forurenede magasin, og oftest opnås kun en hydraulisk fiksering af forureningen.

Nærværende udredning sigter på at beskrive og vurdere det foreliggende videngrundlag vedrørende traditionelle pump-and-treat teknikker og eksisterende alternative afværgeteknikker for grundvand forurenede med chlorerede opløsningsmidler. I beskrivelsen vil blive inddraget erfaringer fra Danmark, i det beskedne omfang de foreligger, og fra udlandet. Der vil overvejende blive lagt vægt på de tre hyppigst forekommende chlore-

rede alifater (1,1,1-trichlorethan (TCA), trichlorethylen og tetrachlorethylen) og deres nedbrydningsprodukter.

1.2 Stofkarakteristika for udvalgte CHCl

DNAPL og LNAPL

Chlorede opløsningsmidler er en gruppe af såkaldte ikke vandblandbare væsker, som ofte er tungere end vand og har en lavere viskositet end vand. De betegnes ofte med det engelske udtryk NAPL's (non aqueous phase liquids) og deles op i LNAPL's (light non aqueous phase liquids), hvis de er lettere end vand, og DNAPL's (dense non aqueous phase liquids), hvis de er tungere end vand. I Tabel 1.1 er for en række udvalgte specifikke CHCl angivet, hvilken af disse kategorier de tilhører sammen med en række nøglekarakteristika for stofferne. I tabellen er især medtaget parametre, som har betydning for stoffernes mobilitet og spredning i et jordmiljøet, dvs. vandopløselighed, bionedbrydelighed, damptryk etc.

Benzen og phenol

Til sammenligning med de udvalgte CHCl er angivet de samme nøglekarakteristika for benzen og phenol, som er typiske forureningsstoffer i grundvand i forbindelse med benzin- og tjæreforureninger. Heraf kan ses, at disse komponenter er lettere end vand, hvilket giver dem et andet spredningsmønster end de fleste CHCl. Phenol har tillige en højere viskositet end de her viste CHCl, hvilket også er tilfældet for en række andre tjæreforbindelser, herunder PAH'er. Så selv om disse stoffer i visse tilfælde også er tungere end vand, vil de på grund af deres højere viskositet ikke på samme måde synke ned igennem et magasin. I Afsnit 2 er beskrevet et typisk spredningsmønster for udvalgte CHCl som funktion af de i tabellen angivne fysisk-kemiske parametre.

Tabel 1.1

Stofkarakteristika for udvalgte chlorerede opløsningsmidler, benzen og phenol

Stof	Kategori	Molvægt g/mol	Massefylde g/ml	Kogepunkt °C	Damptryk mm Hg	Vandop- løselighed mg/l	Luft/vand- fordelings- koefficient	Log oktanol/- vand fordel.- koefficient	Henry's konstant	Absolut viskositet cp	Grænseværdi i DK drikkevand µg/l ^{2,3)}	Branche- vejl. (MST) µg/l
Chlormethan	L	50	0,92	-23,7	3756	6.000	0,35	0,91	0,36	0,449	1	
Dichlormethan	D	85	1,33	40	438	19.400	0,1	1,25	0,09	0,448	1	
Chloroform	D	119	1,48	61,7	151	8.200	0,16	2,0	2,00	1		
Tetrachlormethan	D	154	1,59	76,7	91	800	1,2	2,62	2,62	0,969	1	
1,1-Dichlorethan	D	99	1,18	57,3	226	5.500	0,22	-	0,23	0,505	1	
1,1,1-Trichlorethan	D	133	1,34	74,1	100	800	0,2	2,2	2,2	0,903	1	
Trichlorethylen	D	132	1,46	87	74	1.000	0,48	2,29	0,39	0,566	1	1 ⁵⁾
1,1-Dichlorethylen	D	97	1,22	32	500	400	7,8	1,48	1,1	0,36	1	
cis-1,2-Dichlor- ethylen	D	97	1,29	60	206	3.500	0,31	-	0,17	0,444	1	
trans-1,2-Dichlor- ethylen	D	97	1,26	48	300	6.300	0,27	1,48	0,38	0,404	1	
Vinylchlorid	L	62	0,92	-14	2660	60	50	0,6	1,1		0,3 ²⁾	
Tetrachlorethylen	D	166	1,62	121	19	140	1,1	2,9	0,72	1,932	1	
Benzen	L	78	0,88	80	76	1.780		2,13	0,56	0,603	1 ²⁾	0,3 ^{4,5)}
Phenol	D	94	1,07	182	0,2	82.000		1,46		4,076	0,5	0,5 ^{4,5)}

1) D: DNAPL; L: LNAPL.

2) Reference: Toksikologiske kvalitetskriterier for jord og grundvand, Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen nr. 12, 1995.

3) Jvf. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg nr. 515 af 29. august, 1988, er den vejledende værdi 1 µg/l for summen af organiske klorforbindelser.

4) Jvf. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 6, 1992. Branchevejledning for tjære/asfaltgrunde.

5) Jvf. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 5, 1992. Branchevejledning for forurenede garverigrunde.

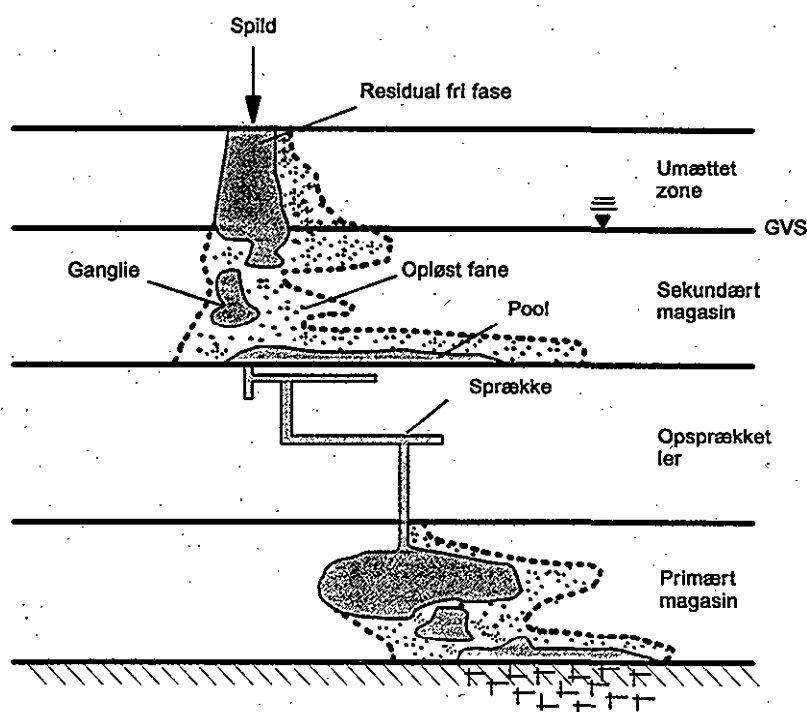
2 En typisk CHCl_3 forurening

Årsagen til, at de chlorerede opløsningsmidler optræder så hyppigt i grundvand, er, at der er meget få processer i grundvandet, som kan reducere forekomsten af stofferne. CHCl_3 vil i de fleste tilfælde ikke som så mange andre af de hyppigt forekommende miljøfremmede organiske stoffer nedbrydes mikrobielt uanset redoxforholdene. På grund af deres relativt høje mobilitet tilbageholdes de heller ikke nævneværdigt i grundvandsmagasinerne og kan således spredes over ret store afstande fra kilden. Dispersion er derfor den eneste proces, som i grundvand reducerer koncentrationen af disse stoffer på opløst form.

Nøglekarakteristika for CHCl_3

CHCl_3 adskiller sig fra andre typiske forureningskomponenter i grundvand, som f.eks. monoaromatiske kulbrinter eller phenoler, ved at de ofte er tungere end vand. De har samtidig en relativt lav viskositet og kan følgelig karakteriseres som letløbende. De vil derfor udvise en tendens til at flyde ned i bunden af et magasin. De har en vandopløselighed i samme størrelsesorden som de monoaromatiske kulbrinter og dermed en relativt lav blandbarhed med vand. De vil derfor også have en tendens til at hænge sammen i større eller mindre partier af fri fase under deres ned-sivning. Disse egenskaber, dvs. densiteten, viskositeten og vandopløseligheden, er afgørende for det spredningsmønster, der ses for CHCl_3 , og som er beskrevet i det følgende. Til sammenligning vil en olie- eller benzinforurening lægge sig oven på vandspejlet i et tyndt lag, og der vil fra denne sammenhængende frie fase af stof ske en opløsning i grundvandet. Groft sagt kan der i de fleste tilfælde med sådanne olieforureninger erkendes to klart definerede faser, en fri fase af oliefilm og en fase af opløst stof i vand. Der kan dog som følge af vandspejlsfluktuationer ske en vis aflejring af fri fase olie i den umættede zone over og under vandspejlet.

Figur 2.1. Typisk spredningsmønster for CHCl_3 i jord og grundvand



Når CHCl spildes på eller i jorden, har de som følge af en i forhold til vand større densitet som nævnt en tendens til at synke ned gennem både den umættede og den mættede zone. En del af den frie fase af disse stoffer kan med tiden akkumuleres og aflejre sig ovenpå impermeable lag, såsom ler og danne en slags underjordisk sø (pool), se Figur 2.1.

Spredningsmønstre i jord og grundvand

I geologiske formationer som f.eks. kalk og moræner optræder ofte sprækkesystemer, som kan give anledning til en hurtig transport af forureningsstoffer, herunder CHCl. I Figur 2.1 er vist en under danske forhold klassisk geologisk opbygning, hvor en øvre lagfølge af løse sedimentære aflejringer underlejres af opsprækket kalk eller moræner. Ved udslip af et chloreret opløsningsmiddel ved jordoverfladen vil der ske en transport af fri fase mod grundvandsspejlet. For større udslip vil transporten i overvejende grad være lodret som følge af tyngdekraftens indvirkning, men samtidig vil der ske en lateral spredning under indflydelse af kapillærkræfter, som tillige er ansvarlig for, at der sker en tilbageholdelse i jorden, efter at fanen af fri fase har passeret (residual fase). Fra disse aflejringer vil der derefter gradvist ske en opløsning til vandfasen under nedsivning af regnvand. CHCl har en densitet, som er større end vands, og grundvandsspejlet vil derfor ikke hindre en lodret transport. Hvis der er tale om et udslip af et vist volumen, vil det chlorerede opløsningsmiddel fortrænge vandet og strømme dybere ned i grundvandsmagasinet. Som det var tilfældet i den umættede zone, vil kapillærkræfter medvirke til en vis lateral spredning og en tilbageholdelse af fri fase.

Sprækkestrømning

Imidlertid kan der ske store afvigelser fra dette generelle spredningsmønster, hvis der optræder geologiske heterogeniteter, som giver ændrede hydrauliske forhold. Specielt vil forekomster af lavpermeable lag kunne ændre strømningsretningen af den fri fase og give anledning til en midlertidig ophobning af forurening. Denne strømningssituation vil f.eks. opstå for den geologiske opbygning, der er vist i Figur 2.1. Når den fri fase når overfladen af den sprækkede formation, vil der ske pooldannelse, indtil fortrængningstrykket for vand i sprækkerne overskrides. Herefter vil sprækkerne udgøre strømningskanaler, som muliggør, at den frie fase kan strømme igennem det ellers forholdsvis lavpermeable lag og give anledning til forurening af det dybe grundvandsmagasin, hvorfra der måske sker en indvinding af vand til drikkevandsformål. Herudover kan der gennem sprækkesystemerne ske en udbredelse af opløst fase hidrørende fra overliggende residualforekomster.

Det her beskrevne spredningsmønster er overvejende baseret på teoretiske overvejelser. Det er overordentligt vanskeligt at dokumentere spredningsforholdene for CHCl i jord og grundvand, idet der ikke foreligger undersøgelser med det specifikke formål for øje. I Appendix 1 er angivet nogle tilfældigt udvalgte sammenhørende målte værdier for udvalgte CHCl i jord og grundvand på en række danske depotgrunde. Som det ses af tabellen, kan man ikke på baggrund af disse data se indikationer for et bestemt forhold mellem målinger i jord og vand. I nogle af borerne er der en vis relation mellem de målte værdier i den forstand, at høje værdier i jorden afspejles af høje værdier i grundvandet, men i andre borer er det den omvendte relation, der gør sig gældende.

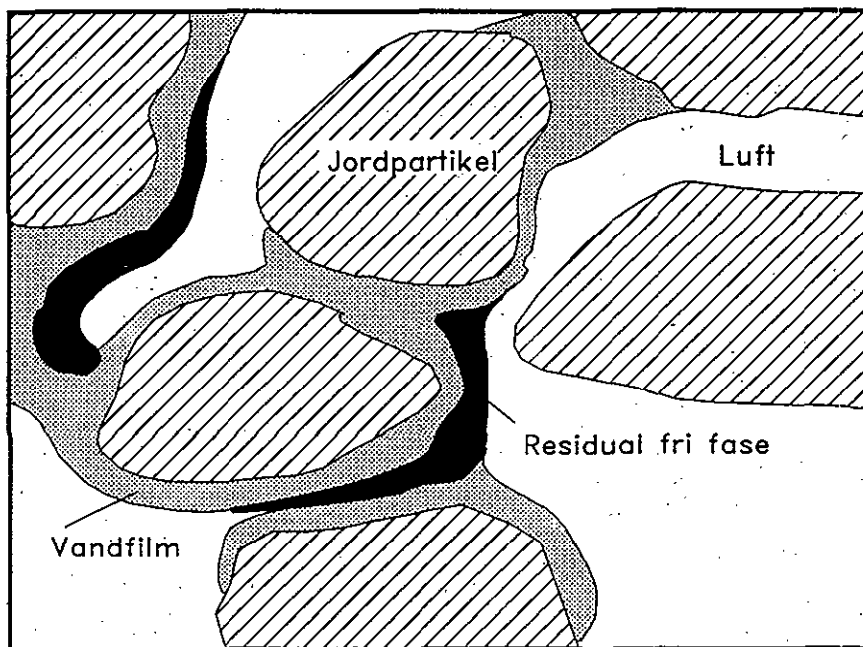
2.1 Initiel spredning

Gangler og smears

Under den vertikale transport ned gennem jordlagene og grundvandsmagasinet vil kapillær- og adsorptionskræfter som nævnt tilbageholde en residual fri fase af stofferne på jordpartiklerne (smears), som så at sige vil blive smurt ind i eller belagt med stofferne. Disse isolerede partier af fri fase stof kaldes ofte for ganglier. Pools og ganglier udgør kilden til en videre nedad og nedstrøms spredning af opløst CHCl_3 med infiltrationsvandet og grundvandet og CHCl_3 i dampfase via poreluften.

Det chlorerede opløsningsmiddel vil flyde ned gennem jorden i luftporerne, og det vil, når kilden udtømmes, drænes af i det meste af jorden. Hvor der som følge af kapillærkræfterne afsættes fri fase af det chlorerede opløsningsmiddel i den umættede zone, vil stoffet ofte befinde sig i luftporerne mellem vandfilmen og jordpartiklerne, da vand har en større affinitet over for partiklerne end de chlorerede stoffer (Se Figur 2.2). Senere kan opløsningsmidlet nå den mættede zone, hvor det kan fortrænge vandet i porerne og trænge videre ned gennem magasinet, men også her vil en del af stoffet kunne holdes tilbage i de finere porer af kapillærkræfterne. Der vil således aflejres fri fase af stof tæt på kilden, som kan give anledning til en kontinuert udvaskning/opløsning af stof til vandfasen. Dette betyder, at stoffet som fri fase ikke kan transporteres væk af vandet, og der vil i meget lang tid vil forekomme en forhøjet koncentration af stoffet i grundvandet.

Figur 2.2. Fasefordeling af CHCl_3 i en umættet zone i mikroskala



2.2 Spredning i vandopløst fase

Faneudbredelse fra ganglier og smears

Faneudbredelse fra pools

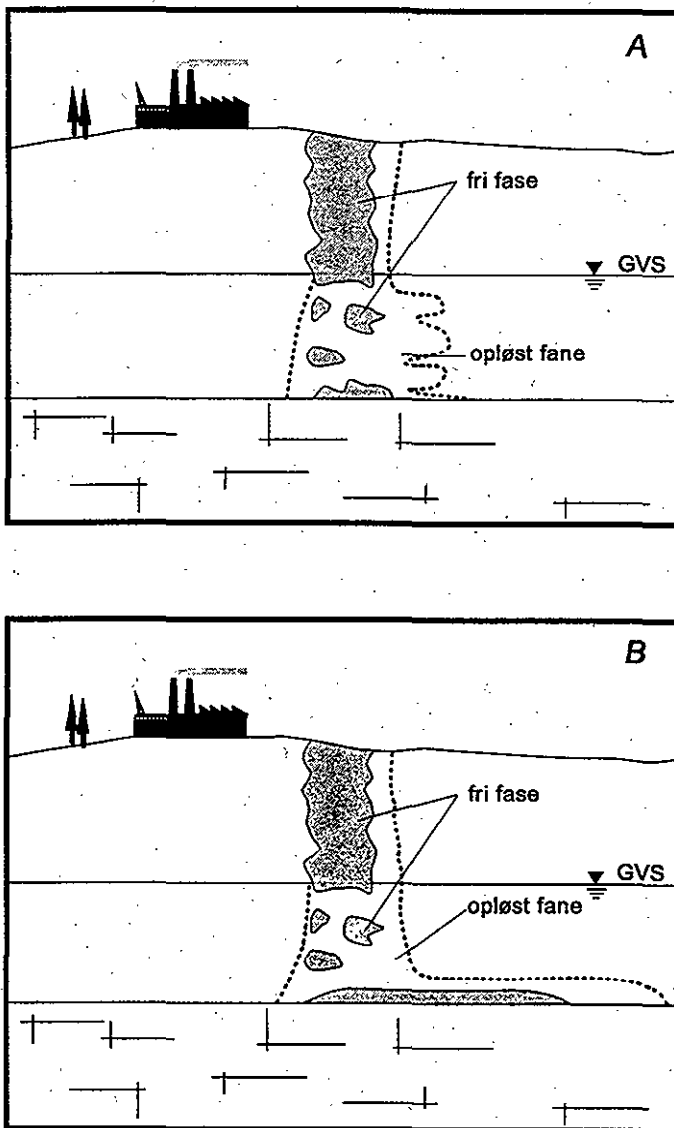
De hyppigst forekommende CHCl_3 er relativt vandopløselige, eksempelvis 1000 mg/l for TCE (se iøvrigt Tabel 1.1). Den traditionelle opfattelse er, at opløst stof vil udbrede sig i faner fra de afsmurte partier i magasinet. Ideelt skulle der således kunne forekomme koncentrationer af opløsningsmidler nær mætningskoncentrationen tæt ved forureningskilden. Der er imidlertid undersøgelser, der peger på, at dette spredningsmønster for CHCl_3 i magasinet vanskeligt forklarer, at der ofte konstateres koncentrationer langt under opløseligheden tæt på forureningskilden. De lave koncentrationer kan skyldes bypassing fænomener, dvs. at boringen trækker vand fra andre partier end de forurenede, og at der sker en opblanding i observationsboringerne. En anden forklaring er, at den helt overvejende kilde til fanen af opløst stof kommer fra pools, hvor opløsningen og dermed koncentrationen styres af den vertikale dispersion af stoffet (Andersson et al., 1992). Se Figur 2.3B. Der vil ifølge denne model ske en gradvis opløsning af stofferne hovedsagelig fra de aflejrede pools i bunden af magasinet og i mindre omfang fra de overliggende lag. Opløsningsraten er en funktion af den molekulære diffusionskoefficient, den vertikale dispersivitet, strømhastigheden, opløseligheden og pool længden. Det er blevet vist, at opløsningen af sådanne pools under normale omstændigheder tager lang tid, for pools med nogle hundreder kilo CHCl_3 op til decader af år (Johnson og Pankow, 1992). Opløsnings-tiden af pools kan reduceres med op til en faktor 5 ved at forøge strømhastigheden. Det må understreges, at de ovenfor beskrevne spredningsmønstre for CHCl_3 er teoretiske i den forstand, at der ikke foreligger empiriske data for fordelingen af stof på jord og i vandfasen, ligesom der meget sjældent er konstateret egentlige partier med fri fase stof, som kunne understøtte teorien. Manglen på understøttende data hænger dog snævert sammen med den måde, prøver udtages på, idet de oftest pumper vandprøven op og dermed netop ikke får den frie fase med.

2.3 Spredning i dampfase

Potentielle indeklimate problemer med CHCl_3

CHCl_3 er relativt flygtige, og de vil ofte kunne udgøre et indeklimateproblem, hvis forureningen findes tilstrækkeligt overfladenært. Tæt på fri fase af opløsningsmidlet vil der forefindes stof på dampform i koncentrationer svarende til det mættede damptryk af stoffet ved den pågældende temperatur. Dampene vil herefter spredes ved advektion, diffusion og fortrængning. Fra dampfasen vil der ske en opløsning i porevandet. Hvis det antages, at der i området ikke findes stof på fri form, vil koncentrationen i porevandet afhænge af koncentrationen i dampfasen og fordelingskoefficienten mellem luft og vand (Henry's konstant), som er en funktion af damptryk og vandopløselighed af stoffet. Stoffet i porevandet vil fordele sig mellem porevandet og det organiske stof i jorden i henhold til octanol/vand fordelingskoefficienten for opløsningsmidlet og herved tilbageholdes i jorden. Denne sorption betyder en forsinkelse af stoftransport i både poreluft og vand.

Figur 2.3. Traditionel model for faneudbredelse i fingre sammenlignet med udbredelse fra pools i bunden af magasin



Forurening af poreluft kan føre til grundvandsforurening ved eksempelvis vandspejlsfluktuationer, hvor vandspejlet kan trække en poreluftforurening med ned efter en initial kontakt. Poreluftforureningen kan også udvaskes ved infiltration.

Omvendt vil der ske en fordampning af CHCl_3 fra vandfasen, men generelt kan det antages, at en relativ ubetydelig del af den totale mængde af et spildt opløsningsmiddel vil forefindes i poreluften over vandspejlet. Langt størsteparten vil forefindes som enten fri fase eller opløst i grundvandet.

2.4 Nedbrydning af CHCl_3

Det er et faktum, at de chlorerede opløsningsmidler ofte påtræffes meget langt fra kilden og ofte i områder, hvor der kan antages aerobe forhold.

Dette skyldes først og fremmest, at de er relativt mobile, og fordi de i forhold til andre hyppigt forekommende organiske jord- og grundvandsforureninger har specielle nedbrydningsforhold.

Redoxforholdenes betydning for nedbrydningen

Deres nedbrydelighed afhænger af redoxforholdene. Det er karakteristisk for gruppen, at de fleste af dem ikke kan nedbrydes hverken aerobt eller anaerobt, uden at der er et såkaldt primærsubstrat til stede. Kun få af de chlorerede opløsningsmidler kan nedbrydes aerobt som eneste kulstof- og energikilde. De hyppigst forekommende stoffer, såsom TCE, PCE og TCA, kræver et primærsubstrat. I Tabel 2.1 er vist nedbrydeligheden for de hyppigst forekommende CHCl_3 . For visse af stofferne er der lidt divergerende meninger omkring deres nedbrydelighed, f.eks. PCE's nedbrydelighed under aerobe forhold under tilstedeværelse af primærsubstrat. Tabellen udtrykker i disse tilfælde den fremherskende mening.

Anaerob nedbrydning sker ved såkaldt reduktiv deklorering, dvs. ved at kloratomerne fraspaltes trinvis ved en samtidig reduktion med brint. Da nedbrydningshastigheden falder med faldende kloreringsgrad, vil dette give en ophobning af mellemprodukter. Nogle af disse er ret toksiske f.eks. vinylklorid, som er et anaerobt nedbrydningsprodukt af TCE, på grund af dets carcinogene karakter. Også den anaerobe deklorering kræver tilstedeværelse af et letomsætteligt primærsubstrat.

Tabel 2.1
Nedbrydelighed for udvalgte CHCl_3

Stof	Aerob nedbrydelig	Aerob nedbrydelig med primærsubstrat ¹⁾	Anaerob nedbrydelig med primærsubstrat ²⁾
Methylenchlorid	-	+	+
Dichlormethan	+ ³⁾	+	+
Trichlormethan	-	+	++
1,2-Dichlorethan	+ ⁴⁾	+	+
1,1-Dichlorethan	-	+	+
1,1,1-Trichlorethan	-	+ ⁶⁾	++ ⁹⁾
Vinylchlorid	+ ⁵⁾	+	+
1,2-Dichlorethylen	-	+ ⁷⁾	+
Trichlorethylen	-	++ ⁸⁾	++ ¹⁰⁾
Perchlorethylen	-	-	++ ¹⁰⁾

1) Analog gas, toluen, phenol (Nelson et al. 1988)

2) Letomsætteligt kulstofsubstrat

++: letnedbrydelig; +: middelnedbrydelig; -: ikke nedbrydelig;

Referencer: 3) Brunner et al. (1980); 4) Henson et al. (1988); Davis & Carpenter (1990); 6) Oldenhuis et al. (1989); 7) Janssen et al. (1988); 8) Wilson & Wilson (1985); 9) Tandol et al. (1994); 10) Freedman & Gossett (1989).

Mikrobiel nedbrydning under andre redoxforhold, f.eks. denitrificerende eller sulfatreducerende forhold, er blevet foreslået med acetat som primærsubstrat, men resultaterne bør verificeres (Semprini et al. 1992). Acetat er ofte blevet anvendt, fordi det anses for at være rimeligt repræsentativt for det naturlige organiske stof i jorden og iøvrigt er helt ugiftigt.

2.4.1 Nedbrydning under naturlige forhold

Stofferne kan således nedbrydes mikrobielt under de rette forhold, men i grundvand og jord vil de under normale omstændigheder ikke blive nedbrudt aerobt. De nedbrydes undertiden anaerobt - f.eks. i lossepladser - under dannelse af mindre chlorerede nedbrydningsprodukter, men denne nedbrydning må karakteriseres som uønsket, da disse mellemprodukter ofte er mere toksiske end det oprindelige stof. Redoxforholdene er således af stor betydning for at vurdere, hvorvidt CHCl_3 nedbrydes på en given lokalitet. I Tabel 2.2 vises, hvorledes redoxforhold i grundvand kan bestemmes på baggrund af almindelige geokemiske redoxparametre (Lyngkilde og Christensen, 1992).

Tabel 2.2

Kriterier for redoxparametre til bestemmelse af redoxstatus for grundvand (mg/l). Efter Lyngkilde og Christensen (1992).

Parameter	Aerob	Nitrat-red.	Mangan-red.	Jern-red.	Sulfat-red.	Methanogen
Ilt	> 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Nitrat-N	-	-	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Nitrit-N	< 0,1	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ammonium-N	< 1,0	-	-	-	-	-
Mn(II)	< 0,2	< 0,2	> 0,2	-	-	-
Fe(II)	< 1,5	< 1,5	< 1,5	> 1,5	-	-
Sulfat	-	-	-	-	-	< 40
Sulfid	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	> 0,2	-
Methan	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	> 1,0

3 Pump-and-treat teknologi

3.1 Metodens anvendelse

Nyere forskning dokumenterer, at den komplekse geologiske opbygning af grundvandsmagasinerne og forureningernes fysisk-kemiske egenskaber udgør den største hindring for en effektiv oprensning af NAPL-forureninger, f.eks. fri fase af CHCl_3 , ved at anvende afværgepumpning (pump-and-treat) (Mercer et al., 1990; Cohen et al., 1994; Mackay & Cherry, 1989; Macdonald & Kavanaugh, 1994; Olfenbuttel, 1993). Afværgepumpning egner sig bedst til hydraulisk at fiksere en forureningsfane bestående af forurening i vandopløst fase, så en yderligere spredning i grundvandsmagasinet hindres (Haley et al., 1991; Cohen et al., 1994).

3.2 Omfanget af anvendelse

*Afværgepumpninger
hyppigt anvendt*

Til trods for den dårlige prognose for anvendelsen af afværgepumpning til oprensningsformål, er det stadig den næsthøypigst anvendte afværgeforanstaltning i forbindelse med oprensning af grundvandsforureninger. Metoden overgås kun i hyppighed af simpel bort- eller afgravning af forurenet jord. I USA, hvor anvendelsen af afværgepumpning er meget udbredt, benyttes afværgepumpning alene eller kombineret med andre teknikker i forbindelse med mere end 70 % af de ca. 21.000 offentligt financerede oprydninger, der var igangsat i 1993 (Enfield, 1992). I Danmark viser en opgørelse fra landets amter samt Københavns og Frederiksberg kommuner, at der i 60 af i alt 166 planlagte/igangværende oprydninger i 1990 indgik afværgepumpning som afværgeforanstaltning eller i 36 % af samtlige indberettede sager (Langgaard, 1990). I 1993 indsamledes oplysninger om 67 igangværende større danske afværgepumpninger i Danmark (Miljøstyrelsen, 1994), hvoraf en stor del iværksættes med henblik på oprensning af opløst fase af chlorerede opløsningsmidler fra grundvandszonen. Ingen af de registrerede oppumpninger af CHCl_3 er diagnosticeret som DNAPL sites. Oversigten fra 1993 viser, at afværgepumpning primært iværksættes til beskyttelse af grundvandsressourcen, sekundært af hensyn til recipienter og arealanvendelse.

3.3 Pump-and-treat koncept

*Definition af
pump-and-treat*

Pump-and-treat konceptet er sædvanligvis snævert defineret som en oppumpning af grundvand fra en eller flere afværge- eller vandforsyningsboringer, ledsaget af en fysisk (mekanisk), kemisk eller biologisk vandbehandling eller kombinationer af disse. Det rensede grundvand ledes hyppigst til en recipient og i sjældne tilfælde ved reinfiltration tilbage til grundvandsmagasinet eller anvendes som sekundavand til erstatning for råvand. Lejlighedsvis kan pump-and-treat teknikken i litteraturen ses be-

skrevet som et udvidet koncept, hvor såvel op- som nedpumpning af vand tilsat ilt, næringssalte og bakterier eller kombinationer af disse er inkluderet (f.eks. Macdonald & Kavanaugh, 1994). I nærværende projekt omfatter pump-and-treat konceptet dog alene den snævre definition med traditionel oppumpning af forurenet grundvand ved afværgepumpning med efterfølgende vandbehandling. Mange af de øvrige teknikker (f. eks. *in situ* teknikker som air sparging), der er omfattet af det udvidede koncept, er beskrevet mere indgående i Afsnit 4.

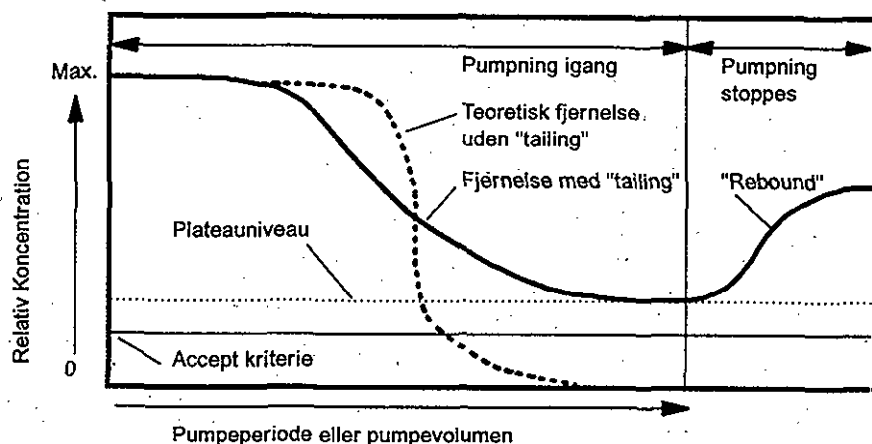
3.4 Begrænsninger og effektivitet af pump-and-treat systemer

I teorien skulle pump-and-treat systemer kunne oprense en vandopløst forurening af CHCl fra grundvandszonen ved at gennemskylle denne med et fornødent antal porevolumener med rent grundvand, hvorved koncentrationerne af opløst forurening bringes under de af Miljøstyrelsen fastsatte krav for drikkevand på $1 \mu\text{g/l}$ for chlorerede opløsningsmidler. Monitoring har imidlertid vist et karakteristisk mønster med en gradvis aftagende oprensingsgrad (tailing). Dette mønster vil i nogle tilfælde kunne efterfølges af en gradvis stigning af vandopløst forurenet stof i monitoringsboringer efter et midlertidigt stop af afværgepumpningen (rebound) (Fig. 3.1). Det har dog vist sig vanskeligt at eftervise denne rebound effekt entydigt i de få anvendelige lange måleserier, hvor der foreligger data.

Oprensningseffekten ved pump-and-treat reduceres således, og alternative afværgeteknikker må derfor i praksis overvejes i stedet.

Tailing and rebound

Figur 3. 1. Tailing and rebound
(modificeret fra Keely, 1989)



I det følgende gennemgås vigtige forhold, der betinger "tailing and rebound", nemlig hastighedsbegrænset massetransport af CHCl til grundvandsstrømmen som følge af variationer i den hydrauliske ledningsevne, forekomst af opsprækket ler eller kalk eller tilstedeværelse af fri fase.

3.4.1 Variation i hydraulisk ledningsevne i lagdelte grundvandsmagasiner.

Frit eller spændt grundvandsmagasin

Det vil ofte have betydning for design af afværgepumpning, om der i den konkrete situation er tale om frit eller spændt grundvandsmagasin, da afsænkningen af grundvandsspejlet som følge af afværgepumpningen er afhængig af magasintypen. Alt andet lige vil pumpning fra et frit magasin resultere i små sænkninger i forhold til pumpning fra et spændt magasin. Endvidere har grundvandsmagasinet's ydeevne betydning for størrelsen af det område, der er påvirket af oppumpningen (Capture Zone), indenfor hvilket den hydrauliske gradient er rettet ind mod pumpeboringen. I et højtydende grundvandsmagasin vil pumpning fra en enkelt eller flere boringer medføre små sænkninger af vandspejlet i et stort område. I forhold hertil vil pumpning fra et lavtydende magasin medføre store sænkninger af vandspejlet i et lille område. Disse forhold vil derfor have betydning for valg af antal og placering af pumpeboringer. I et lavtydende magasin, sammenlignet med et højtydende magasin, være behov for flere boringer med en tættere indbyrdes placering.

Hydraulisk ledningsevne

Den mest betydende parameter for strømmingen i grundvandsmagasinet er den hydrauliske ledningsevne. Den hydrauliske ledningsevne af de bjergarter, der forekommer i grundvandsmagasinerne og i kontakt med disse, kan variere op til en faktor på en million eller mere. Så store variationer er forholdsvist sjældne, men variationer af størrelsesordenen 100 er hyppige, selv i grundvandsmagasiner, der anses for relativt homogene. Den hydrauliske ledningsevne kan variere væsentligt indenfor korte afstande, både horisontalt og vertikalt (Bjerg et al., 1992) og kan dermed helt ændre strømningsforholdene lokalt i grundvandsmagasinet. Variationer i den hydrauliske ledningsevne har helt afgørende betydning for spredningen (dispersionen) af forureningen og for afværgepumpningers effekt. Prøvepumpninger, der normalt anvendes til bestemmelse af den hydrauliske ledningsevne (eller transmissivitet), giver overordnede midelværdier for større dele af grundvandsmagasinet og registrerer ikke variationer i den hydrauliske ledningsevne, der kan have afgørende betydning for afværgepumpningernes effektivitet. Mere detaljeret fastlæggelse af variabiliteten af den hydrauliske ledningsevne er kostbar, men kan være nødvendig, og kan i sidste ende spare udgifter ved en mere hensigtsmæssig tilrettelæggelse af afværgepumpningen - også fordi der samtidig kan være mulighed for en mere detaljeret beskrivelse af forureningsudbredelsen (Wagner and Gorelick, 1989; Hinsby and Andersen, 1991; Lyngkilde et al., 1991). Der findes flere metoder til detaljeret bestemmelse af den hydrauliske ledningsevnes variabilitet. De mest almindelige metoder er flow meter tests og multi-level slugtests (Molz et al., 1989 & 1990; Hinsby et al., 1992).

3.4.2 Opsprækket kalk eller moræner

Dobbeltporøse magasiner

De hydrauliske forhold i dobbeltporøse magasiner, som f.eks. opsprækkede kalkmagasiner eller moræner, vil medføre diffusion af eventuelle forureningskomponenter fra de vandførende sprækker ind i matrix.

Fjernelse af forureningen i sprækkerne forløber hurtigt, hvorimod forureningen i matrix kun langsomt vil kunne fjernes (Gillham et al., 1984; Jakobsen, 1991; Jakobsen et al., 1993; Brettmann et al., 1993). Er der tale om forurening med en fri fase, kan store dele af forureningen i praksis være umulig at fjerne.

Anisotropi og heterogenitet

Ydermere medfører sprækker og kompleks geologisk opbygning af kalk- og lerbjergarterne ofte udtalt anisotropi og heterogenitet i kalkmagasiner og i moræner, hvorfor kortlægning af strømningsforholdene kan være meget vanskelig. Forureningen kan således under uheldige omstændigheder bevæge sig helt anderledes end forudsagt ud fra de overordnede grundvandspotentialer. Eksempelvis viste et sporstofforsøg i et kalkmagasin ved Karlstrup Mose syd for København, at sporstof blev spredt ved en ekstrem tværgående dispersion (Jakobsen, 1991).

3.4.3 Sorption og forekomst af fri fase CHCl₃

Langsom udvaskning

Diffusion af opløst CHCl₃ ind i lavpermeable zoner som ler/siltlinser i lagdelte grundvandsmagasiner og matrixen i kalk/moræner vil resultere i, at forureningskomponenterne i disse zoner kun langsomt udvaskes. I oprensningssammenhæng har det den negative virkning, at de lavpermeable zoner kun langsomt afgiver de sorberede stoffer til de højt-lydende zoner, således at der skal gennemskyllles med et uforholdsmæssigt stort antal porevolumener, før restforureningen er vasket ud. Tilstedeværelsen af residual fase eller pools af CHCl₃ kan yderligere komplicere oprensningen væsentligt og i visse tilfælde forværre forholdene (Kueper et al. 1993).

En uhensigtsmæssig designet afværgepumpning, som ændrer trykforholdene i grundvandsmagasinet på en måde, så en ellers immobil pool af CHCl₃, aflejret i afsnørede sprækker/makroporer eller i en lavning på et lavpermeabelt lag, kan mobiliseres og trænge nedefter til dele af grundvandsmagasinet, der ikke tidligere var forurenede.

Undersøgelsesmetoder

En række kendte såvel som nye undersøgelsesmetoder bliver i stigende grad anvendt til at bestemme forekomst og fordeling af DNAPL's i undergrunden med. Det være sig ved **indirekte metoder** (f.eks. overflade geofysiske målinger, jordgas målinger & luftfototolkninger) og **direkte operative metoder**, som testudgravninger & gennemboring af DNAPL zoner, dog med risiko for en pool-remobilisering og heraf følgende usikkerhed med validering af prøvetagningsresultatet (Cohen & Mercer, 1993). Feenstra & Cherry (1996) vurderer, at der idag findes nok undersøgelsesmetoder til at give tilstrækkeligt klare indikationer på fordeling og forekomst af DNAPL's i undergrunden.

Opmærksomheden skal imidlertid henledes på, at til trods for at der er udviklet et talrigt udvalg af såvel indirekte som direkte undersøgelsesmetoder til fastlæggelse af stoffordeling og forekomst af fri fase CHCl_3 i magasinet, så er der stadig ingen garanti for, at en ellers immobil pool kan blive remobiliseret af en uhensigtsmæssig designet afværgepumpning. Det vil sige, at enhver afværgepumpning kan risikere at forværre en i forvejen vanskelig oprensning af fri fase CHCl_3 . Cherry et al. (1996) rapporterer dog, at det på enkelte lokaliteter er vurderet, at oppumpning af fri fase CHCl_3 alligevel har været formålstjenelig, hvor poolen har haft en sådan størrelse, dvs. mange tusinde gallons DNAPL, samt været beliggende på bunden af et granulært (sand/grus) magasin, så en samtidig oppumpning fra bunden af poolen og fra en anden boring filtersat over poolens øvre grænse (dipolpumpning eller separationspumpning) er blevet benyttet. Under de mest favorable omstændigheder har det dog kun været muligt at opnå en oprensninggrad på $\frac{1}{2}$ - $\frac{2}{3}$ af totalmassen, hvilket således stadig efterlader rigeligt DNAPL i magasinet til at være en kilde til forurening i en lang periode i fremtiden.

3.4.4 Mangelfuldt kendskab til kildestyrke

En karakterisering af forureningskildens styrke, dvs. perkolatmængder, sammensætning, arealmæssige og tidslige variationer, er væsentlig i forbindelse med planlægning af en oppumpning af forurenet grundvand, idet det er vigtigt at fastslå, om den væsentligste del af forureningen ligger i grundvandszonen eller tilbageholdt i kilden/det kildenære område.

Oplysninger om kildestyrken er desværre kun sjældent kendt og er i mange tilfælde endog ukendt indenfor en blot en størrelsesorden (Cherry, Feenstra & Mackay, 1996). Når formålet med en oprensning skal beskrives, og karakter og omfang af slutdokumentationen aftales med den, der skal rense op, må størrelsen af kildestyrken næsten altid skønnes. Yderligere må forureningens massefordeling mellem grundvandszonen og kildeområdet ofte skønnes. Et mangelfuldt kendskab til kildestyrken kan således være en stærkt begrænsende faktor for valg af optimal afværgeforanstaltning.

3.5 Pump-and-treat cases fra Danmark

De ovennævnte begrænsninger for anvendelse af pump-and-treat systemer samt effektivitet for oprensning skal i de følgende illustreres ved at gennemgå det egentlige forløb i forbindelse med udvalgte cases i Danmark. Det skal bemærkes, at langt de fleste afværgepumpninger, der pågår i Danmark, kun har været igang i en 2-5 årig periode, og kun få har som det længste været igang i 8 år. Til sammenligning kan nævnes at de længste afværgeoppumpninger i USA har været igang i perioder af 15-20 år. Yderligere skal nævnes, at der ikke fra en eneste sag i Danmark er rapporteret om reboundeffekt (jvf. Afsnit 3.4), hvilket naturligvis hænger sammen med, at kun ganske få pump-and-treat systemer er lukket ned i Danmark.

I det følgende gennemgås 3 cases fra Danmark, nemlig Skrydstrup losseplads, Arnitlund losseplads og Langager Industricenter.

På Skrydstrup losseplads etableredes i midten af firserne afværgepumpninger, som blev stoppet igen i 1988. Der eksisterer nogle måleserier herfra for den tidlige udvikling i i koncentrationer af TCE og TCA, som kan danne basis for en vurdering af teknikken.

Arnitlund losseplads har især interesse, fordi der er foretaget nogle modelberegninger over effekten af afværgepumpninger, som giver nogle indikationer af begrænsningerne ved teknikken.

TCE-forurening fra Langager Industricenter resulterede i forurening af indvindingsboringer for Ølstykke Vandværk. Som følge heraf blev der etableret afværgepumpninger, som har været i funktion indtil dato.

3.5.1 Skrydstrup losseplads.

Forureningens omfang

I 1984 påbegyndtes undersøgelserne ved Skrydstrup losseplads. Det miljøfarlige affald i grusgraven identificeredes til chlorerede opløsningsmidler og organiske fosforforbindelser, som køleskabsfabrikken Brdr. Gram i Vojens i perioden 1963-1974 havde deponeret i grusgraven. I 1986 blev affaldet bortgravet, og de rester, som ikke på anden vis kunne bortskaffes, blev anbragt i specialdepot. Ved bortgravningen blev ialt ca. 9 m³ fri fase af kemikalieaffald bortgravet, som blev omlastet og sendt til Kom-munekemi. Mængden af fri fase CHCl₃ der før og under opgravningsarbejdet er sivet ned i grundvandsmagasinet under kildeområdet, er naturligvis ukendt.

Pump-and-treat systemet

Samtidig med at kilden til forureningen blev elimineret, blev der igangsat en kortlægning af forureningens udbredelse i grundvandszonen. Det blev opgjort, at ca. 24 tons CHCl₃ var sivet ud i grundvandsmagasinet ved Skrydstrup (Sønderjyllands Amtskommune, 1987). På denne baggrund etableredes et pump-and-treat system, der bestod af tre eller fire oppumpningsboringer, der skulle placeres i grundvandszonen. Boringerne havde til formål at oprense det forurenede grundvand og hindre en videre spredning af forureningen fra lossepladsen i retning mod recipienten Jernhyt bæk og Vojens Vandværk Syd. Pump-and-treat systemet bestod af et oppumpningsanlæg samt et avanceret vandbehandlingsanlæg (luftstripping og aktivkulfiltrering), der på stedet rensede det oppumpede grundvand efterfulgt af reinfiltration i det gamle depotområde. Oppumpningsanlægget bestod de første år af 3 pumpeboringer placeret i grundvandszonen, som efter et par år blev udvidet med en ekstra pumpeboring. Oprensningsforløbet blev planlagt, således at afværgeanlægget gradvist blev flyttet længere nedstrøms fra kildeområdet, så den samlede masse af forurenede stof kunne nedbringes mest effektivt sammenholdt med at holde anlægs- og driftsudgifterne nede på et rimeligt niveau.

På grundlag af modelberegninger blev det vurderet, at grundvandsmagasinet skulle kunne oprenses til et acceptabelt niveau efter 5-10 års drift af

afværgepumpningen kombineret med reinfiltration og efter 16-20 års drift uden reinfiltration (Sønderjyllands Amtskommune, 1988).

Tidslig koncentrations- udvikling af TCA og TCE

Figur 3.2 og 3.3 viser den tidslige udvikling i koncentrationen af TCA og TCE i pumpevandet fra afværgeboringerne PB2, PB9-2 & PB10 samt i monitoringsboringerne PB6 og PB13. Placeringen af boringerne er vist på Figur 3.4. Det ses, at koncentrationen af såvel TCA som TCE falder kraftigt i både afværge- og monitoringsboringerne i perioden fra 1986, hvor kilden fjernes, til april 1988. Faldet afspejler sandsynligvis situationen, hvor udsivningen af forurening til grundvandszonen er ophørt. Ca. et år efter opstarten af afværgepumpningen (november 1988) sås kraftige stigninger i koncentrationen af både TCA og TCE i pumpevandet på de to afværgeboringer nærmest kilden, mens monitoringsboringerne PB6 & PB13 i afstanden 400-500 meter fra kilden og afværgeboring PB10 i afstanden ca. 800 meter fra kilden viser stadigt faldende indhold. Den kraftige stigning i PB2 & PB9-2 repræsenterer en hurtig udvaskning og oppumpning af den vandopløste fase af CHCl_3 fra de højere permeable zoner af grundvandsmagasinet. Fra slutningen af 1989, hvor koncentrationerne når et maksimum, falder koncentrationerne kraftigt frem til slutningen af 1991. Faldet afspejler en stigende fortyndingseffekt (tailing, jvf. Afsnit 3.4). Det skal bemærkes, at koncentrationsniveauet i boring PB9-2's pumpevand er noget højere end i boring PB2, hvilket skyldes at forureningsfanens stofmængdemæssige tyngdepunkt i 1989 må være beliggende på højde med boring PB9-2, altså ca. 2-300 meter nedstrøms kildeområdet. Modsat tendensen i boringerne PB2 & PB9-2 falder koncentrationen af de to komponenter i pumpevandet fra afværgeboring PB10 i perioden fra 1988 - 1991, hvilket skyldes, at boringen er placeret i yderkanten af forureningsfanen eller blot 50 meter nord for forureningsfanens centrum. En fejlplacering af en boring på 50 meter på en lokalitet med så snæver en forureningsfane som den i Skrydstrup er således fatal og illustrerer glimrende, med hvilken detaljeringsgrad der er behov for at bestemme udbredelsen af en forureningsfane for at opnå et optimalt design af et oppumpningsanlæg til et pump-and-treat system.

Revurdering af anlægget

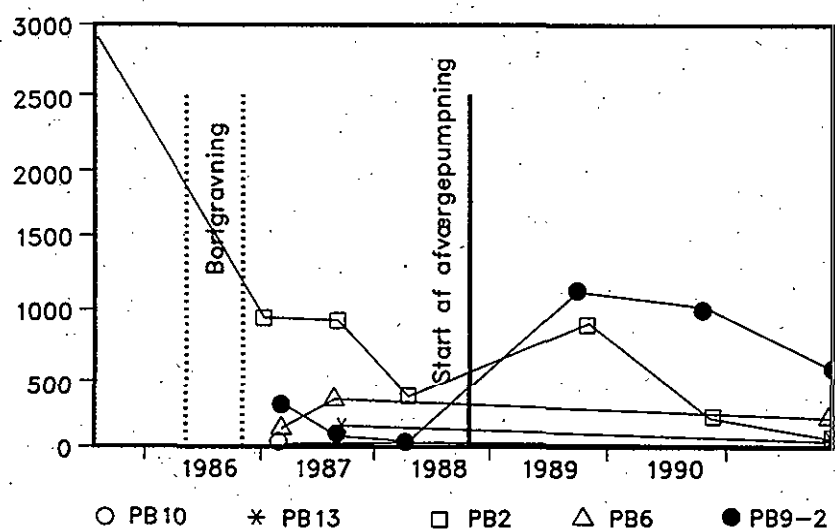
Målinger af koncentrationen af forureningskomponenterne i det oppumpede grundvand gav anledning til at tro, at afværgeanlægget kørte planmæssigt, idet der i de første år blev oppumpet mængder svarende til forudsætningerne for anlægget. Efter nogle års drift skulle der foretages en revurdering af afværgeanlægget med henblik på en flytning af afværgeboringerne, så disse ville få størst mulig effekt på oprensningsgraden. På grundlag af en detaljeret kortlægning af forureningsspredningen i 1991 blev det konstateret, at forureningen mod forventning var spredt helt ned til Jernhyt bæk (Figur 3.4) (Nilsson, 1991). Ved en detaljeret modelundersøgelse blev det klart, at afværgepumpningen ikke havde den ønskede effekt specielt i forhold til at forhindre forureningen i at spredes

Manglende effekt af afværgepumpningen

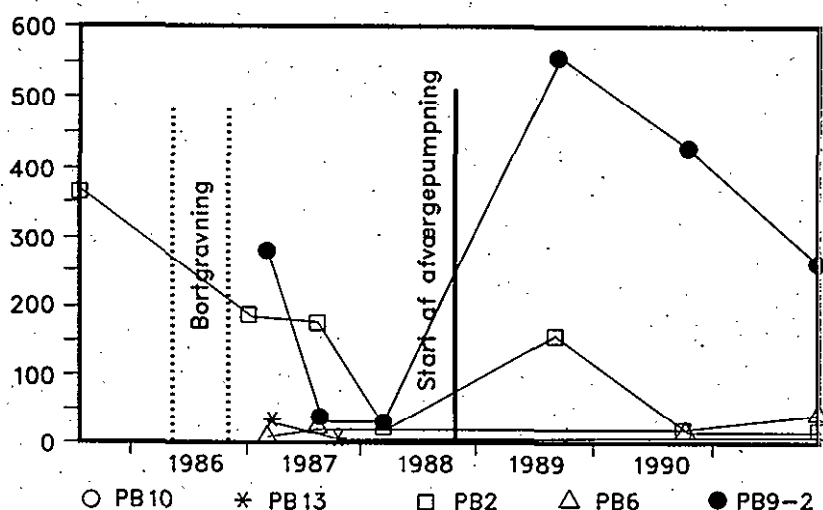
til recipienten og vandværket. Den konstaterede forurening helt nede ved bækken eftervistes af modelsimuleringer, som yderligere sandsynliggjorde, at en vis udsivning af forurenede grundvand til bækken fra Skrydstrup losseplads antagelig allerede havde fundet sted i en årrække (Nilsson et al. 1993). I 1994 udførtes en detailundersøgelse ved Jernhyt bæk, hvor

blandt andet forureningsfanens udsivningssted blev kortlagt præcist (Nilsson et al. 1994).

Figur 3.2. Tidslig udvikling for koncentrationen af TCA i pumpevandet fra afværgeboringerne PB2, PB9-2 & PB10 samt i monitoringsboringerne PB6 & PB13.



Figur 3.3. Tidslig udvikling for koncentrationen af TCE i pumpevandet fra afværgeboringerne PB2, PB9-2 & PB10 samt i monitoringsboringerne PB6 & PB13.

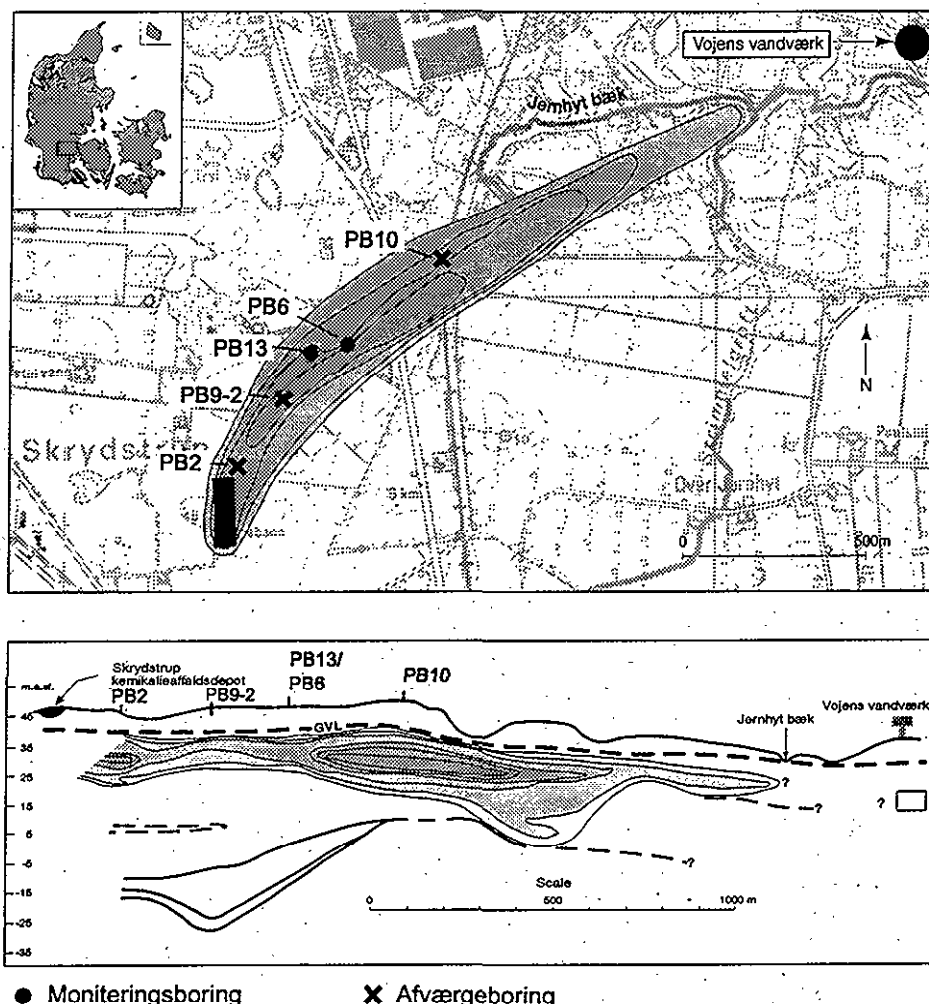


Den væsentligste årsag til ændringerne i forudsigelserne omkring forureningsspredningen skal findes i de anvendte forudsætninger i modelberegningerne. I de tidligere beregninger blev det forudsat, at forureningskomponenterne ville nedbrydes med en vis rate, men senere detaljerede undersøgelser viser, at forudsætningerne for en sådan nedbrydning i grundvandszonen ikke er til stede (Nilsson et al. 1994).

Modelberegninger

Med hjælp fra den detaljerede model blev der forsøgt på at optimere den igangværende afværgepumpning. Med udgangspunkt i det observerede koncentrationsbillede fra slutningen af 1991 blev der gennemregnet en række alternative afværgeforanstaltninger, som spændte fra at fortsætte den eksisterende afværgepumpning til at etablere 2 nye borer, hvorfra der yderligere skulle afværgepumpes. En beregning, hvor der ikke blev

Figur 3.4. Plan og snit over området ved Skrydstrup losseplads, der viser forureningsudbredelsen i 1991.

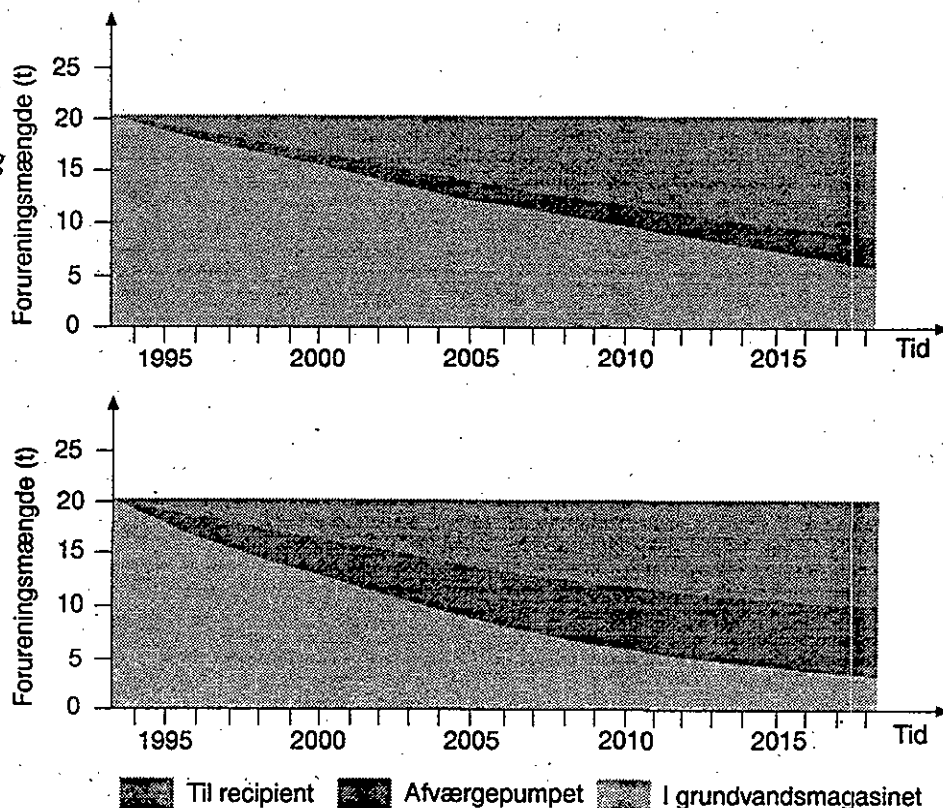


foretaget afværgepumpning overhovedet, blev også medtaget. Yderligere blev der gennemregnet en periode på 25 år med forskellige afværgeforanstaltninger, som tog udgangspunkt dels i placeringen af den eksisterende afværgeoppumpning og dels i placeringen af yderligere borer. Det blev vurderet, hvor store mængder af chlorerede opløsningsmidler der kunne bortskaffes via afværgepumperne, hvor stor en stofmængde der ville strømme videre i grundvandsmagasinet til recipienten Jernhyt bæk, og endelig hvor stor en restmængde der ville være tilbage i grundvandsmagasinet.

Desværre gav modelberegningerne temmelig nedslående resultater, idet følgende kunne konstateres:

For det første, at udstrømningen af forurening til Jernhyt bæk allerede er i gang og vil forøges i de kommende år, uanset hvilken afværgepumpestrategi, der følges. Selv en 3-dobling af den nuværende oppumpning, svarende til en ydelse på ca. 110 m³/time, kan ikke forhindre yderligere forureningsspredning.

Figur 3.5. Beregnet fremtidig forureningsbalance i to forskellige afværge-situationer: a) Fortsættelse med den eksisterende afværgeforanstaltning på 35 m³/time fra de samme boringer som hidtil. b) Forøgelse af afværgepumpningen til 55 m³/time fra optimalt placerede boringer.



For det andet, at der af de oprindelige 24 tons forurening i grundvandsmagasinet kun er oppumpet ca. 5 tons. Af den resterende forurening vil der med realistiske afværgepumpemængder i løbet af 30 år kun kunne oppumpes ca. 5 tons. Der vil stadig forblive ca. 5 tons i grundvandsmagasinet, og ca. 10 tons vil strømme ud i Jernhyt bæk (Fig. 3.5).

Efterfølgende undersøgelser både omkring vand- og stofbalancerne i vådområderne langs bækken har verificeret beregningsresultaterne.

Samtidig blev der foretaget en vurdering af de miljømæssige konsekvenser for recipienten (Flyvbjerg & Damborg, 1994). Den endelige konklusion på de senere undersøgelser var, at Sønderjyllands amt lukkede pump-and-treat systemet september 1994 og i stedet koncentrerede den fremtidige indsats omkring en overvågning af den videre forureningsudbredelse i grundvandszonen og recipienten, Jernhyt bæk.

Lukning af anlægget

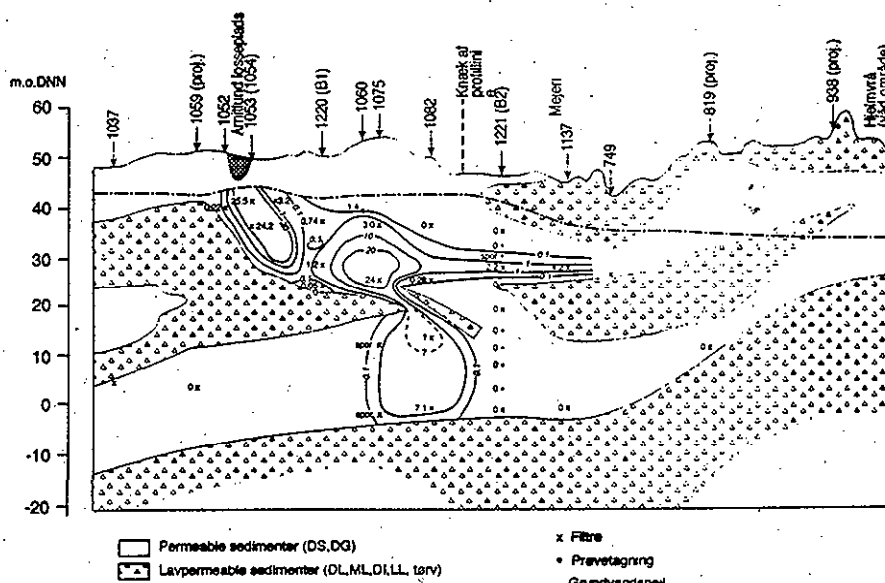
3.5.2 Arnitlund losseplads

De første miljøundersøgelser igangsattes i 1984 ved Arnitlund losseplads samtidig med, at de første undersøgelser sattes igang i Skrydstrup. Lossepladsen ved Arnitlund modtog alle former for affald i perioden 1973-82, herunder kemikalieaffald som CHCl. Det miljøfarlige affald deponeredes ligesom i Skrydstrup i en grusgrav uden beskyttelse mod nedslivning til grundvandet. Der blev i 1986 udført modelberegninger af forureningsudbredelsen, hvor beregningerne byggede på stærkt simplificerede antagelser af den konceptuelle geologiske model, kildehistorie samt begrænsninger i

Forureningens udbredelse

modelområdets udstrækning (Sønderjyllands Amtskommune, 1986). En senere undersøgelse i 1990 vurderede, at forureningsfanen på dette tidspunkt var spredt i en afstand af mindst 1,5 km nedstrøms kilden (Sønderjyllands Amtskommune, 1990). I forbindelse med en detaljeret kortlægning af forureningsspredningen i 1994 konstateredes det, at de chlorerede opløsningsmidler var spredt til en afstand op til 2,5 km fra kilden, og det vurderedes, at vandforsyningen til Høgelund Mejeri var truet, mens Vedsted vandværks borer indtil videre slap fri (Figur 3.6) (Nilsson et al. 1995).

Figur 3.6. Snit af området mellem Arnitlund losseplads og den formodede recipient Tørring Mølle, der viser forureningsudbredelsen af CHCl_3 i oktober 1994. Enheder i $\mu\text{g/l}$ på figuren.



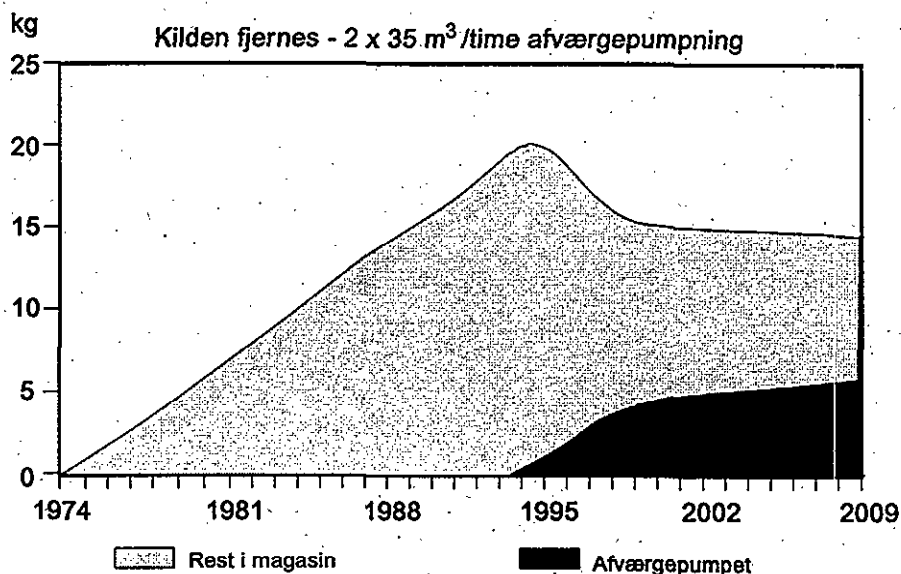
Ved en detaljeret modelundersøgelse blev det klart, at en tidligere foreslået afværgeoppumpning på ca. $20 \text{ m}^3/\text{t}$ fra grundvandsmagasinet nedstrøms Arnitlund losseplads (Sønderjyllands Amtskommune, 1991) ikke ville kunne forhindre, at der strømmede forurening videre til et dybereliggende grundvandsmagasin. Endvidere ville den foreslåede oppumpning kun give en oprensning på 10-20 % af den eksisterende grundvandsforurening. Årsagen til den ringe oprensningsgrad ved den tidligere foreslåede oppumpning er, at afværgeboringerne ikke er optimalt placeret i forhold til forureningsudbredelsen i 1995. En mere optimal afværgeoppumpning ville kunne opnås ved at flytte oppumpningen længere nedstrøms og øge oppumpningsmængden væsentligt til 60-100 m^3/time , svarende til en tredobling af den oprindelig planlagte.

Vurdering af oprensningsgrad

Alligevel blev det vurderet, at kun omkring halvdelen af den eksisterende grundvandsforurening ville kunne forventes fjernet over en periode på 15-20 år (Figur 3.7), hvilket må anses for en uacceptabel oprensningsgrad. Når det vurderes, at kun halvdelen af den eksisterende grundvandsforurening kan oprenses fra grundvandszonen i Arnitlund, skyldes det, at i størrelsesordenen 50-60 % af den totale stofmængde af chlorerede opløsningsmidler forekommer i zonen mellem Arnitlund losseplads og det

såkaldte geologiske vindue. Resten forekommer i større afstand fra kilden, i det geologiske vindue, i området mellem det geologiske vindue og Høgelund Mejeri samt i et dybereliggende grundvandsmagasin. Endelig vurderedes det, at uagtet afværgeboringerne pumpemængde og placering ville det næppe være muligt at oprense den forurening, der allerede var spredt til det dybereliggende grundvandsmagasin.

Figur 3.7. Beregnet tidslig udvikling af mængden af CHCl i grundvandsmagasinet ved den optimalt placerede afværgepumpning på $2 \times 35 \text{ m}^3/\text{time}$.



Med tiden formodes forureningsfanen således at ville spredes i retning mod Tørning Mølle / Haderslev Dam, der er beliggende i en afstand af ca. 6-7 km fra lossepladsen.

Yderligere blev det estimeret, at der indtil 1995 var sivet ca. 5-20 kg eller ca. 5-15 liter rent stof af CHCl fra lossepladsen ud i grundvandsmagasinet, svarende til mindre end end en 1/10 del af en kemikalietromle på 200 liter. Det blev forsigtigt antaget, at der var deponeret en tromle rent stof af CHCl årligt gennem deponeringsperioden 1973-1982. Langt hovedparten af de CHCl var sandsynligvis fordampet til atmosfæren eller omsat bakterielt, mens andet kunne være tilbageholdt som fri fase i ikke-korroderede tromler i deponiet eller i den mættede/umættede zone under deponiet.

På baggrund af det eksisterende videngrundlag for Arnitlund-området viser modelberegninger således, at etablering af et pump-and-treat system ikke vil have den ønskede effekt på oprensningen af CHCl fra grundvandsmagasinet uanset den valgte pumpeplacering og oppumpningsmængde.

3.5.3 Langager Industricenter, Ølstykke Vandværk.

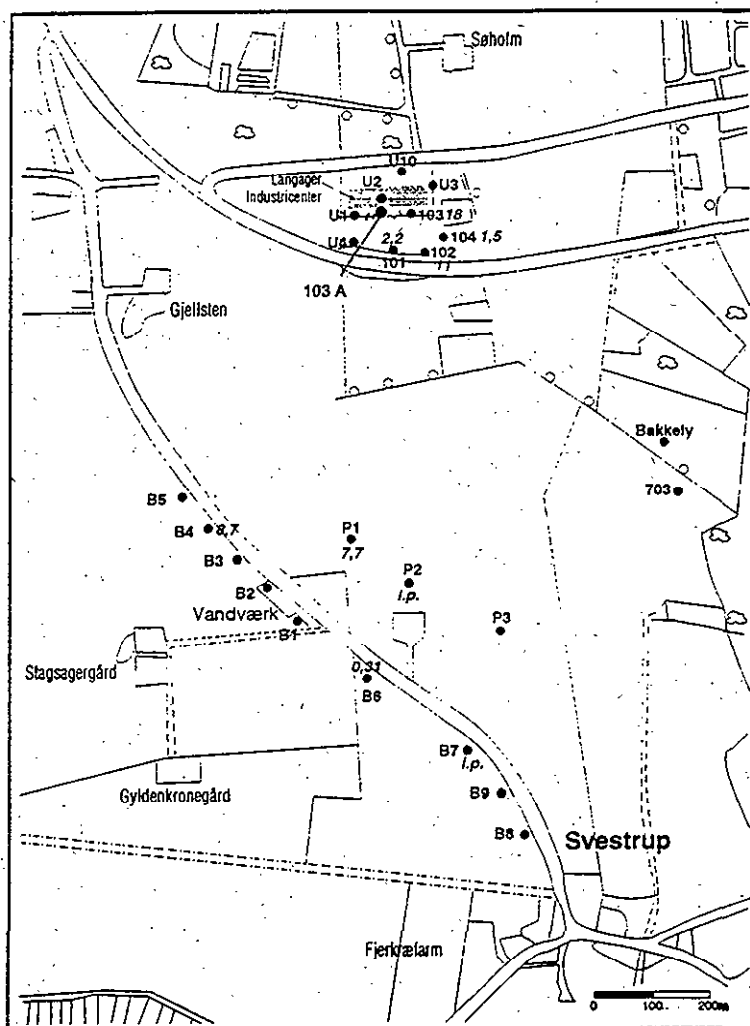
I 1987 konstateredes i fem af syv indvindingsboringer på Ølstykke vandværks kildeplads forurening med TCE i koncentrationer op til ca. 100

$\mu\text{g/l}$ i pumpevandet. Undersøgelser i kalkmagasinet, hvori vandværkets borer er placeret, viste, at de chlorerede opløsningsmidler stammede fra et pelsgarveri placeret i Langager Industricenter ca. 800 meter fra kildepladsen. I det sekundære magasin nær den forurenende virksomhed fandtes TCE i koncentrationer på 8-9 mg/l. Samme år, som forureningen konstateredes på vandværket, etableredes en afværgepumpning til at starte med fra tre borer, som gradvist blev udbygget til seks borer i 1992.

Forureningens udbredelse

Figur 3.8. Udbredelsen af trichlorethylen ($\mu\text{g/l}$) i det primære grundvandsmagasin i 1994. Placeringen af Boring 103A i forhold til de øvrige borer er vist på figuren, men det skal bemærkes, at den er filtersat i det sekundære magasin. (Frederiksborg Amt, 1995)

Figur 3.8 viser forureningsudbredelsen af TCE i det primære grundvandsmagasin i 1994. Det oppumpede grundvand fra Langager Industricenter og vandværkets kildeplads behandles ved stripping på henholdsvis et mindre afblæsningsanlæg nær det forurenende areal og et større afblæsningsanlæg opført ved vandværket. Modelberegninger, der byggede på simplificerede antagelser, viste, at det etablerede pump-and-treat system

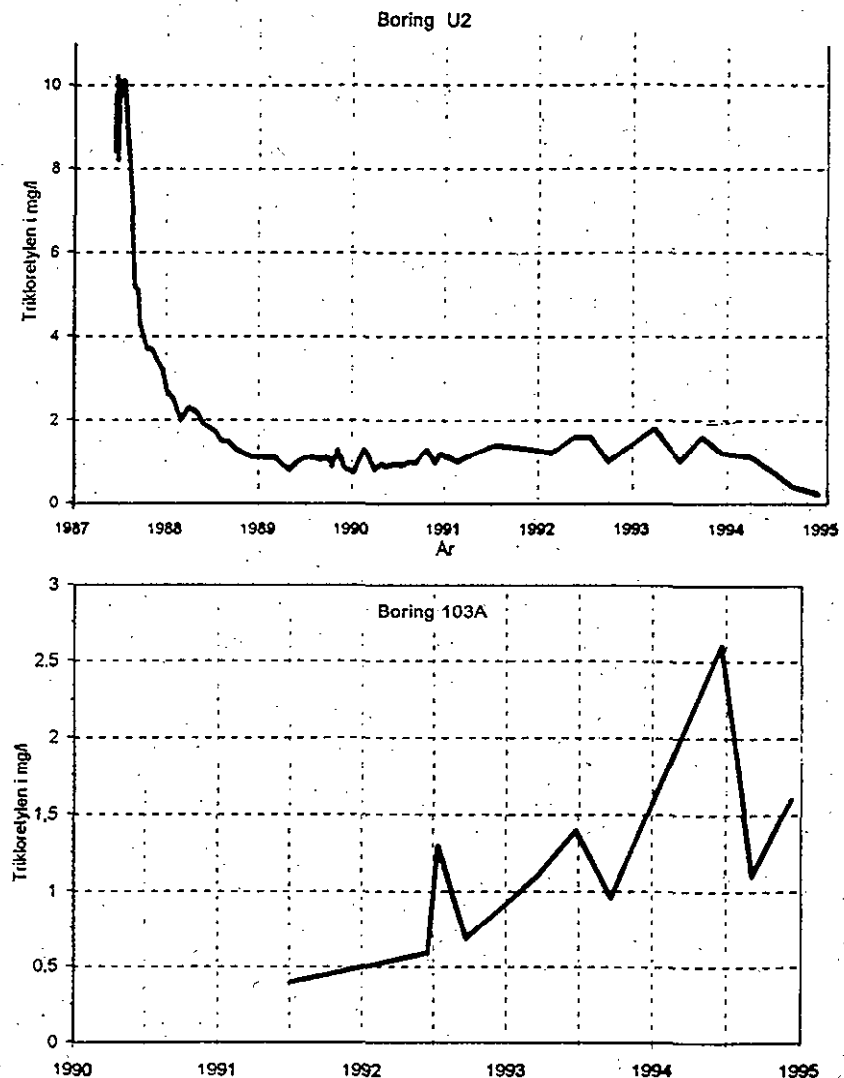


kunne oprense grundvandsforureningen indenfor en 5-10 årig driftsperiode. Målinger af forureningskomponenterne i det oppumpede grundvand fra både det primære og sekundære magasin har imidlertid vist, at kon-

centrationen af TCE stadig forekommer i uacceptable høje koncentrationer i både det primære og sekundære magasin.

Figur 3.9 og 3.10 viser den tidlige udvikling i koncentrationen af TCE i pumpevandet fra afværgeboringerne U2 og 103A, der begge er placeret i det sekundære magasin nær forureningskilden. Oprensningsforløbet ved boring U2 viser et karakteristisk markant fald fra 8-9 mg/l ved opstarten af afværgepumpningen i 1987 til året efter at nå et koncentrationsplateau på 1-1,5 mg/l. Plateauet forblev uændret i perioden frem til slutningen af 1993. En ændret pumpestrategi med opstart af intervalpumpning i 1993, med en øget udvaskning fra det meget forurenede sekundære sandlag i umiddelbar nærhed af kilden til følge, resulterede i et markant fald af TCE i boring U2 samtidig med en mindre stigning i TCE-indholdet i boring 103A. Forklaringen på de modsatrettede udviklingstendenser i de to nærliggende boringer skal antagelig søges i, at tyngdepunktet af forure-

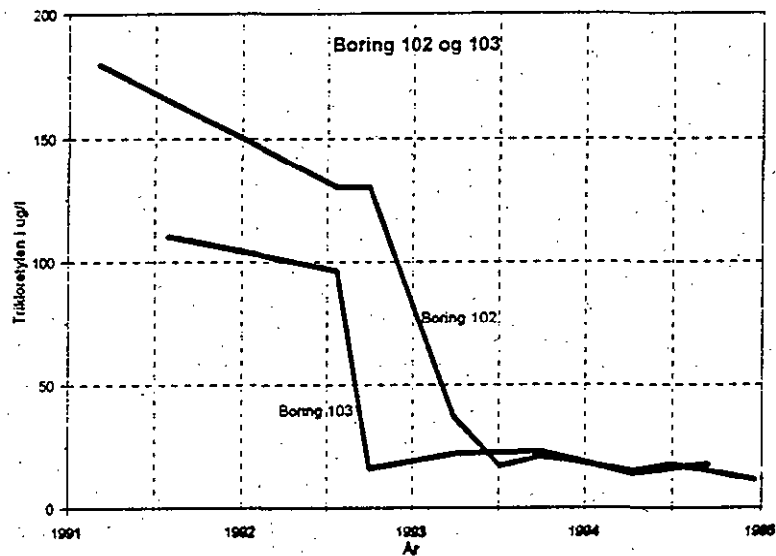
Figur 3.9 og 3.10. Tidlig udvikling i koncentrationen af TCE i det sekundære magasin ved forureningskilden i afværgeboringerne U2 og 103A.



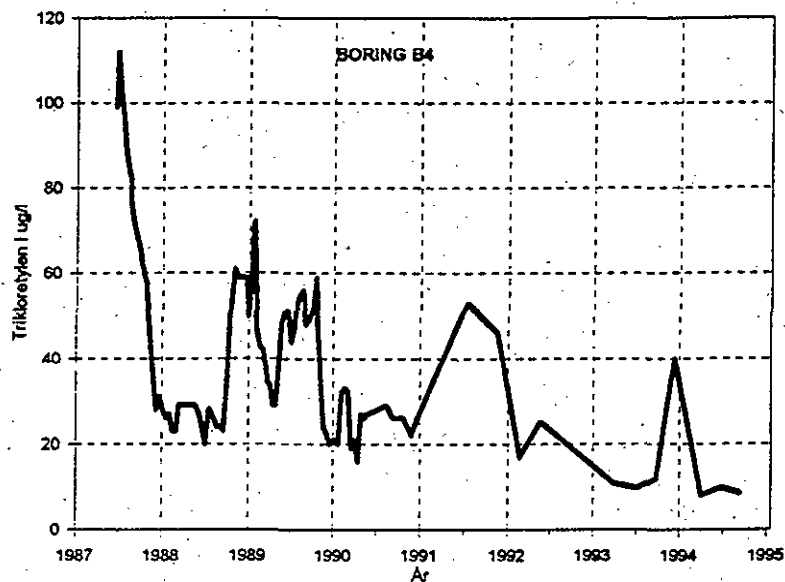
ningsfanens har bevæget sig i retning fra boring U2 mod boring 103A. TCE-koncentrationen i det primære magasin ved forureningskilden er faldende og har været det siden afværgepumpningens start i disse boringer (Figur 3.11).

På Ølstykke vandværks kildeplads er der i indvindingsboringerne observeret et svagt fald i koncentrationen (Figur 3.12), hvilket giver anledning til optimisme. Taget den relativ korte oprensningstid pump-and-treat systemet har været i funktion i Ølstykke i betragtning, må konklusioner, hvorvidt oppumpningen allerede nu har været en succes, tages med et vist forbehold. Det vurderes dog på baggrund af de faldende koncentrationer i både de primære og sekundære magasin, at afværgepumpningen indtil videre fungerer tilfredsstillende.

Figur 3.11. Tidslig udvikling i koncentrationen af TCE i det primære magasin ved forureningskilden i afværgeboringerne 102 og 103.



Figur 3.12. Tidslig udvikling i koncentrationen af TCE i det primære magasin på Ølstykke vandværks kildeplads i indvindingsboringen B4.



3.6 Modellers anvendelse i forhold til DNAPL

Nyere forskning dokumenterer, at den komplekse opbygning af grundvandsmagasinerne udgør den største hindring for en effektiv oprensning

Begrænsninger for modelberegninger

(Haley et al. 1991; Mackey & Cherry, 1989; Wingle & Poeter, 1993; Wagner & Gorelick, 1989). Den heraf manglende mulighed for at beskrive grundvandsmagasinerne opbygning tilstrækkeligt detaljeret udgør desuden den største begrænsning for gennemførelsen af sikre modelberegninger af forureningstransport og design af afværgeforanstaltninger, som er en usikkerhedsfaktor, der generelt vil være tilstede på grund af et ufuldstændigt datagrundlag. Udover vanskelighederne med de geologiske heterogenitetsforhold anfører Cohen & Mercer (1993) yderligere to parametre: feltskalabestemmelse af den kapillærtrykmætningsforholdet $P_c(S_w)$ samt bestemmelse af relativ permeabilitet $K_r(S_w)$. Endelig konkluderer Kueper & Frind (1996), at numeriske multifase/multikomponent strømnings- og transportmodeller er et glimrende værktøj til vurdering af en afværgeforanstaltnings effektivitet og cost-effectiveness. Dog understreges det, at en konceptuel model skal foreligge, indeholdende en lang række forhold om fysisk-kemiske processer, klare definitioner af den geologiske variabilitet og tidslige variabilitet samt definition af relevante materialer og væske egenskaber.

4 Alternative afværgeforanstaltninger

4.1 Processer

*Nedbrydning eller
fase transport*

Rensning af CHCl_3 -forurenet jord og grundvand, er enten baseret på egentlig destruktion af forureningskomponenterne eller på processer, der flytter forureningen fra det forurenede medie. En tredje type behandling anvender fiksering af forureningen, således at den bindes i det forurenede medie og derved hindres i at eksponere menneske eller miljø. Nedenfor gennemgås de processer, som er anvendt eller foreslået anvendt, i forbindelse med rensning af grundvand forurenet med CHCl_3 .

4.1.1 Bionedbrydning

*Redoxforholdene
den væsentligste
parameter*

Den væsentligste parameter i forbindelse med bionedbrydning af organiske stoffer, herunder også CHCl_3 , er grundvandets redoxforhold, som afspejler hvilke tilgængelige elektronacceptorer, der er til stede. Bionedbrydningen af et organisk stof foregår gennem en række nedbrydningstrin. Oxidationen af det organiske stof er via bakteriernes respirationskæde koblet til reduktion af elektronacceptoren.

4.1.1.1 Aerob bionedbrydning

Cometabolisme

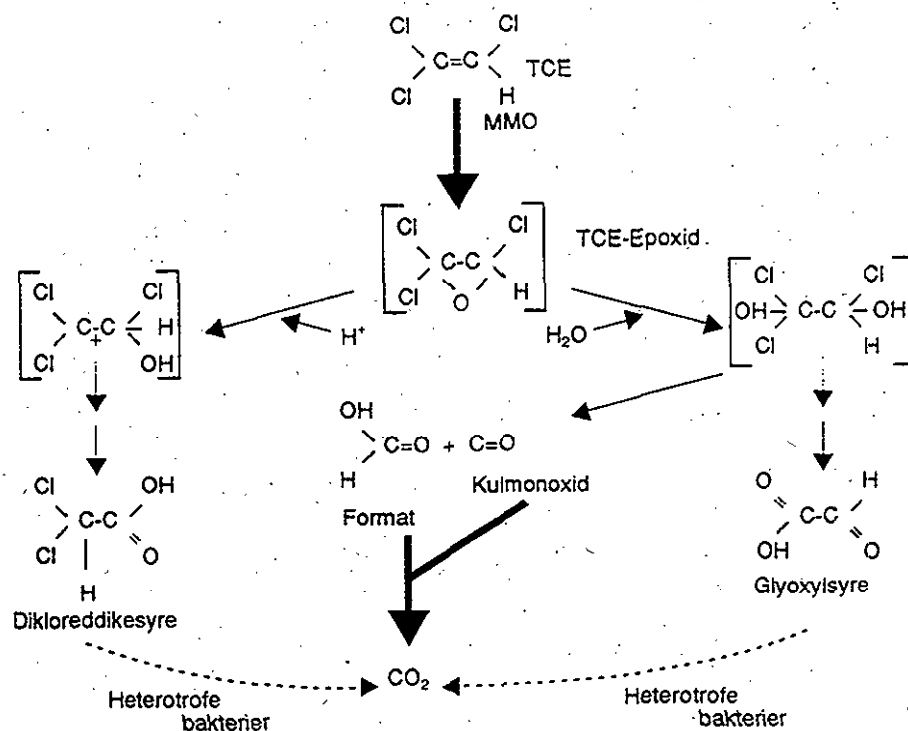
Under aerobe forhold nedbrydes de hyppigst forekommende CHCl_3 , nemlig TCE og TCA, kun ved cometabolisme (se Afsnit 2.4). Det indebærer, at nedbrydning af det pågældende CHCl_3 kun kan finde sted, hvis der forefindes et tilgængeligt primærsubstrat, som kan tjene som kulstof- og energikilde for de bakterier, der nedbryder CHCl_3 . Det chlorerede opløsningsmiddel nedbrydes samtidigt med primærsubstratet og i konkurrence med dette (Broholm et al. 1990). Ofte har bakterierne større affinitet for primærsubstratet, dvs. dette nedbrydes hurtigere end det chlorerede opløsningsmiddel. Denne cometaboliske bionedbrydning kan enten foregå methanotroft med methan eller en anden analog gas (Wilson & Wilson, 1985) som primærsubstrat, heterotroft med toluen eller phenol som primærsubstrat (Harker & Kim, 1990; Nelson et al. 1988) eller ved nitrifikation med ammonium som primærsubstrat (Vanelli et al. 1990). PCE er formentlig persistent under aerobe forhold (Fogel et al. 1986).

Methan monooxygenase

Det første trin af den aerobe nedbrydning af methan katalyseres af enzymet *methan monooxygenase* (MMO), som også kan katalysere nedbrydningen af CHCl_3 . Produktion af enzymet kan kun induceres af primærsubstratet. I Figur 4.1 vises nedbrydningsvejen for methanotrof nedbrydning af TCE (Little et al. 1988), som forløber via dannelsen af det kemisk meget reaktive epoxid. TCA er vist at forløbe via et 2,2,2-trichlorethanol, som mineraliseres af heterotrofe bakterier (Oldenhuis et al. 1989).

Der ophobes normalt ikke toksiske mellem- eller slutprodukter ved den aerobe nedbrydning. Hovedproblemet ved anvendelse af denne proces til biologisk rensning af grundvand er, at der enten skal tilsættes så meget methan, at der opstår eksplosionsfare og/eller ilten opbruges. I stedet for at anvende methan til stimulering af den methanotrofe nedbrydning kan toluen eller phenol stimulere den heterotrofe, aerobe nedbrydning. Men herved tilsættes et andet forureningsstof for at inducere nedbrydning af det chlorerede opløsningsmiddel. Af den grund vil processen i praksis derfor kun kunne anbefales under helt specielle forhold.

Figur 4.1. Nedbrydningsveje for TCE ved aerob methanotrof nedbrydning



4.1.1.2 Nedbrydning under denitrificerende forhold

En række af de chlorerede opløsningsmidler kan nedbrydes under denitrificerende forhold, men processen er langsom og stofferne nedbrydes ikke fuldstændigt (Bae et al. 1990). Hertil kommer, at en række tidligere studier kun har kunnet påvise deklorering af tetraklormethan under denitrificerende forhold. Processen kan derfor ikke anbefales ved rensning af CHCl_3 -forurennet grundvand.

4.1.1.3 Nedbrydning under sulfatreducerende forhold

Reduktiv deklorering af PCE er demonstreret i et anaerobt miljø domineret af sulfatreduktion (Bagley & Gossett, 1990). Dekloreringen forløb imidlertid meget langsomt i dette miljø, og det fremgår ikke, om de sulfatreducerende forhold rent faktisk medførte en hæmning af dekloreringsprocessen, som det tidligere er vist med andre chlorerede organiske stoffer. Det må konstateres, at der ikke er videnskabelig konsensus med hensyn til, hvorvidt CHCl_3 nedbrydes under sulfatreducerende forhold, og

Reduktiv deklorering
under sulfatreduktion

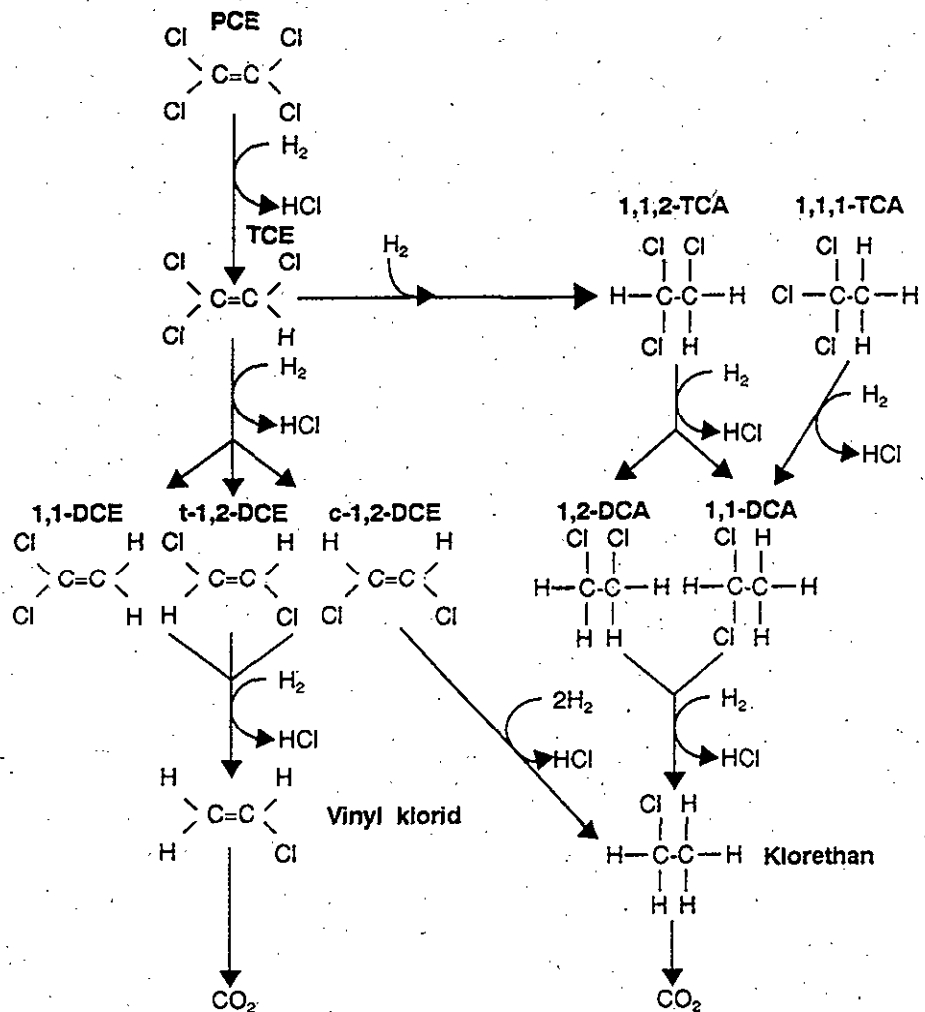
hvilke forhold der i givet fald skal tilvejebringes, for at denne proces kan forløbe.

4.1.1.4 Nedbrydning under methanogene forhold

Under strikt anaerobe (methanogene) forhold kan der ske en såkaldt reaktiv deklorering med brint som elektrondonor, dvs. kloratomerne fraspaltes trinvis ved en samtidig reduktion med brint (Vogel et al. 1987). Der dannes ved denne nedbrydning chlorerede opløsningsmidler med lavere kloreringsgrad, se Figur 4.2. Nedbrydningshastigheden falder med lavere kloreringsgrad, hvilket bevirker, at der ophobes mellemprodukter, f.eks. vinylklorid, som i nogle tilfælde er mere toksiske og mere mobile end ophavsstoffet. Dette betyder, at processen isoleret må vurderes som mindre velegnet i forbindelse med rensning af grundvand. Den vil kunne anvendes i kombination med andre processer, som kan fjerne de dannede nedbrydningsprodukter.

Faldende nedbrydningshastighed med faldende kloreringsgrad

Figur 4.2. Nedbrydningsvej for anaerob deklorering af TCE og TCA



4.1.2 Kemisk oxidation

Oxidation med brintperoxid

En række stoffer, herunder brintperoxid, kaliumpermanganat og persulfid, kan kemisk oxidere visse organiske stoffer, herunder CHCl_3 . Brintperoxid er vist at kunne oxidere TCE uden og under tilstedeværelse af ferrosulfat på sand (Ravikumar & Guroi, 1994). Da oxidationen foregik under meget specifikke betingelser i sandkolonner, er det vanskeligt på baggrund af dette studium at konkludere noget om, hvorvidt processen kan anvendes til rensning af grundvand generelt. Der var i forsøget anvendt høje koncentrationer af naturligt organisk stof i forhold til de niveauer, som normalt forekommer i grundvand. Da det organiske stof antages at konkurrere med CHCl_3 om brintperoxiden, vil et jordmiljø som dette være sværere at oxidere end et grundvandsmagasin. 50 % af TCE med en udgangskoncentration på 145 mg/kg i sandkolonnerne blev oxideret ved forsøget. Reaktionsmekanismen er ikke kendt selv for dette meget kontrollerede system med kun hydrogenperoxid og jernsalte til stede.

Oxidation med KMnO_4

Truax et al. (1995) kunne vise en 90 % oxidation af TCE og PCE med KMnO_4 under mættede forhold i et kontrolleret feltforsøg. Forsøgscellen, som havde et volumen på 7,5 m³, blev tilsat en koncentration af 10 g/l KMnO_4 . PCE koncentrationen i cellen var i 50 mg/l området, TCE noget lavere. Efter 250 dage var koncentrationen af CHCl_3 mindre end 0,01 mg/l. Resultaterne viser, at kemisk oxidation forekommer i et bredt koncentrationsområde.

Kemisk oxidation forekommer hovedsagelig i den vandige fase, og behandling af CHCl_3 -pools vil derfor være styret af opløsningskinetikken. Det kan ikke konkluderes på baggrund af disse undersøgelser, hvorvidt kemisk oxidation vil forløbe på tilsvarende måde med en lav udgangskoncentration af CHCl_3 svarende til, hvad man normalt finder i forurenede grundvandsmagasiner i Danmark. For at vurdere processens egentlighed i forbindelse med rensning af grundvand, må der tilvejebringes flere data vedrørende nedbrydning under realistiske forhold og dannelse af mellemprodukter. Hertil kommer de problemer, der som følge af en inhomogen stoffordeling og geologi vil være ved tilsætning af oxidationsmidler.

4.1.3 Fordampning

CHCl_3 er relativt flygtige

Stripning af organiske stoffer kan ske, hvis stofferne er flygtige, dvs. letfordampelige. Som det kan ses af Tabel 1, har TCE, PCE og TCA Henrys konstanter på hhv. 0,39, 0,72 og 2,2, hvilket gør dem relativt flygtige. De kan derfor fjernes fra grundvandszonen, hvis de bringes i kontakt med en opadgående luftstrøm. Nedbrydningsprodukterne ved den methanotrofe nedbrydning dichlorethylen og vinylchlorid er mere flygtige end ophavsstoffet trichlorethylen, hvorfor stripning af trichlorethylen, der har undergået bionedbrydning, er mere effektiv. Processen som sådan må derfor vurderes som velegnet til at fjerne stoffer fra en vandig fase. Dette indebærer imidlertid, at geologien ikke er af en sådan beskaffenhed, at kontakten mellem stof og luftstrøm forhindres.

4.1.4 Reduktiv deklorering med jern

Det er vist, at de chlorerede opløsningsmidler kan nedbrydes ved reaktiv deklorering katalyseret af jern som elektrondonor (Gillham & O'hannesin, 1994). Hastigheden er direkte proportional med jernets tilgængelige overfladeareal og stoffets kloreringsgrad. Mekanismen bag denne proces er ikke klarlagt, men der er generel enighed om, at det er en abiotisk proces (Gillham, 1996). Halveringstiden for TCEs nedbrydningsprodukter dichlorethylen og vinylchlorid er en 3 til 20 faktor længere end ophavsstoffet, og det er også vist, at der ved den reaktive deklorering dannes sådanne produkter i en koncentration op til 10 % af ophavsstoffet. Ofte dannes der dog væsentligt mindre, og det afhænger først og fremmest af kontakttiden mellem CHCl_3 og jernet. I et kontinuert system, hvor CHCl_3 -holdigt vand ledes gennem en kolonne eller en væg af jernspåner vil nedbrydningen af dannede mellemprodukter afhænge af flowhastigheden sammenholdt med kolonnens længde eller væggenes tykkelse. Hvis væggen er tyk nok, vil både ophavsstoffet og mellemprodukterne nedbrydes, og kun ugiftige slutprodukter som ethan og ethylen vil bryde igennem væggen (Gillham, 1996). Hvorvidt processen er velegnet i forbindelse med rensning af grundvand afhænger således af, om rensningsteknologien kan indrettes med tilstrækkelig lange opholdstider, således at også dannede mellemprodukter kan nedbrydes. Der bør bemærkes, at der ved processen også dannes brintgasser, hvilket i visse tilfælde kan udgøre en risiko.

4.1.5 Sorption og desorption

Det antages normalt, at der i en fane af opløst stof indstiller sig en sorptionsligevægt mellem vandfasen og jordmatricen, som primært styres af indholdet af organisk stof i det porøse medium og stoffets K_{ow} værdi, dvs. dets oktanol-vand fordelingsforhold. Denne ligevægt kan forskydes ved at tilsætte stoffer, som øger opløseligheden og desorptionen af stoffet, f.eks. overfladeaktive stoffer. Ved afværgeforanstaltninger med hydraulisk eller kemisk manipulation af magasinet kan desorptionen i større grad blive styret af den såkaldte intrapartikulære molekylære diffusion, dvs. diffusion af stoffet fra mikroporerne ud til overfladen, udover at mediets organiske stof stadig vil virke tilbageholdende på stofferne (Grathwohl, 1992). Hvis denne intrapartikulære stoftransport foregår langsommere end desorptionen fra partikeloverfladen vil en øget pumpning ikke øge udvaskningen. Porøsiteten af jorden kan dermed blive en afgørende parameter for, hvordan en given afværgeforanstaltning kan forventes at forløbe.

Hvor forureningen består af både en residual fri fase og en opløst fane, vil det ikke være desorptionen fra det organiske stof, der vil være den afgørende parameter. Her vil det være opløselighedskinetikken, som vil være styrende for, hvor meget stof, der over tid kan trækkes ud af magasinet. Denne kan dog ligeledes påvirkes ved tilsætning af overfladeaktive stoffer.

Octanol-vand fordelingsforholdet

4.1.6 Opløsning og udvaskning

Anvendelse af overfladeaktive stoffer

Der foregår til stadighed en opløsning og en transport af opløste chlorerede opløsningsmidler fra kildeområdet. Opløsningen af stof fra den frie fase over i vandfasen sker ved en gradvis neddeling af sammenhængende fri fase stof til egentlige opløste molekyler i vandfasen. Hastigheden, hvormed stofferne går i opløsning, vil være bestemt af fasefordelingen, overfladeareal af den frie fase, desorptionen og vandstrømningen i området. Det er en normal antagelse, at kun stof, der er opløst i vandfasen, kan omsættes mikrobielt. Ved tilsætning af overfladeaktive stoffer kan opløseligheden af et stof i vand forøges - se Afsnit 4.2.5.1. Overfladeaktive stoffer har en molekylestruktur bestående af en fedtopløselig (hydrofob) del og en vandopløselig (hydrofil) del. Molekylet kan derfor agere som en interfase mellem organiske stoffer og vandmolekyler. Tilstedeværelsen af sådanne overfladeaktive stoffer i vand vil derved ekstrahere CHCl_3 fra det partikelbundne organiske stof over i vandfasen. Dette sker, ved at molekylerne adsorberes til den hydrofobe del af et overfladeaktivt stof, som holdes i vandfase ved hjælp af de hydrofile egenskaber. Det er derfor ikke helt korrekt at benævne stof, som er forbundet med overfladeaktive stoffer, som værende i opløst form. Stoffer med en lav vandopløselighed siges at have en lav biotilgængelighed. Koncentrationen af stof i vandfasen vil være bestemmende for nedbrydningshastigheder og opløsningskinetikken vil derfor være en styrende parameter for bionedbrydningen. Også stof, som er forbundet med overfladeaktive stoffer i vandfasen, er mere tilgængeligt for bionedbrydning end sorberet stof.

4.2 Teknikker

I dette afsnit gennemgås teknikker, som i en eller anden udstrækning er blevet afprøvet i en skala, som kan danne baggrund for en vurdering om, hvorvidt teknikken er anvendelig eller ej.

Naturlig mikrobiel nedbrydning

Den simpleste "metode" til rensning af forurenet grundvand er at overlade rensningen til de naturlige processer og overvåge forureningens spredning. Hvis oprensningen baseres på den naturlige mikrobielle nedbrydning, kaldes den intrinsic bioremediation, hvilket bedst kan oversættes med naturlig nedbrydning. Det vil være i meget få tilfælde, at den naturlige nedbrydning fjerner de chlorerede opløsningsmidler, hvilket også de mange tilfælde af spredning af CHCl_3 i grundvandet viser. Der kan forekomme interfaser mellem anaerobe methandannende områder og aerobe zoner, hvor der kan forekomme aerob methanotrof nedbrydning. Det er nok den anaerobe nedbrydning af CHCl_3 , der oftest forekommer naturligt. Dette sker eksempelvis i lossepladser, hvor der er en massiv tilførsel af andre letomsættelige kulstofkilder, som agerer primærsubstrat.

Selv om det efterhånden er en almindeligt accepteret praksis i nogle lande, f.eks. USA, vil oprensning, som sker som følge af naturlige nedbrydningsprocesser, ikke her blive anset som en egentlig afværgetek-

nologi. Det vil i denne sammenhæng kun være foranstaltninger, som kræver en aktiv påvirkning af grundvandsmiljøet.

4.2.1 Ventilering

Air sparging

Indenfor de senere år er der lanceret den såkaldte "air sparging" teknik (Hinchee, 1994), se Figur 4.3. Den går ud på at sætte luft til magasinet med henblik på enten at ilte dette for dermed at stimulere den aerobe mikrobielle nedbrydning af forureningskomponenterne (bioventilering) eller at strippe komponenterne ud af systemet. Der er lanceret flere forskellige typer af air sparging, hvoraf især to koncepter er blevet anvendt.

Brøndventilering

Den ene type kaldes brøndventilering (in-well aeration). Den går ud på at tilsætte luft i bunden af en brønd ved hjælp af en kraftig diffuser, som herefter bobler opad i denne. Herved skabes en opadgående pumpeeffekt, som forårsager, at der løber vand til brønden i dybere niveauer og ud af brønden i den øvre del af magasinet. Det er ikke meningen med denne type air sparging at ventilere selve magasinet. En række af de problemer, der er identificeret i forbindelse med traditionelle pumpestrategier (masse-transportbegrænsninger, lav opløselighed af forureningsstoffer mv.), vil også forekomme ved brøndventilering, idet stofferne skal trækkes ind i brønden for at blive renset.

IAS

Den anden type ventilering er *in situ* ventilering, som er den teknik, som oftest forbindes med air sparging, se Figur 4.3. Den benævnes ofte IAS efter det engelske *In Situ Air Sparging*. Teknikken går ud på at indblæse luft i bunden af grundvandsmagasinet, som herefter ved opstigningen ventilerer dette. Det er vist, at metoden har begrænsninger i kraft af, at luften har en tendens til at bevæge sig i bestemte kanaler op gennem magasinet (Baker et al. 1995; Johnson, 1994), hvorved en mindre del af forureningsfanen kan blive iltet eller strippet. Antagelsen om, at der ved ventileringen af magasinet dannes mange små bobler, som betyder en god luft/vand kontakt, er derfor højst usikker, idet der vil dannes færre og større bobler, som bevæger sig i makroporerne. Kontakten mellem forurening og luft vil derfor i højere grad være baseret på diffusion, hvilket gør processen mere langvarig og mindre attraktiv.

Det er på det seneste blevet forsøgt at ventilere jord ved indblåsning og/eller ekstraktion af luft via vandrette borer, se Figur 4.3. Det er vanskeligere at etablere borerne, omend udviklingen foregår hurtigt, men teknikken indebærer en række fordele. Dels er det en hensigtsmæssig måde at ventilere forurenet jord under bygninger, hvor der ikke kan etableres det fornødne luftstrøm ved hjælp af lodrette borer, og dels vil man kunne skyde sådanne borer ind horisontalt i permeable aflejringer, hvor en forurening er lokaliseret.

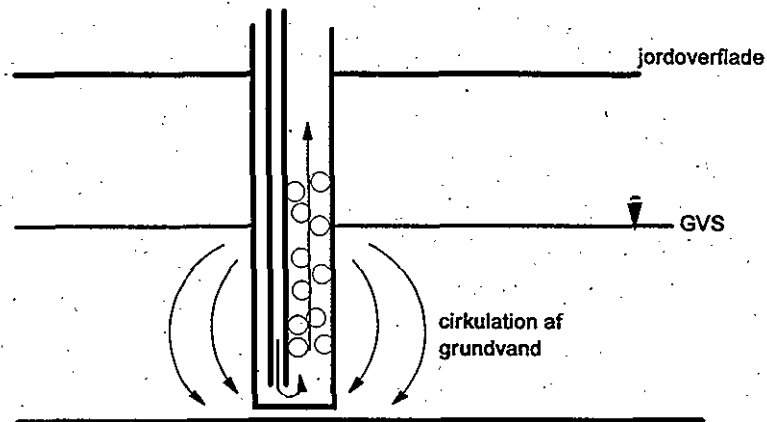
Udfældning forringer ventileringen

Et andet problem, som kan opstå ved ventilering/iltning, er oxidation af Fe^{2+} og Mn^{2+} til Fe^{3+} og Mn^{4+} og efterfølgende udfældning af dette. En sådan udfældning kan betyde en drastisk reduktion i permeabilitet og dermed forringelse af betingelserne for en effektiv ventilering. Der kan

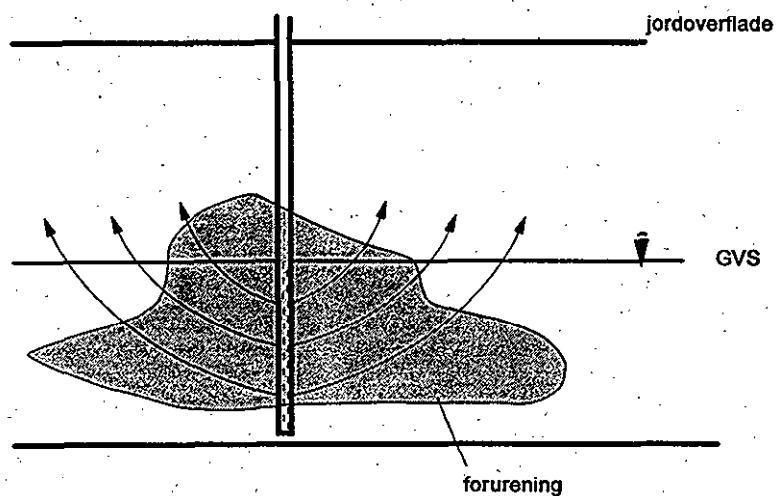
endelig også ske en udfældning af opløste silikater, jern eller calcium-mineraler, f.eks. som CaCO_3 , idet ventilering forårsager en udluftning af CO_2 og dermed forøger pH i systemet. Teoretisk set kan dette give anledning til problemer i mineralrige magasiner, men der er ikke rapporteret problemer af denne type forårsaget ved ventilering.

Figur 4.3. Forskellige air sparging teknikker

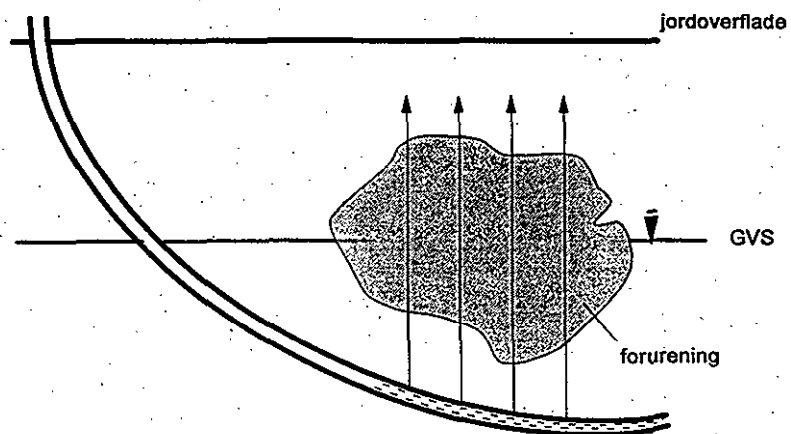
Brøndventilering



IAS



Ventilering via vandrette borer



4.2.1.1 Bioventilering

Man vil kunne stimulere den aerobe methanotrofe nedbrydning af CHCl_3 ved at tilsætte ilt og methan samtidig (Hinchee, 1994). Det vil imidlertid være forbundet med en række problemer. Først og fremmest vil der være en øvre grænse for, hvor meget methan der kan tilsættes sammen med ilt af hensyn til eksplosionsfaren. Herudover er processen, som ovenfor omtalt, en kompetitivt inhiberende proces mellem de to substrater, methan og det chlorerede opløsningsmiddel, om nøgleenzymet MMO. Det har vist sig uhyre vanskeligt at afpasse doseringen af primærsubstrat således, at det på en gang skaber en høj biomasse, som kan fremme nedbrydningen af eksempelvis TCE, og samtidig ikke virker inhiberende på nedbrydningen af dette på grund af selvsamme forøgede koncentration (Broholm et al. 1990). En anden mulighed vil være at tilsætte methan med intervaller, således at det opbruges, og den øgede MMO producerende biomasse herefter vil kunne udnytte TCE meget mere effektivt uden konkurrence fra methan. Det vil i langt de fleste tilfælde være meget vanskeligt at styre denne proces i selve magasinet. Det vil formentlig være lettere i en reaktiv barriere, se Afsnit 4.2.7.2. I en sådan konstruktion kan tilsætning af methan styres mere præcist, idet der vil være tale om et homogent medium af begrænset udstrækning, hvilket vil gøre tilsætning af methan ilt mindre kompliceret, og hvor der kan monitoreres for udvalgte procesparametre, således at metoden kan optimeres løbende.

Rent teoretisk vil det også kunne lade sig gøre at stimulere den aerobe heterotrofe nedbrydning ved at ventilere grundvandet og samtidig tilsætte toluen eller phenol via injektionsboringer. På nuværende tidspunkt vil en sådan teknik dog ikke kunne anbefales, da disse primærsubstrater i sig selv er forureningsstoffer.

4.2.1.2 Stripning

Stripning ved air sparging adskiller sig fra bioventilering ved, at der ventileres kraftigere og kontinuert med det formål at strippe stofferne ud af grundvandsmagasinet i stedet for at nedbryde dem. Stripning vil i mange tilfælde være en anvendelig teknologi til fjernelse af de flygtige chlorerede opløsningsmidler i forureningsfanen. Det er langt mere problematisk i kildeområdet, hvor stofferne er fordelt i forskellige faser og ofte vil være utilgængelige for luftstrømmen. Tilstedeværelsen af fri fase stof vil, selv om det er muligt at ventilere området, bevirke, at der må påregnes lange behandlingstider. Stripning af stofferne i grundvandszonen bør kombineres med ventilering af den overliggende jord, således at der ikke blot sker en "flytning" af forureningen fra grundvandet til den umættede zone.

Generelt må det dog konkluderes, at ventilering af CHCl_3 -forurenet grundvand i selve magasinet bør baseres på stripning af komponenterne, fordi det i langt de fleste tilfælde vil være umuligt at fremme en biologisk nedbrydning af CHCl_3 i grundvandsmagasin. I hvert enkelt tilfælde bør det dog overvejes, hvorvidt geologi og stoffordeling vil udgøre fundamentale forhindringer for, at forceret afdampning af stofferne kan ske indenfor en overskuelig tidshorisont. Bioventilering vurderes kun at have et udviklingspotentiale i reaktive barrierer i kombination med andre processer.

*Stripning anvendelig
overfor CHCl_3*

4.2.2 Biostimulering

Ventilering udnytter udelukkende stoffernes aerobe bionedbrydelighed. Det er vist, at de chlorerede opløsningsmidler ofte bedre nedbrydes anaerobt, dvs. uden tilstedeværelse af ilt som terminal elektronacceptor.

Tilsætning af nedbrydningsfremmende stoffer

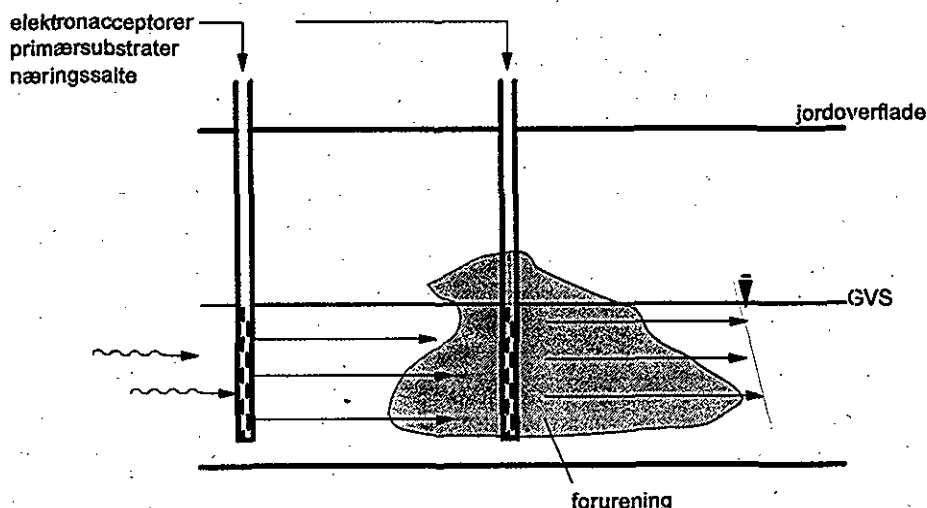
Denne proces kan teoretisk stimuleres ved tilsætning af elektronacceptorer, primærsubstrater, næringssalte mv. til vandet, enten ved injektion opstrøms for eller i selve forureningsfanen eller til infiltrationsvand i forureningsfeltet. I Figur 4.4 er vist biostimulering ved stofinjektion. Der er blevet gjort enkelte forsøg på at stimulere den anaerobe nedbrydning af CHCl_3 enten ved tilsætning af den relevante elektronacceptor eller ved at ændre redoxforholdene via en ændring af substratforholdene (Beeman et al. 1994; Semprini et al. 1992).

Stimulering under sulfat-reducerende forhold

Beeman et al. (1994) udførte et feltkala forsøg med tilsætning af hhv. benzoat og sulfat. Efter to års behandling var koncentrationen af TCE, PCE og DCE på henholdsvis 0,535 mg/l, 1,7 mg/l og 0,385 mg/l faldet til under detektionsgrænsen på 5 $\mu\text{g/l}$. Forsøget viser, at det i nogle tilfælde kan lade sig gøre at anvende stimulering af den anaerobe nedbrydning, når der er tale om en forureningsfane af opløst stof. En forudsætning for at kunne stimulere bionedbrydning ved tilsætning af nedbrydningsfremmende stoffer er, at geologien og strømningsforholdene er kendt, og at man kan sikre, at det berigede vand vil nå den forurenede zone. Hvis der er tale om en fane af opløste chlorerede opløsningsmidler, bør tilsætningen ske i fanen, da stofferne jvf. Tabel 1.1 har en lav $\log K_{ow}$ værdi, dvs. de er meget mobile.

Figur 4.4. Teknikker til stimulering af in situ nedbrydning

Biostimulering



Stimulering under denitrificerende forhold

Semprini et al. (1992) kunne stimulere nedbrydningen af TCA under denitrificerende forhold ved at tilsætte acetat og nitrat, omend effekten ikke på nogen måde var en markant forøgelse af nedbrydningen. Forsøget blev udført i et velkontrolleret pilotfelt på Moffet Air Base med et system af injektions- og ekstraktionsboringer og indrettet således, at prøvetagninger kunne udtages i et tilstrækkelig fintmasket net og med den ønskede frekvens. Nedbrydningen blev beregnet på baggrund af gennembrudskurver for de tilsatte CHCl_3 . Kun ca. 10% af TCA blev nedbrudt over en periode på ca. 1500 timer. Det må siges at være en meget langsom nedbrydningsrate, men den kan dog skyldes, at der i fanen også var andre chlorerede opløsningsmidler med en højere nedbrydelighed under denitrificerende forhold end TCA.

Stimulering af den anaerobe nedbrydning vil i de fleste tilfælde ikke kunne anvendes. Dels er tilsætning af organisk primærsubstrat vanskelig at styre, således at den fremmer nedbrydningen af CHCl_3 , og dels vil geologien ofte være af en sådan beskaffenhed, at det vil være utroligt kompliceret at bringe tilsætningsstofferne i kontakt med forureningsstofferne. Herudover vil der kunne dannes uønskede nedbrydningsprodukter, som skal fjernes efterfølgende.

4.2.3 Kemisk stimuleret oxidation

I stedet for at tilsætte stoffer, som stimulerer den biologiske nedbrydning af forureningsstofferne, kan der tilsættes stoffer, som stimulerer en kemisk omdannelse/nedbrydning af forureningen. En række af de problemer, som er forbundet med biostimulering, dvs. manglende muligheder for at bringe reaktanterne i kontakt med forureningsstofferne på grund af stoffordeling og geologi, vil også forekomme ved kemisk stimulering. Ved tilsætning af oxidationsmidler må der ligeledes tages højde for det i jorden og grundvandet forekommende naturlige organiske stof, som også vil forbruge oxidationsmiddel.

Tilsætning af kemiske oxidationsmidler vurderes som anvendelig under forhold, hvor der er tale om en opløst fase af CHCl_3 . I områder, hvor der er en stor fri fase, vil en sådan behandling være meget langvarig, idet den vil være styret af opløsningskinetikken.

4.2.4 Inokulering

Tilsætning af bakterier eller enzymer

Inokulering består i at tilsætte en specifikt nedbrydende bakteriebiomasse eller et nøgleenzym f.eks. MMO til grundvandsmagasinet for dermed at forøge nedbrydningspotentialet. Teknikken foreslås især anvendt, når der er tale om stoffer, som umiddelbart ikke nedbrydes af den naturligt forekommende mikroflora. I relation til CHCl_3 rensning vil inokulering formentlig kun være relevant, hvis der kunne findes eller konstrueres en bakterie, som kunne nedbryde CHCl_3 aerobt, heterotroft uden tilstedeværelse af primærsubstrat. Faktisk er dette ikke udelukket, idet en hol-

landsk gruppe har konstrueret en bakterie, som kan udnytte 1,2-dichlor-ethan som eneste kulstof- og energikilde (Miljøstyrelsen, 1994).

Der er ikke tilstrækkelig viden vedrørende gensplejsede organismers potentielle negative effekter i miljøet, og det vil for nærværende være forbundet med store politiske og etiske problemer at udsætte en sådan gensplejset organisme. Hertil kommer, at der er en lang række uløste problemer med inkulering, som relaterer sig til inokulaternes evne eller manglende evne til at overleve, vokse og sprede sig i miljøet (Miljøstyrelsen, 1994). Af disse grunde kan inkulering ikke i øjeblikket vurderes som en anvendelig teknik i forhold til rensning af CHCl -forurenet grundvand.

4.2.5 Forceret udvaskning/jordvask

På grund af de ovenfor beskrevne problemer med at pumpe CHCl ud af magasinerne, er der udviklet forskellige koncepter til dels kemisk at forøge opløseligheden og dermed udvaskningsmulighederne for disse stoffer og dels geologisk for at ændre hydrauliske parametre og derved øge gennemstrømningen af magasinet.

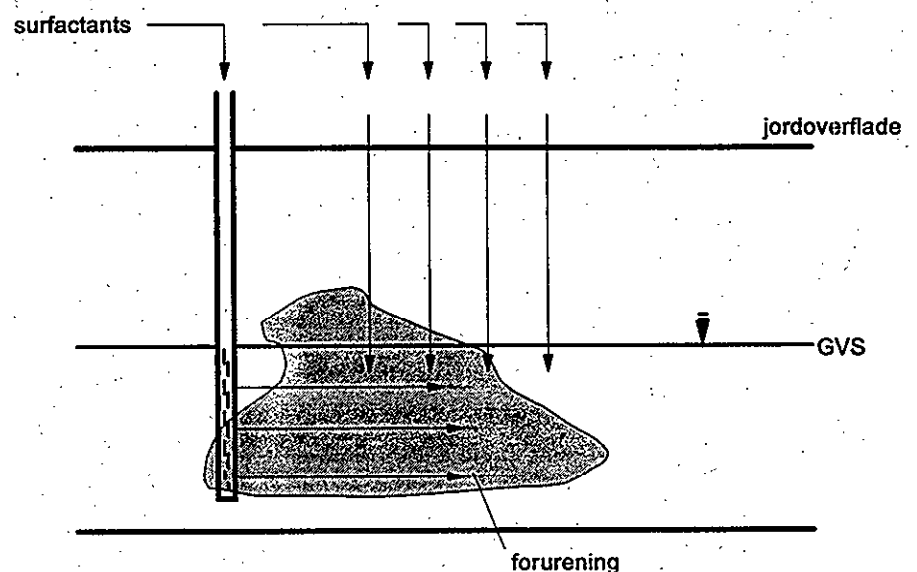
4.2.5.1 Kemisk forceret jordvask

Forøgelse af opløsningshastigheden i grundvandet fra frie faser er primært forsøgt ved anvendelse af detergenter - surfactants, dvs. overfladeaktive stoffer (surface-active agents) (West & Harwell, 1992; Shiao et al. 1994), som injiceres opstrøms for en forurening, se Figur 4.5. Stofferne er karakteriseret ved, at molekylerne har en hydrofil og en hydrofob del. De

Forceret udvaskning med overfladeaktive stoffer

Figur 4.5. Kemisk forceret udvaskning af CHCl

Kemisk forceret udvaskning



kan være negativt ladede (anioniske), positivt ladede (kationiske) eller uladede (nonioniske). De har en tendens til at samle sig i såkaldte miceller, som bedst kan karakteriseres ved en 3 - 4 nm oliedråbelignende kugle med en polær coating. Micellerne dannes, når koncentrationen af detergenter overstiger en bestemt koncentration, den såkaldte kritiske micelle koncentration (CMC-værdien).

Overfladeaktive stoffers virkemåde

De overfladeaktive stoffer kan virke på to principielt forskellige måder. De kan enten øge opløseligheden og dermed udvaskeligheden af stoffet, eller de kan mobilisere fri fase stof, som tilbageholdes i porerne ved kapillærkræfterne. De kan således redistribuere adsorberede CHCl_3 i grundvandsmagasinet ved at øge opløseligheden af stoffet, idet deres hydrofobe del udgør en effektiv sorbent i miljøet, medens den hydrofile del så at sige holder stoffet i vandfasen. Effekten kan være ret dramatisk. TCEs opløselighed er vist at kunne forøges fra 980 mg/l til 19.600 mg/l ved tilsætning af natrium docecyl sulfat (West & Harwell, 1992). I et andet studie var effekten mindre drastisk, idet koncentrationer af Triton X-100 på hhv. 30, 300 og 3000 mg/l øgede desorptionshastigheden af TCE fra jord, men kun den høje koncentration havde en markant effekt (Deitsch & Smith, 1995). Mobilisering af fri fase stof, som tilbageholdes i porerne i magasinet som følge af kapillærkræfterne, sker ved at sænke interfacial spændingen. Der skal ofte et anseligt tryk til at trække organiske væsker ud af porerne, hvilket kan minimeres ved at tilsætte overfladeaktive stoffer. For en nærmere diskussion af dette forhold, se (West & Harwell, 1992).

Problemer ved anvendelse af overfladeaktive stoffer

Det primære problem ved anvendelse af overfladeaktive stoffer til at fremme udvaskeligheden eller mobilisere forureningsstoffer knytter sig til det forhold, at en del af dem i sig selv betragtes som forureningsstoffer. Man skal derfor være sikker på, at man kan ekstrahere stofferne ud nedstrøms injektionen. Hertil kommer, at effekten afhænger af, om de bringes i kontakt med forureningsstofferne. I forbindelse med CHCl_3 vil dette ofte være et problematisk punkt, idet disse stoffer har et så specielt fordelingsmønster i magasinet. Det vil således være vanskeligt at sikre, at de overfladeaktive stoffer bringes i kontakt med dybtliggende pools af fri fase af CHCl_3 .

En række bakterier er vist at kunne producere overfladeaktive stoffer med henblik på at forøge tilgængeligheden af det forureningsstof, de anvender som substrat. Det er dog især vist i forbindelse med olieforureninger, og der er ikke konstateret surfactant-producerende bakterier, som nedbryder CHCl_3 . Egenskaben hænger formentlig også sammen med bakteriens evne til at udnytte det pågældende substrat som eneste kulstof- og energikilde.

Anvendelse af cosolventer

En anden teknik til kemisk forceret udvaskning er tilsætning af en cosolvent, dvs. et andet opløsningsmiddel med en højere polaritet end CHCl_3 , som kan trække CHCl_3 ud i vandfasen. Effekten af tilsætning af methanol som cosolvent på mobiliseringen af PCE i glaskolonner er blevet undersøgt (Imhoff et al. 1995). Alkoholer kan udgøre et godt alternativ til overfladeaktive stoffer, idet de er billige og bionedbrydelige. Undersøgelsen viste, at methanol havde en indflydelse i positiv retning på de parame-

tre, som styrer massestransport hastigheden af PCE, nemlig viskositeten, overfladespændingen, PCE's diffusionskoefficient og PCE's opløselighed. Der er dog udført for få forsøg med alkoholtilsætning til at konkludere, hvorvidt denne teknik kan anbefales eller ej. Eksempelvis kunne det tænkes, at tilsætning af alkoholer kan give anledning til stærk mikrobiel vækst med tilstopning af porerne og reduceret permeabilitet til følge.

Generelt kan det konkluderes, at kemisk forceret udvaskning af CHCl_3 i langt de fleste tilfælde ikke vil finde anvendelse.

Injektion eller ekstraktion af vand

4.2.5.2 Hydraulisk mobilisering

Frigivelse eller mobilisering af fri fase CHCl_3 fra magasinet kan i nogle tilfælde ske ved at etablere en øget hydraulisk gradient enten ved at injicere vand opstrøms for forureningen eller ved at ekstrahere vand nedstrøms for forureningen. Dette gælder især for højpermeable sandede medier. I langt de fleste tilfælde vil det dog ikke være muligt alene ved hydrauliske midler at mobilisere al fri fase. Der kan desuden især ved injektion af vand opstrøms for forureningen være risici forbundet med at mobilisere residual fri fase, idet man ved eventuelle vandspejlsændringer og øget lateral spredning kan risikere at forurene oprindelige uforurenede områder.

Hydraulisk mobilisering kan også ske ved intervalpumpning. Ved at stoppe pumpen med mellemrum vil stof transporteres ud i vandfasen ved intramolekylær diffusion og/eller ved opløsning af stof fra fri fase partier. Herved opbygges en høj koncentration af opløst stof i grundvandet, som herefter kan pumpes op.

4.2.6 Pneumatisk frakturering

Højtryksinjektion af luft

Pneumatisk frakturering er en teknologi til at forøge magasinets permeabilitet ved højtryksinjektion af luft og deraf følgende horisontal opsprækning af magasinet (Andersson et al. 1995). Teknikken er især velegnet til at mobilisere fri fase stof i lavpermeable formationer, og den vil således kunne finde anvendelse overfor CHCl_3 i kildeområdet, hvor der forekommer pools og ganglier. De opnåede sprækker kan også anvendes til tilsætning af næringssalte, specifikke bakterier etc.

Metoden kan være nyttig at bringe i anvendelse for at nedbringe rensningstider, men selv om der sker en vis mobilisering af fri fase stof, vil en række af de problemer, som er nævnt under de foregående afsnit, stadig være gældende.

4.2.7 Spærring og indkapsling

Anvendelse af afskærende vertikale vægge

Et alternativ til at fjerne en forurening er at sikre, at der ikke sker en eksponering af omgivelserne ved at indkapsle forureningen. Dette kan gøres ved at nedsætte afskærende vertikale vægge eller barrierer af et

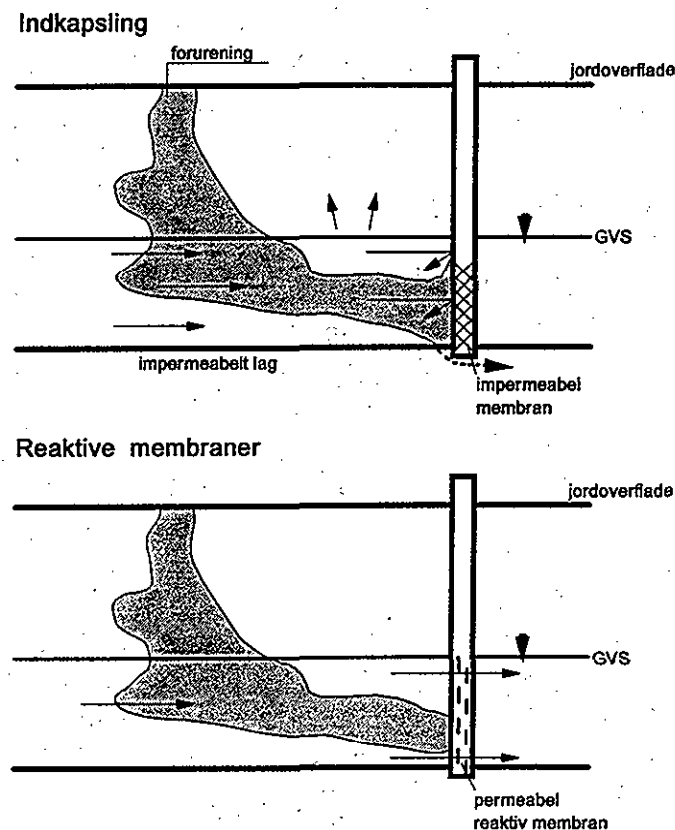
materiale, som ikke er gennemtrængeligt for vand eller forureningsstoffer. Som en videreudvikling af at spærre eller indkapsle en forurening, kan der - som det for nyligt er foreslået og afprøvet (O'hannesin og Gillham, 1992) - nedsættes permeable membraner, som er gennemtrængelige for vand, og hvor forureningsstofferne nedbrydes under passagen igennem denne membran.

4.2.7.1 Afskærende vertikale barrierer

Afskærende vertikale barrierer (se Figur 4.6) kan bestå af mange forskellige materialer. De mest almindelige er cement- eller bentonitbaserede, men også forskellige typer plastpaneler har vundet indpas f.eks. i Tyskland (Stroh og Poweleit, 1990). Hvis vertikale barrierer skal have den ønskede immobiliseringsvirkning i forhold til CHCl_3 -forureninger i grundvandsmagasiner, som ofte synker ned i bunden af magasinet, skal disse barrierer lejres i det underliggende impermeable lag. Det gør for det første metoden uanvendelig overfor primære magasiner på grund af dybden, og i sekundære magasiner vil det være problematisk, idet leraflejninger ofte er opsprækkede, og forureningsstofferne kan derved transporteres ind under barrieren.

Et andet problem ved sådanne spærringer er, at der vil ske en opstuvning af infiltreret vand, hvis der ikke etableres en afvægepumpning til afledning af det overskydende vand. Alternativt kan der ske en overdækning eller befæstning af det afspærrede areal, således at der ikke ledes vand til magasinet. Dette vil ofte indebære etablering af et system til afluftning for dannede luftformige gasser dannet ved biologisk omsætning, såsom CO_2 og CH_4 .

Figur 4.6. Vertikale barrierer



Afspærring er normalt ikke en anbefalelsesværdig løsning, hvis der kan findes metoder til at fjerne forureningen. I visse tilfælde, hvor der f.eks. er tale om forureninger, hvor der ved anvendelse af andre behandlingsteknikker sker en øget eksponering af omgivelserne, er afspærring et brugbart alternativ.

4.2.7.2 *Reaktive vertikale barrierer*

Passive og aktive reaktive barrierer

Reaktive barrierer er, som tidligere nævnt, barrierer, som tillader passage af grundvand, men som nedbryder eller fjerner forureningsstoffer fra grundvandet ved passagen. Der kan skelnes mellem passive og aktive reaktive barrierer (Burris and Cherry, 1992). Passive barrierer, eksempelvis barrierer bestående af sorberende materiale, kræver ikke yderligere manipulation efter installering i magasinet, medens aktive barrierer, eksempelvis biologiske filtre, er afhængige af kontinuerlig pumpning, løbende tilsætning eller udskiftning af reaktanter, mv.

Etablering af permeable reaktive barrierer (se Figur 4.6) muliggør anvendelse af en række forskellige processer til fjernelse/nedbrydning af de chlorerede opløsningsmidler. Der kan indlejres forskellige materialer, som har en effekt på stofferne, og sådanne barrierer muliggør en langt højere grad af processtyring end ved manipulation af hele magasinet, idet indholdet og opbygningen af barrieren er kendt. Der kan endvidere påkøbes måleudstyr, således at processerne kan følges on site.

Det bør bemærkes, at der ved denne teknologi ikke i sig selv sker en forceret rensning af forureningen i magasinet, men blot en rensning af grundvandet, når det passerer den reaktive barriere. Tidshorisonten for rensning er derfor styret af opløsningskinetikken og transporthastigheden af stofferne til barrieren. I tilfælde med fri fase stof, vil rensningstiden derfor være meget lang. Hvis der er tale om en forureningsfane udelukkende bestående af opløst stof, kan rensningen i barrieren forceres ved at øge gradienten f.eks. ved oppumpning.

Opløsning af fri fase kan som nævnt forceres ved tilsætning af bl.a. overfladeaktive stoffer. I sådanne tilfælde bør disse stoffer indgå i overvejelserne ved designet af den reaktive barriere, idet de kan forårsage uønskede effekter, f.eks. i tilfælde hvor fjernelsen i barrieren baseres på sorption. Hvis fjernelsen baseres på biologisk nedbrydning, må det sikres, at de overfladeaktive stoffer ikke hæmmer nedbrydningen.

Reduktiv deklorering

Det er, som beskrevet i Afsnit 4.1.4, vist, at jern kan nedbryde CHCl_3 effektivt. Der er i forsøg med passage af CHCl_3 -holdigt vand gennem barrierer indeholdende jern konstateret akkumulering af nedbrydningsprodukterne dichlorethylen og vinylchlorid. Dog kan koncentrationen af dannede mellemprodukter nedbringes betydeligt - og formentlig helt fjernes - enten ved at øge indholdet af jern i barrieren eller ved simpelthen at gøre barrieren tykkere (Gillham, 1996). Det er i laboratorieforsøg vist, at vinylchlorid og dichlorethylen efter nedbrydningen udgjorde 3 % af den initiale CHCl_3 koncentration. I et feltforsøg udført på Borden Landfill i Canada blev en TCE-koncentration på ca. 250 mg/l og en PCE-koncentration på ca. 50 mg/l ledt gennem en 1,6 m tyk aktiv barriere

bestående af 22 % jern og 78 % sand. Forsøget viste, at indløbskoncentrationen af TCE kunne nedbringes med 95 % og indløbskoncentration af PCE med 91 % (O'hannesin & Gillham, 1992). Der blev ved en flowhastighed på 9 cm/dag konstateret gennembrud af små koncentrationer af de forskellige dichlorethylen isomerer men ikke vinylchlorid. Som nævnt i Afsnit 4.1.4 vil denne teknik formentlig kunne optimeres til helt at fjerne dannede mellemprodukter ved at regulere på jernforholdet i barrieren, flowhastigheder og tykkelsen af barrieren (Gillham, 1996). Der er derfor et perspektiv i at forsøge at udvikle og optimere teknologien til anvendelse under danske forhold.

Sorption

Reaktive barrierer kan opbygges af sorberende materiale, som tillader en flux af vand igennem mediet. En række stoffer vil kunne anvendes til formålet. Andrews et al. (1993) testede silicone polymerer i form af hule fibre for deres ekstraktionseffekt overfor organiske stoffer. Forsøgene blev udført i laboratorieskala med opholdstider flere faktorer under, hvad der er normalt i grundvandsmagasiner. Under disse forhold blev koncentrationer af TCE, TCA og PCE på 10 og 100 mg/l fjernet i silikonerørerne. Teknikken vurderes at kunne anvendes overfor CHCl₃, dog vil der formentlig skulle ske en udskiftning af materialet oftere end f.eks. jern for at undgå gennembrud.

Bionedbrydning

Reaktive barrierer kan udformes som biologiske filtre, idet der i barrieren er mulighed for at styre nogle biologiske processer, som ikke lader sig styre i selve magasinet. Tilsætning og opblanding af de nødvendige primærsubstrater, elektronacceptorer og næringssalte i de forhold, der får den pågældende proces til at forløbe optimalt, kan styres mere præcist. Herved kan den aerobe methanotrofe bionedbrydning måske optimeres tilstrækkeligt til at undgå inhibering af CHCl₃ og opnå en tilfredsstillende fjernelse af stofferne. Hvad den anaerobe deklorering angår, vil dannelse af toksiske nedbrydningsprodukter vanskeligt kunne undgås, og medmindre der ved kombination med andre processer, f.eks. stripping, kan ske en fjernelse af disse nedbrydningsprodukter, og gennembrud derved kan undgås, kan teknikken ikke anbefales.

4.2.7.3 Funnel and gate

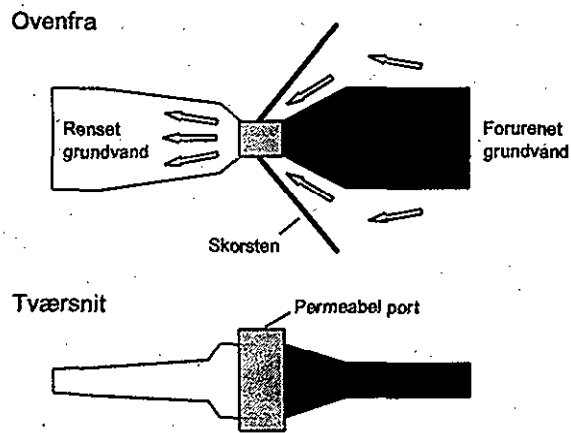
Det kan være en bekostelig affære at skulle etablere et reaktivt barriere diagonalt gennem en hel forureningsfane. Der er derfor udviklet en teknik, hvor forureningsfanen ved hjælp af afskærende barrierer samles i en tragt og ledes gennem en port, den såkaldte funnel and gate teknik (se Figur 4.7). Herved skal der kun etableres en reaktiv barriere i portområdet, hvilket kan gøre det lettere at styre processen og samtidig mere økonomisk attraktivt. Pankow et al. (1993) foreslår et koncept for ventileret af CHCl₃ i et portområde, den såkaldte "well/trench sparging" (WTS) teknik, og funnel and gate teknikken er senere foreslået anvendt i

Well/trench sparging

Reduktiv deklorering

kombination med reduktiv deklorering med jern (Gillham and Burris, 1994). Der har været udført pilotforsøg med reduktiv deklorering i kombination med funnel and gate, men der er så vidt vides ikke publiceret data for egentlige pilot- eller fuldskala forsøg med denne teknik.

Figur 4.7. Funnel and Gate princippet set ovenfra og i tværsnit



Begrænsninger i anvendelse af funnel and gate

Funnel and gate har den ret klare begrænsning, at den kun kan anvendes overfor en relativt ny forurening, dvs. en forurening som kan "indfanges" i tragten. Dette er ikke tilfældet for de fleste CHCl_3 -forureninger i Danmark, som for de flestes vedkommende er forureninger, som daterer sig mange år tilbage.

5 Erfaringer i Danmark

Erfaringer med pump-and-treat i Danmark

Der foreligger, som det fremgår af Afsnit 3, relativt få erfaringer med pump-and-treat i Danmark, hvor måleserierne er lange nok til at foretage en evaluering af afværgepumpningers anvendelighed til at rense grundvand. Der er en del igangværende afværgeforanstaltninger, som baseres på afværgepumpning og efterfølgende rensning af CHCl-forurenet grundvand. Udover Skrydstrup, hvor der i nærværende rapport er beskrevet måleserier for oppumpningsvandet, og hvor der foregår en rensning af vandet efterfølgende, er der registreret 11 lokaliteter, hvor der foretages en eller anden form for rensning (Miljøstyrelsen, 1994b). De hyppigst anvendte behandlingsteknikker er absorption på kul og stripping.

Generelt kan konkluderes, at ingen pump-and-treat systemer i Danmark har været i drift længe nok til at effekten af afværgeforanstaltningen kan vurderes. En driftsperiode skal antagelig være på minimum 15-20 år og i mange tilfælde væsentlig længere.

Erfaringer med in situ rensning af CHCl-forurenet grundvand i Danmark

Hvad angår alternative afværgeforanstaltninger, dvs. in situ rensning af grundvand, er der såvidt vides ingen registrerede tilfælde af behandling af CHCl-forurenet grundvand. Air sparging, som kan anvendes overfor CHCl-forurenet grundvand, er blevet anvendt overfor benzinforurenet grundvand. (Miljøstyrelsen, 1995; Petersen og Larsen, 1996).

6 Erfaringer fra udlandet

6.1 Pump-and-treat

Erfaringer fra USA og Canada

Det er uden sammenligning USA og Canada, der har høstet de fleste erfaringer med afværgepumpning (pump-and-treat). I USA er 94 % af de 53 afværgeforanstaltninger, som er i gang under den såkaldte Resource Conservation and Recovery Act (RCLA), pump-and-treat løsninger, 96 % af 21.000 grundvandsforureninger, der afværges, ligeledes ved hjælp af pump-and-treat systemer, og endelig er 439 afværgeforanstaltninger i Superfund regie pump-and-treat løsninger (Enfield, 1992). Den overordnede konklusion, som kan udledes af de erfaringer, som er indhøstet i Nordamerika, og som også delvis er refereret i Afsnit 3, er, at afværgepumpninger er en effektiv metode til at hindre forureningsspredning, men at metoden er utilstrækkelig til at opnå en oprensningseffekt, som er acceptabel i forhold til de eksisterende grænseværdier og acceptniveauer (Haley et al. 1991; Mackay and Cherry, 1989). Den konklusion, der er blevet draget af de udenlandske erfaringer, vil også gælde for danske forhold, da de geologien, forureningskoncentrationer og stopkriterier er sammenlignelige.

Data fra en række igangværende og afsluttede pump-and-treat projekter bekræfter, at afværgepumpninger er en effektiv teknologi til hydraulisk at kontrollere en forureningsfane (Haley et al. 1991). Men de bekræfter tillige, at pump-and-treat teknologi ikke er velegnet til fjernelse af CHCl_3 , idet der for disse stoffers vedkommende kunne konstateres et gennemgående mønster, hvor de efter et initielt fald i koncentrationen efterfølgende forblev på et uacceptabelt højt niveau i oppumpningsvandet.

Der er også i USA relativt få lange tidsrækker, som viser effekten af afværgepumpninger på CHCl_3 -forurenede grundvand, men en undersøgelse fra New Jersey illustrerer udmærket "tailing og rebound" effekten, som beskrevet i Afsnit 3 (USEPA, 1989). I det følgende gennemgås denne case.

IBM - Dayton site, South Brunswick, N.J., USA

I New Jersey i det nordøstlige USA blev der i december 1977 fundet chlorerede opløsningsmidler, TCA og PCE, i en vandforsyningsboring nær lokaliteten IBM - Dayton site i South Brunswick (USEPA, 1989). Umiddelbart efter fundet af opløsningsmidler iværksattes en forureningsundersøgelse i området, hvor hele tre forureningskilder blev sporet (Figur 6.1).

Afværgepumpninger startet i 1978

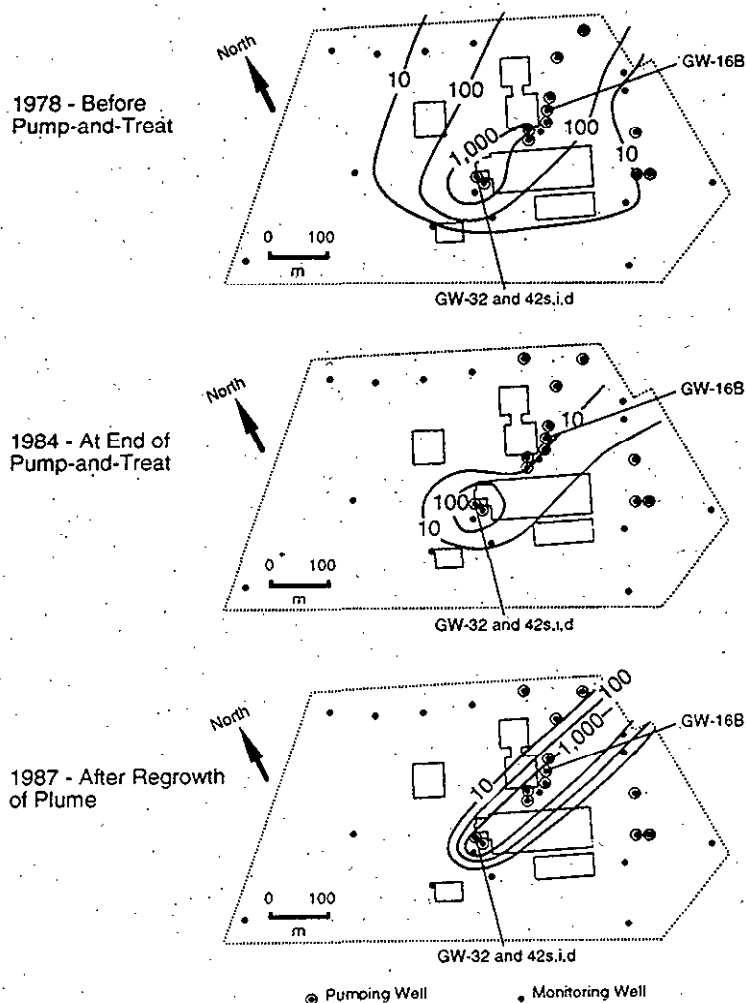
Afværgepumpning fra et stort antal boringer blev startet i marts 1978. I januar 1978 blev vandforsyningsboringen midlertidigt lukket for i juni måned samme år at blive startet påny som afværgepumpeboring. I som-

meren 1978 blev kemikalietankene på IBM-grunden, der formodedes at være hovedårsagen til grundvandsforureningen, bortgravet. I perioden frem til medio 1984 blev afværgeoppumpningen udbygget, men i september 1984 blev oppumpningen stoppet med undtagelse af den forurenede vandforsyningsboring, da de involverede parter enedes om at en yderligere reduktion i forureningskoncentrationen ikke kunne opnås ved en fortsat drift af afværgeforanstaltningen. Desuden enedes man om, at reaktivere pump-and-treat systemet, hvis koncentrationen udenfor kildeområdet oversteg $100 \mu\text{g/liter}$ af TCA, der var den dominerende forureningskomponent.

CHCl-koncentrationer i grundvandet

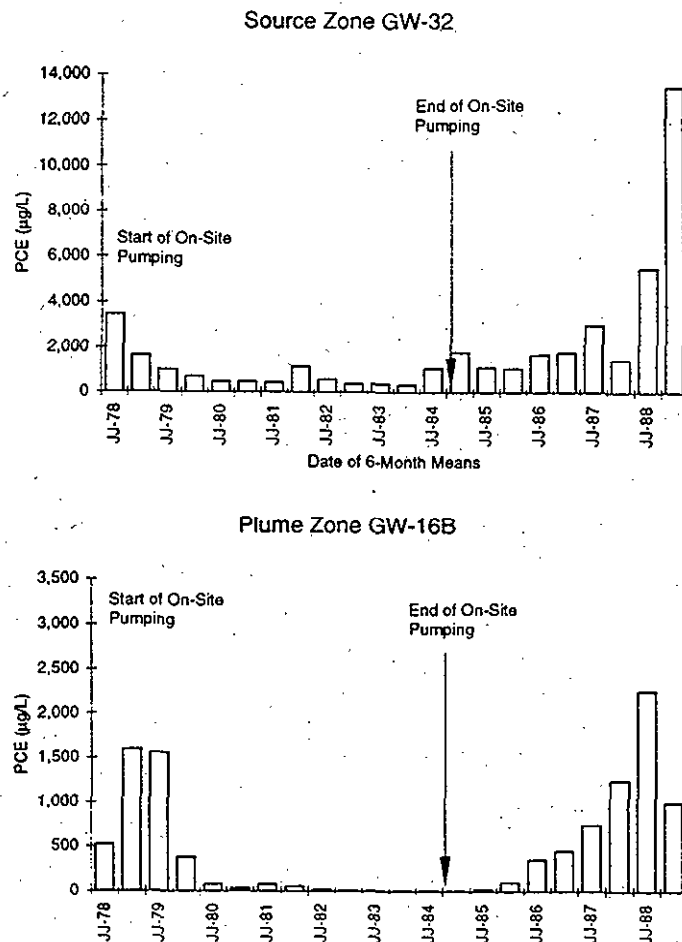
Højeste koncentrationer i grundvandet var på $6,1 \text{ mg/l}$ for PCE og på $9,5 \text{ mg/l}$ for TCA (se Fig. 6.1). De maximale koncentrationer repræsenterer 2,5 % mætning af fri fase PCE og 0,8 % mætning af fri fase TCA. Koncentrationer i disse størrelsesordener ville idag lede tankerne hen på forekomsten af DNAPLs i grundvandsmagasinet, hvilket ikke var almen kendt i 1978. I den følgende gennemgang er det valgt kun at beskrive forekomsten af PCE for at simplificere casen.

Fig. 6.1. PCE forureningsudbredelsen på IBM, Dayton lokaliteten i 1978 før implementeringen af pump-and-treat systemet, i 1984 ved stop af pump-and-treat systemet og i 1987 efter forøgelse af forureningsfanen på ny (fra Feenstra & Cherry, 1996).



Figur 6.2 viser den tidlige udvikling i koncentrationen af PCE i pumpevandet fra afværgeboringerne GW32 og GW16B. Begge borer er beliggende på eller i umiddelbar nærhed af IBM-grunden. Boring GW32 er placeret på grunden 20-40 meter fra stedet, hvor de forurenende tanke befandt sig, og repræsenterer således det kildenære område med de højeste forureningskoncentrationer. Boring GW16B var placeret på IBM-grunden ca. 200 meter nedstrøms kilden.

Figur 6.2. Tidslig udvikling for koncentrationen af PCE i pumpevandet fra afværgeboringerne GW32 og GW16B. Koncentrationen er angivet som et seks-måneders gennemsnit i $\mu\text{g/liter}$. (Feenstra & Cherry, 1996, modificeret fra USEPA, 1989).



Den tidlige udvikling af PCE koncentrationen i de to borer de første år efter opstart af afværgepumpningen (1978-79) viser en kraftig stigning efterfulgt af et ligeså kraftigt fald i koncentrationen af de to stoffer i pumpevandet. Pulsen repræsenterer en hurtig udvaskning af vandopløst fase af CHCl_3 fra de højere permeable zoner i grundvandsmagasinet. I den efterfølgende periode fra 1979 frem til 1983/84 når koncentrationen i pumpevandet af CHCl_3 et rimeligt stabilt niveau dog med undtagelse af en periode i 1981, hvor CHCl_3 -koncentrationen i boring GW32 kortvarigt fordobles. Den tidlige udvikling i koncentrationsniveauet i pumpevandet afspejler den stigende fortyndingseffekt, som skyldes det rene vand, der grundet oppumpningen gennemskyller det forurenede grundvandsmagasin (tailing, jvf. Afsnit 3.4). Da koncentrationen af CHCl_3 i de to pumpeboringer ikke havde nået et acceptabelt koncentrationsniveau og ikke ansås for at kunne forbedres væsentligt indenfor en rimelig tidshorisont,

blev det besluttet at stoppe den igangværende oppumpning, uagtet at koncentrationsplateauet reelt var steget i pumpevandet fra den mest kildenære afværgeboring GW32. Dette høje plateau niveau indikerer forekomsten af en forureningskilde i bevægelse, sandsynligvis en DNAPL under vandspejlet (Feenstra & Cherry, 1996). Efter at pump-and-treat systemet blev lukket i 1984, sås en endog kraftig stigning i koncentrationerne i begge de to boringer ("rebound"-effekten). Den kraftige stigning underbygger hypotesen om forekomst af fri fase CHCl_3 . Denne øgede desorbering kan endvidere forklare, hvorfor koncentrationen af CHCl_3 når et væsentligt højere niveau, end før afværgepumpningen blev startet i 1978.

Som et resultat af "rebound"-effekten, hvor koncentrationsniveauet for TCA uden for kildeområdet oversteg det tidligere omtalte $100 \mu\text{g/l}$ -niveau (ikke angivet på de her viste figurer), blev pump-and-treat systemet påny reaktiveret i 1990.

Ineffektiv oprensning med afværgepumpninger

Erfaringer fra IBM-casen viser, at fri fase CHCl_3 meget ineffektivt oprenses ved afværgepumpning, medens den opløste fase relativt effektivt kan oprenses fra de zoner i magasinet, som har høj hydraulisk ledningsevne.

6.2 Alternative afværgeforanstaltninger

Biostimulering i USA

Der er ikke nogen generel oversigt over, i hvilket omfang alternative afværgeforanstaltninger anvendes til rensning af CHCl_3 -forurenede grundvand i udlandet, herunder USA. Der er på en række lokaliteter i USA forsøgt med biostimulering af den aerobe eller den anaerobe bionedbrydning af CHCl_3 (USEPA, 1994), og teknikken er de senere år blevet testet i pilot- og fuldskala (Beeman et al. 1994; Roberts et al. 1989).

Roberts et al. (1989) gennemførte en række aerobe forsøg på Moffet Naval Air Station i Californien med forskellige chlorerede alifater og forskellige primærsubstrater. De viste en reduktion af vinylchlorid, cis-1,2-DCE og trans-1,2-DCE på hhv. 95%, 80% og 25% efter 120 timer. I et andet forsøg blev vist en reduktion af TCE på 20%, medens TCA ikke blev nedbrudt. Forsøg med øget tilsætning af methan kunne ikke vise nogen effekt, formentlig fordi høje methankoncentrationer inhiberer CHCl_3 -nedbrydningen (Broholm et al. 1989).

Et andet feltforsøg med en kombination af ventilering og biostimulering er blevet udført på en CHCl_3 -forurenede grund, Savannah River i South Carolina, tilhørende U.S. Department of Energy (DOE) (Brockmann et al. 1995; Pfiffner et al. 1995). På denne lokalitet blev luft indblæst med hhv. 1% methan og 4% methan og tilsat næringssalte på gasform både over og under grundvandsspejlet. Der blev monitoreret månedsvis for mikrobielle populationer og nedbrydningskapacitet. Der kunne påvises signifikante forøgelse i den methanotrofe bakteriepopulation og i nedbrydningsaktiviteten ved tilsætning af 1% methan, medens tilsætning af 4% methan tilsyneladende inhiberede nedbrydningsaktiviteten. Den mest markante effekt havde dog tilsætningen af næringssalte, som resulterede i

et dramatisk forøget nedbrydningspotentiale for TCE og PCE. Der kunne ikke på baggrund af disse data konkluderes noget om, hvorvidt den anvendte teknik ville kunne rense den pågældende grund indenfor en overskuelig tid.

Den i øjeblikket mest benyttede teknologi udover pump-and-treat er dog air sparging, medens andre innovative teknologier som kemisk oxidation, reduktiv dechlorering etc. er på pilotstadiet.

Der foreligger generelt få data på effekten af rensning ved hjælp af disse teknikker, og det er i det hele taget vanskeligt at få tilvejebragt dokumentation for, hvad de enkelte firmaer kan opnå med de anvendte teknologier. Selv i en nyligt afholdt international konference i San Diego, april 1995, vedr. in situ oprensning af organiske forureninger herunder CHCl forelå der udelukkende data for de ovennævnte oprensninger (Hinchee et al. 1995a, Hinchee et al. 1995b).

7 Konklusioner og anbefalinger

I nærværende rapport er beskrevet erfaringer med anvendelse af pump-and-treat teknologier og en række innovative teknologier til *in situ* rensning af grundvand forurenet med CHCl.

Pump-and-treat effektiv til fiksering af forurening men ineffektiv til rensning

Det kan konkluderes, at pump-and-treat teknologi fungerer udmærket som hydraulisk kontrol af en CHCl-forureningsfane, men at teknologien i de fleste tilfælde ikke kan anvendes til rensning af CHCl-forurenet grundvand. Dette skyldes først og fremmest, at det i en række tilfælde, hvor der enten forekommer fri fase CHCl i magasinet eller er geologiske inhomogeniteter, hvor lagfølgerne desorberer CHCl med forskellig hastighed, er umuligt at oppumpe forureningen indenfor en overskuelig tidsperiode.

Behov for teknologiudvikling

Der er derfor et behov for at udvikle alternative teknologier til rensning af CHCl-forurenet grundvand. For de fleste af de i nærværende rapport beskrevne teknologier er der identificeret komplicerede problemer, som gør, at der ikke er en enkelt proces og afværgemetode, som kan klare alle CHCl-forureninger. Metoderne skal videreudvikles og tilpasses til danske forhold og formentlig kombineres indbyrdes i forhold til den givne lokalitet, før rensningseffekten kan forbedres i forhold til pump-and-treat.

Der er beskrevet nogle teknikker til forbedring af pump-and-treat effektiviteten, nemlig kemisk forceret jordvask og pneumatisk frakturering. Disse teknikker vil sammen med forskellige pumpestrategier, eksempelvis pulserende pumpning, i en række tilfælde kunne optimere afværgepumpningen, men de vil ikke ændre konklusionen vedrørende muligheder og begrænsninger ved pump-and-treat.

Biostimulering

Stimulering af enten aerob methanotrof bionedbrydning eller anaerob reduktiv dechlorering er de oftest foreslåede og mest gennemtestede teknikker til rensning af CHCl-forurenet grundvand. Biostimulering baseret på aerob nedbrydning i selve magasinet må på nuværende tidspunkt afskrives som rensningsteknik, da teknikken ikke vil kunne styres optimalt og derfor kræve tilførsel af så store mængder eller så høje koncentrationer metan, at der vil opstå eksplosionsfare og forekomme inhibering af CHCl-nedbrydningen. Derimod vil processen kunne udnyttes i reaktive barrierer, hvor der er mulighed for en langt højere grad af processtyring og -optimering. Den aerobe methanotrofe nedbrydning kan medføre dannelse af mellemprodukter, men da disse er letnedbrydelige syrer, vil de kunne nedbrydes i magasinet nedstrøms efter et eventuelt gennembrud af den reaktive barriere.

Biostimulering baseret på anaerob dechlorering kan ikke umiddelbart anbefales, da teknikken dels vil være vanskelig at implementere og dels kan resultere i dannelse og akkumulering af meget mobile og toksiske nedbrydningsprodukter. Selv om der i reaktive barrierer måske kan ske en

fjernelse af disse nedbrydningsprodukter ved en kombination med andre processer, f.eks. stripping, vurderes dette at være så kompliceret, at en udvikling af en sådan kombineret metode vil have et meget langt tidsperspektiv.

Air sparging

Air sparging har indenfor de senere år opnået betydelig anvendelse især i USA. Der er identificeret en række problemer med anvendelse af teknikken, eksempelvis problemer med at etablere kontakt mellem luft og forureningsstoffer, kanaldannelser etc. Til trods herfor vurderes teknikken at have et potentiale for rensning af CHCl₃-forurenet grundvand. Hvis teknikken skal finde anvendelse under danske forhold, bør der etableres et udviklingsprojekt, som kan indkredse de problemer, der kan opstå ved anvendelse af air sparging i typiske danske grundvandsmagasiner. Udover problemet med kanalstrømning, vil der være behov for at teste, hvordan mobilisering og afblæsning af partier af fri fase CHCl₃ kan optimeres, og det bør undersøges, hvorvidt dannelse af flygtige mellemprodukter som følge af stimuleret bionedbrydning eller kemisk stimuleret oxidation med henblik på at optimere afstrippingen er en anvendelig og hensigtsmæssig fremgangsmåde.

Reduktiv dechlorering med jern

Reduktiv dechlorering med jern i reaktive barrierer er på det seneste blevet testet på en række lokaliteter i nordamerika. Processen, som fjerner CHCl₃ ved en reduktiv fraspaltning af Cl-molekyler i lighed med anaerob mikrobiel nedbrydning, er ikke klarlagt i detaljer, men det er bevist, at det ikke er en mikrobiel proces. Der dannes ved nedbrydningen mellemprodukter såsom dichlorethylen og vinylchlorid, og disse skal også fjernes ved rensningen, hvis processen skal kunne anbefales. Det er vist, at dette formentlig kan opnås ved forøgelse af kontakttiden mellem jern og CHCl₃.

Kemisk stimuleret oxidation

Udover air sparging og delvis aerob methanotrof nedbrydning i reaktive barrierer vurderes det, at også kemisk stimuleret oxidation har et udviklingspotentiale. Kemisk stimuleret oxidation baserer sig på tilsætning af nedbrydningsfremmende stoffer, som ikke adsorberer nævneværdigt til jordmatrixen og derfor ikke er så vanskelige at bringe i kontakt med forureningsstofferne i magasinet. Ved den kemiske oxidation dannes en række nedbrydningsprodukter, og processen vurderes at have et rensningspotentiale i situationer, hvor den anvendes til en initial nedbrydning af CHCl₃ til nedbrydningsprodukter, som herefter kan nedbrydes mikrobielt i miljøet, dvs. som et middel til at øge magasinets selvrensnings-evne.

Yderligere undersøgelser anbefales

På baggrund af ovenstående konklusioner vurderes det, at teknikkerne **air sparging, reduktiv dechlorering i reaktive barrierer, methanotrof aerob nedbrydning i reaktive barrierer og kemisk stimuleret oxidation** har et tilstrækkeligt rensningspotentiale overfor rensning af CHCl₃ i grundvand til, at de bør undersøges yderligere, f.eks. under kontrollerede feltforhold, i kunstige grundvandsmagasiner eller i laboratoriet. Også **stripping og sorption** vil i reaktive barrierer formentlig kunne udvikles til at fjerne CHCl₃. Det er i en videre undersøgelse af teknikernes potentiale vigtigt, at det sker under hensyn til de forhold, som er typiske for danske grundvandsmagasiner, og på en måde som gør det muligt at

vurdere teknikken anvendelighed på længere sigt. Hvis det beslutes at etablere et kunstigt grundvandsmagasin, hvilket formentlig vil tilvejebringe de mest optimale testforhold, bør det indrettes således, at det repræsenterer typiske danske magasinforhold og strømningsforhold, og det skal indrettes under hensyn til hvilke data, der skal produceres for at tilvejebringe den nødvendige dokumentation for de testede teknikker.

Problemer med de anbefalede teknikker

Hovedproblemet ved air sparging knytter sig især til, hvordan man sikrer et optimalt luftflow især i inhomogene og opsprækkede lagfølger. Herudover bør det undersøges, hvordan ventileringen skal designes i forhold til komplekse fasefordelinger af stoffet i magasinet. Ved methanotrof aerob nedbrydning er hovedproblemet styring af tilsætning af methan og ilt for at undgå kompetitiv inhibering af CHCl . Med hensyn til kemisk oxidation knytter der sig nogle problemer til valg af oxidationsmiddel og til dannelse af mellemprodukter. Det bør endvidere undersøges, om det er forbundet med problemer til etablere kontakt mellem oxidanter og CHCl i inhomogene magasiner.

Ved etablering af reaktive barrierer vil der være en række specifikke problemer i relation til den fysiske etablering af barriererne, eventuel udskiftning/regenerering af materiale mv., afhængig hvilken fjernelsesproces, der skal anvendes i barrieren.

Referencer

- Ahlfeld, D.P., Sawyer, C.S. (1990). Well location in capture zone design using simulation and optimization techniques. **Ground Water**, 28: 507-512.
- Andersson, M.R., Johnson, R.L., Pankow, J.F. (1992). Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater. 3. Modeling contaminant plumes from fingers and pools of solvent. **Environ. Sci. Technol.**, 26: 901 - 908.
- Andersson, D.B., Peyton, B.M., Liskowitz, J.J., Fitzgerald, C., Schering, J.R. (1995). Enhancing in situ bioremediation with pneumatic fracturing. In: Hincsee et al. (Eds.) *Applied bioremediation of petroleum hydrocarbons*. Battelle press, Columbus, 1995. pp: 467-474.
- Andrews, A.R.J., Zlatkis, A., Tang, M.T., Zhang, W., Shanfield, H. (1993). New purification technique for the removal of organics from aqueous solutions using silicone polymers. **Environ. Sci. Technol.** 27:1137-1145.
- Bae, W., Odencrantz, J.E., Rittmann, B.E., Valocchi, A.J. (1990). Transformation kinetics of trace level halogenated organic contaminants in a biologically active zone (BAZ) induced by nitrate injection. **J. Contam. Hydrol.** 6: 53-68.
- Bagley, D.M., Gossett, J.M. (1990). Tetrachloroethene transformation to trichloroethene and cis-1,2-dichloroethene by sulphate reducing enrichment cultures. **Appl. Environ. Microbiol.** 56: 2511-2516.
- Baker, R.S., Hayes, M.E., Frisbie, S.H. (1995). Evidence of preferential vapor flow during in situ air sparging. In: Hincsee et al. (Eds.) *In situ aeration: air sparging, bioventing, and related remediation processes*. Battelle Press, Columbus, 1995. pp. 63-74.
- Beeman, R.E., Howell, J.E., Shoemaker, S.H., Salazar, E.A., Buttram, J.R. (1994). A field evaluation of in situ microbial reductive dehalogenation by the biotransformation of chlorinated ethenes. In: Hincsee et al. (Eds.) *Bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbon compounds*. Lewis Publishers, Boca Raton. pp. 14-27.
- Bjerg, P.L., Hinsby, K., Christensen, T.H., Gravesen, P. (1992). Spatial variability of hydraulic conductivity of an unconfined sandy aquifer determined by a mini slug test. **J. Hydrol.**, 136: 107-122.
- Bredehoeft, J. (1992). Much contaminated ground water can't be cleaned up. **Ground Water**, 30: 834-835.
- Brettmann, K.L., Jensen, K.H., Rasmussen, R. (1993). Tracertest in fractured chalk 2. Numerical analysis. **Nordic Hydrology**, 24: 275-296.
- Brockman, F.J., Payne, W., Workman, D., Soong, A., Manley, S., Sun, W., Ogram, A. (1995). Molecular- and cultural-based monitoring of bioremediation at a TCE-contaminated site. I Hincsee et al. (Eds.) *Bioremediation of chlorinated solvents*. Battelle press, Columbus. pp. 99-109.

Broholm, K., Jensen, B.K., Christensen, T.H., Olsen, L. (1990). Toxicity of 1,1,1-trichloroethane and trichloroethene on a mixed culture of methane-oxidizing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 2488-2493.

Brunner, W., Staub, D., Leisinger, T. (1980). Bacterial degradation of dichloromethane. *Appl. Environ. Microbiol.*, 40: 950-958.

Burris, D.R., Cherry, J.A. (1992). Emerging plume management technologies: In situ treatment zones. Proceedings from the 85th Annual Meeting & Exhibition, Kansas City, June 21-26, 1992.

Cherry, J.A., Feenstra, S., Mackay, D.M. (1996). Concepts for the Remediation of Sites Contaminated with Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs). In: Cherry and Pankow (eds.) *Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater*. Waterloo Press. Waterloo, 1995.

Chan, N. (1993). Robustness of the multiple realization method for stochastic hydraulic aquifer management. *Water Resour. Res.*, 29: 3159-3167.

Cohen, R.M., Vincent, A.H., Mercer, J.W., Faust, J.P., Spalding, C.P. (1994). Methods for monitoring pump-and-treat performance. USEPA/600/R-94/123, June 1994.

Deitsch, J.J., Smith, J.A. (1995). Effect of Triton X-100 on the rate of trichloroethene desorption from soil to water. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1069-1080.

Enfield, C.G. (1992). Remediation of Leachate Plumes. Int. Symp. on: Groundwater Pollution at Waste Disposal Sites: Detection, Attenuation and Remediation. Copenhagen, 20-22, May 1992.

Feenstra, S., Cherry, J.A. (1996). Diagnosis and assessments of DNAPL sites. In: Cherry and Pankow (Eds.) *Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater*. Waterloo Press. Waterloo, 1995.

Flyvbjerg, J., Damborg, A. (1994). Jernhyt Bæk: Vurdering af skæbne og effekt af klorerede alifater. Udarbejdet af Vandkvalitetsinstituttet for Sønderjyllands Amtskommune.

Fogel, M.M., Taddeo, A.R., Fogel, S. (1986). Biodegradation of chlorinated ethenes by a methane-utilizing mixed culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 51: 720-724.

Frederiksborg Amt (1995). Afværgepumpning ved Langager Industricenter, Ølstykke. Statusnotat 1994. Maj 1995. Udarbejdet af Kemp & Lauritzen A/S.

Freeze, R.A., Cherry, J.A. (1989). What has gone wrong. *Ground Water*, 27: 458-464.

Gillham, R.W. (1996). In situ treatment of groundwater: metal-enhanced degradation of chlorinated organic contaminants. In Aral, M.M. (ed.) *Advances in Groundwater Pollution Control and Remediation*. Kluwer Academic Publishers. 249-274.

Gillham, R.W., Burris, D.R. (1994). Recent developments in permeable in situ treatment walls for remediation of contaminated groundwater. Subsurface Restoration Conference, 3rd International Conference on Ground Water Quality Research, Dallas, June 21-24, 1992.

Gillham, R.W., O'hannesin, S.F. (1994). Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water*, 32: 958-967.

Gillham, R.W., Sudicky, E.A., Cherry, J.A., Frind, E.O. (1984). An advective-diffusion concept for solute transport in heterogeneous unconsolidated geologic deposits, *Water Res. Research*, 20: 369-378.

Grathwohl, P. (1992). Diffusion controlled desorption of organic contaminants in various soils and rocks. In: Kharaka & Maest (Eds.) *Water-Rock Interaction*. Balkema, Rotterdam. pp. 283-286.

GWMR (1993). Environmental Companies among fastest growing. *GWMR*, winter 1993, p. 6.

Haley, J.E., Hanson, B., Enfield, C., Glass, J. (1991). Evaluating the effectiveness of ground water extraction systems. *GWMR*, winter 1991, 119-124.

Harker, A.R., Kim, Y. (1990). Trichloroethylene degradation by two independent aromatic-degrading pathways in *Alcaligenes eutrophus* JMP134. *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 1179-1181.

Henson, J.M., Yates, M.V., Cochran, J.W., Shackelford, D.L. (1988). Microbial removal of halogenated methanes, ethanes, and ethylenes in an aerobic soil exposed to methane. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 53: 193-201.

Hinchee, R.E. (1994). Air sparging state of the art. In: Hinchee (Ed.) *Air sparging for site remediation*. Lewis publishers, Boca Raton. pp. 1-13.

Hinchee, R.E., Leeson, A., Semprini, L. (Eds.) (1995). *Bioremediation of chlorinated solvents*. Battelle press, Columbus, 1995.

Hinchee, R.E., Miller, R.N., Johnson, P.C. (Eds.) (1995). *In situ aeration: air sparging, bioventing, and related remediation processes*. Battelle press, Columbus, 1995.

Hinsby, K., Andersen, L.J. (1991). Forureningslokalisering med BOTESAM-metoden. *Vand & Miljø*, 8: 170-173.

Hinsby, K., Bjerg, P.L., Andersen, L.J., Skov, B., Clausen, E.V. (1992). A mini slug test method for determination of a local hydraulic conductivity of an unconfined sandy aquifer. *J. Hydrol.* 136: 87-106.

Imhoff, P.T., Gleyzer, S.N., McBride, J.F., Vancho, L.A., Miller, C.T. (1995). Cosolvent-enhanced remediation of residual dense nonaqueous phase liquids: experimental investigation. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1966-1976.

Jakobsen, R. (1991). *Hydraulik og stoftransport i en opsprækket kalkbjergart. Lossepladsprojektet, rapport H9. maj 1991.*

Jakobsen, R., Jensen, K.H., Brettmann, K.L., (1993). Tracer test in fractured chalk 1. Experimental design and results. *Nordic Hydrology*, 24: 263-274.

James, B.R.; Freeze, R.A. (1993). The worth of data in predicting aquitard continuity in hydrogeological design. *Water Resour. Res.*, 29: 2049-2065.

Johnson, R.L. (1994). Enhancing biodegradation with in situ air sparging: A conceptual model. In: Hinchey (Ed.) Air sparging for site remediation. Lewis publishers, Boca Raton. pp. 14-22.

Johnson, R.L., Pankow, J.F. (1992). Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater. 2. Source functions for pools of solvent. *Environ. Sci. Technol.* 26: 896-901.

Keely, J. (1989). Performance evaluation of pump-and-treat remediations, USEPA/540/4-89-005, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma.

Kueper, B.H., Frind, E.O. (1996). Numerical Simulation of the Migration of Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs) in Porous Media. In: Cherry and Pankow (Eds.) Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater. Waterloo Press. Waterloo, 1995.

Kueper, B.H., Mah, M., Reitsma, S. (1993). Distribution of dense non aqueous phase liquid residual in a naturally occurring sand aquifer. Proceedings from the Eleventh Canadian Hydrotechnical Conference, Fredericton, New Brunswick, Canada, June 8-11.

LeGrand, H.E., Rosen, L. (1992). Common sense in groundwater protection and management in the United States. *Ground Water*, 30: 867-872.

Little, C.D., Palumbo, A.V., Herbes, S.E., Lidström, M.E., Tyndall, R.L., Gilmer, P.J. (1988). Trichloroethylene biodegradation by a methane-oxidizing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 54: 951-956.

Lyngkilde, J., Christensen, T.H. (1992). Redox zones at a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *J. Contam. Hydrol.* 10, 273.

Lyngkilde, J., Skov, B., Foverskov, A., Albrechtsen, H.J., Christensen, T.H. (1991). Redoxzoner i perkolatfanen ved Vejen Losseplads. *Vand & Miljø*, 8: 184-188.

Macdonald, J.A., Kavanaugh, M.C. (1994). Restoring Contaminated Groundwater: An Achievable Goal ?. *Environ. Sci. Technol.* 28:

Mackay, D.M., Cherry, J.A. (1989) Groundwater-contamination: Pump-and-treat remediation (second of five part series). *Environ. Sci. Technol.* 23: 630-636.

Massman, J., Freeze, R.A., Smith, L., Sperling, T., James, B. (1991). Hydrogeological Decision Analysis: 2. Applications to groundwater contamination. *Ground Water*, 29: 536-548.

Mercer, J.N., Skipp, D.C., Giffin, D. (1990). Basics of pump-and-treat groundwater remediation technology. USEPA-600/8-90/003, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, OK, 31 p.

Miljøstyrelsen (1994). Bioremediation of contaminated soil. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, Nr. 4, 1995.

Miljøstyrelsen (1994a). Design, indkøring og drift af afværgepumpning. Udarbejdet af Kemp & Lauritzen, Danmarks Geologiske Undersøgelse og Dansk Hydraulisk Institut. Færdig udgave august 1994.

Miljøstyrelsen (1994b). Udnyttelse og rensning af forurenede grundvand. Udarbejdet af Kemp & Lauritzen. September 1994.

Miljøstyrelsen (1995). Evaluering af danske erfaringer med in-situ afværgeforanstaltninger. Udarbejdet af Hedeselskabet. 1. version, januar 1995.

Molz, F.J., Güven, O., Melville, J.G. (1990). A new approach and methodologies for characterizing the hydrogeologic properties of aquifers. U.S. EPA/600-/S2-90/002.

Molz, F.J., Morin, R.H., Hess, A.E., Melville, J.G., Güven, O. (1989). The impeller meter for measuring aquifer permeability variations: evaluation and comparison with other tests. *Water Res. Research.* 25: 1677-1683.

Nelson, M.J.K., Montgomery, S.O., Pritchard, P.H. (1988). Trichloroethylene metabolism by microorganisms that degrade aromatic compounds. *Appl. Environ. Microbiol.* 54: 604-606.

Nilsson, B. (1991). Skrydstrup kemikalieaffaldsdepot. Kortlægning af forureningsfanens udbredelse (Reg.nr. 543-01). DGU kunderapport nr. 12, 1991. Udarbejdet af DGU for Sønderjyllands Amtskommune.

Nilsson, B., Nyegaard, P., Hvilshøj, S., Harrar, W.G., Aamand, J., Refsgaard, A., Jakobsen, T. (1995). Arnitlund losseplads reg.nr. 543-02. Forureningsudbredelse og effektivitet af afværgepumpning. Udarbejdet af DGU og DHI for Sønderjyllands Amtskommune.

Nilsson, B., Refsgaard, A., Hvilshøj, S., Nyegaard, P. (1993). 3D-modellering af forureningsudbredelsen fra Skrydstrup depot. Revurdering af den igangværende afværgepumpning. DGU kunderapport nr. 15. Udarbejdet af DGU og DHI for Sønderjyllands Amtskommune.

Nilsson, B., Brusch, W., Flyvbjerg, J., Aamand, J. (1994). Supplerende undersøgelser ved Jernhyt Bæk, Vojens. Aerob og anaerob deklorering af klørede alifater i sediment. Samt vurdering af forureningsspredningen. DGU kunderapport nr. 7. Udarbejdet af DGU og VKI for Sønderjyllands Amtskommune.

O'hannesin, S.F., Gillham, R.W. (1992). A permeable reaction wall for in situ degradation of halogenated organic compounds. Paper presented at the 45th Canadian Geotechnical Society Conference, Toronto, Ontario, Oct. 25-28.

Oldenhuis, R., Vink, R.L.J.M., Janssen, D., Witholt, B. (1989). Degradation of chlorinated hydrocarbons by *Methylosinus trichosporium* OB3b expressing soluble methane monooxygenase. *Appl. Environ. Microbiol.* 55: 2819-2826.

Olfenbuttel, R.F. (Ed.) (1993). Demonstration of remedial action technologies for contaminated land and groundwater. Final Report: Volume 1, no. 190. North Atlantic Treaty Organization, 1986 - 1991. NATO/CCMS - Committee on the Challenges of Modern Society.

Petersen, S.L., Larsen, T.H. (1996). Et eksempel på oprensning af en benzinforurenet grund ved anvendelse af air-sparging. I Baumann og Kjeldsen (Red.) Vintermøde om Grundvandsforurening, ATV. p. 259-273.

Pfiffner, S.M., Ringelberg, D.B., Hedrick, D.B., Phelps, T.J., Palumbo, A.V. (1995). Subsurface microbial communities and degradative capacities during trichloroethylene bioremediation. In Hinchee et al. (Eds.) Bioremediation of chlorinated solvents. Battelle Press, Columbus. pp. 263-272.

Ravikumar, J.X., Gurol, M.D. (1994). Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environ. Sci. Technol.* 28: 394-400.

Semprini, L., Hopkins, G.D., McCarty, P.L., Roberts, P.V. (1992). In-situ transformation of carbon tetrachloride and other halogenated compounds resulting from biostimulation under anoxic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 26: 2454-2461.

Shiau, B.-J., Sabatini, D.A., Harwell, J.H. (1994). Solubilization and micro-emulsification of chlorinated solvents using direct food additive (edible) surfactants. *Ground Water*, 32: 561-569.

Stone, A.W. (1993). God didn't make those little DNAPLS. *Ground Water*, 31: 354-355.

Stroh, D., Poweleit, A. (1990). The cutoff wall technique - development and state of the art. I: Ahrendt et al. (Eds.) Contaminated Soil '90. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, 1990.

Sønderjyllands Amtskommune (1987). Skrydstrup kemikalieaffaldsdepot, Reg. nr. 543-01. Fase 3.2 - Undersøgelse af forureningsudbredelsen i grundvandszonen. Fase 4.2 - supplerende undersøgelser af forureningsudbredelsen samt markvandsboring (pkt. 11). Udarbejdet af Tage Sørensen råd. ing. A/S.

Sønderjyllands Amtskommune (1988). Skrydstrup kemikalieaffaldsdepot, Reg.nr. 543-01. Optimering af afværgepumpning. Udarbejdet af tage Sørensen råd. ing. A/S.

Sønderjyllands Amtskommune (1986). Arnitlund losseplads, Statusnotat 2, oktober 1986. Udarbejdet af N&R Consult A/S.

Sønderjyllands Amtskommune (1990). Arnitlund losseplads, Reg.nr. 543-02. Videregående undersøgelser. Del III. Undersøgelse af forureningsudbredelse, september 1990. Udarbejdet af N&R Consult A/S.

Tandol, V. DiStefano, T.D., Bowser, P.A., Gossett, J.M., Zinder, S.H. (1994). Reductive dehalogenation of chlorinated ethenes and halogenated ethanes by a high rate anaerobic enrichment culture. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 973-979.

Tiedeman, C., Gorelick, S.M. (1993). Analysis of uncertainty in optimal groundwater contaminant capture design. *Water Resour. Res.*, 29: 2139-2153.

Truax, C., Farquhar, G., Stickney, B., Hood, E., Schnarr, M. (1995). Field experiments using permanganate to oxidize trichloroethylene and perchloroethylene spilled into soil. ATV-komiteens Vintermøde om grundvandsforurening. 7.-8. marts, 1995, Vingstedcentret. pp. 37-58.

USEPA (1989). Evaluation of groundwater extraction remedies: Vol. 1, summary report and Vol. 2, case studies 1-19, interim final, EPA/540/2-89/054, Washington, D.C.

USEPA (1994). Bioremediation in the field. Update on the Bioremediation Field Initiative. EPA/540/N-94/500. No 10, March 1994.

Vanelli, T., Logan, M., Arciero, D.M., Hooper, A.B. (1990). Degradation of halogenated aliphatic compounds by the ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomas europaea*. *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 1169-1171.

Vogel, T.M., McCarty, P.L. (1987). Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbondioxide under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 49:1080-1083.

Wagner, B.J., Gorelick, S.M. (1989). Reliable aquifer remediation in the presence of spatially variable hydraulic conductivity: From data to design. *Water Res. Research*, 25: 2211-2225.

West, C.C., Harwell, J.H. (1992). Surfactants and subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.* 26: 2324-2329.

Wilson, J.T., Wilson, B.H. (1985). Biotransformation of trichloroethylene in soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 49: 242-243.

Wingle, W.L., Poeter, E.P. (1993). Uncertainty associated with semivariograms used for site simulation. *Ground Water*, 31: 725-734.

Tabel I

Sammenhørende værdier for chlorerede opløsningsmidler i hhv. jord og sekundært grundvand.

Depot	Depot nr.	Ref.	Boring	TCE		TCA		PCE	
				Jord mg/kg	Grundvand µg/l	Jord mg/kg	Grundvand µg/l	Jord mg/kg	Grundvand µg/l
Rentemestervej	101-47	1	15	0,001	28,6			0,004	<1,06
		1	10	93 ¹⁾				1,2 ¹⁾	
		1	4		3.800 ¹⁾				1.100 ¹⁾
BP-Kemi	101-108	2	2	0,06	330				
Gartnerivej	101-130	3						32	27.000
Indertofte	101-144	4	3		150.000				90
		4	8	22	120				
Ferring A/S	101-184	5	L3	0,003	2,3				
		5	L12	5,6	410				0,17
Islands Brygge 41	101-199	6	B5	0,12	2.000	0,02	380	0,03	230
		6	B11	3,3	160.000	0,47	150.000	0,009	150
		6	B17	160	500.000	11	240.000	1,6	580
		6	B18	89	420.000	56	330.000	0,67	43.000
		6	B20	1.400	440.000	990	320.000	1,4	320
Islands Brygge 41	101-199	7	B22	10	80.000	-	2.600	-	12.000
Colongrunden		8	103/1 ²⁾	0,8	94				580
Vejlesvinget	187-2	9	T4	3,6	20				
Vojensvej 8-20		10	B35	1,8	1.500				
Tobias Jensen		11	B11	260	300.000				
		11	B13	20	36				
Bagsværd Gl. grusgrav		12	J1	0,26	12.000				
Vestergade, Saxkøbing		13	B1	0,13	510			0,96	7.000
		13	B2	0,48	330			2,7	2.500
Søndergade 24, Saxkøbing		14	B3	5,6	1.200			1.000	2.100
Bygaden	381-8	15	2/5 ²⁾	<0,005	2,9				
Højerupvej, St.-Heddinge		16	I0	1,4	410			0,009	0,18

1) I samme nærområde som boring 15

2) Disse to borer ligger tæt op ad hinanden

Referencer

1. Miljøkontrollen, Københavns Kommune. Forureningsundersøgelse; depot 101-47, Rentemestervej 15-21. September 1995. Kemp & Lauritzen.
2. Miljøkontrollen, Københavns Kommune. BP-Kemi, Øresundsvej 152, 2300 København S, Depotnr. 101-108. Februar 1994. Kemp & Lauritzen.
3. Supplerende forureningsundersøgelse. Gartnerivej 3-5, 2100 København Ø. September 1995. Erik K. Jørgensen AS.
4. Miljøkontrollen, Københavns Kommune. Supplerende forureningsundersøgelse. Depot 101-144. November 1994. CNS-Miljø.
5. Ferring A/S. Supplerende miljøundersøgelse. Affaldsdepot nr. 101-184, Jernbane Allé 43, 2720 Vanløse. April 1993. CNS-Miljø.
6. Forureningsundersøgelse, Islands Brygge 41. Juni 1990. Dansk Geoteknik as.
7. Supplerende forureningsundersøgelse. Islands Brygge 41. Oktober 1990. ICI Danmark A/S.
8. Borgmestervangen. Colongrunden. Forureningsundersøgelse. Rapport nr. 2, 1995-03-10. Geoteknisk Institut.
9. Københavns Amt. Teknisk forvaltning. Kildelokaliserings og langtidsprøvepumpning. Affaldsdepot nr. 187-2. December 1993. DGU-Rapport 91556/3.
10. Roskilde Amt. Tillæg til miljøteknisk undersøgelse. Fase II. Vojensvej 8-20. Maj 1992. JORD TEKNIK A/S.
11. Københavns Amt. Teknisk forvaltning. Tobias Jensen A/S. Vurdering af grundvandsforurening i det sekundære grundvandsmagasin. April 1991.
12. Københavns Amt. Teknisk forvaltning. Bagsværd Gl. grusgrav. Hydrogeologisk kortlægning og forureningsundersøgelse. Statusrapport. April 1989. Rambøll & Hannemann.

Bilag 2

Ordliste

Advektion:	Konservativ transport af opløste stoffer med grundvandsstrømningen.
Aerob nedbrydning:	Mikrobiel nedbrydning af organiske stoffer med molekylært ilt som oxidationsmiddel.
Air sparging:	Ventilering af grundvand ved indblæsning af luft i bunden af magasinet.
Anaerob nedbrydning:	Mikrobiel nedbrydning af organiske stoffer uden tilstedeværelse af molekylært ilt.
Anisotropi:	Materialeegenskaber, som udviser en rumlig variation.
Bypassing:	Tilstopning af porerne i dele af et magasin med fri fase stof, bakteriefilm, udfældet jern mv. kan nedsætte et områdes strømningsegenskaber, således at vandet strømmer udenom dette område.
CHCl:	Chlorerede opløsningsmidler.
Cometabolisme:	Mikrobiel nedbrydning af et organisk stof med et andet - ofte letomsætteligt - organisk stof som kulstof- og energikilde.
Denitrifikation:	Mikrobiel nedbrydning af organiske stoffer med NO_3^- som oxidationsmiddel.
Dispersion:	Spredning af opløste stoffer ved strømning i et porøst medie. Spredningen foregår både på tværs af strømningsretningen (vertikalt) og i strømningsretningen (horisontalt).
DNAPL:	Dense non aqueous phase liquids. Organiske stoffer, som ikke er blandbare med og tungere end vand.
Elektronacceptor:	Oxidationsmiddel. Ved mikrobiel nedbrydning reduceres dette ved transport af elektroner fra elektrondonor til elektronacceptor under dannelse/frigivelse af energi.

Elektronondonor:	Det stof som ved mikrobiel nedbrydning afgiver elektroner og herved oxideres. Det er i denne sammenhæng CHCl_3 , som tjener som elektronondonor.
Enzyminduktion:	Enzymer er proteiner, som katalyserer en bestemt biologisk reaktion. For at disse kan dannes, skal bestemte dele af DNA'et, som koder for det bestemte enzym i nogle tilfælde "aktiveres", dvs. induceres, således at enzymet kan produceres i cellen. Denne induktion forårsages ofte af det stof som skal nedbrydes ved hjælp af det pågældende enzym.
Epoxid:	Epoxid er et oxid, dvs. en cyklisk ether. En ether er et molekyle bestående af en grenet, ligekædet eller cyklisk alkan eller alken med et iltmolekyle inkorporeret i molekylet mellem to kulstofatomer f.eks. methylether, $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$.
Funnel & Gate:	Teknik, hvorved en forureningsfane ved hjælp af afskærende vertikale barrierer tvinges ind igennem en tragt og port for enden af denne. Porten kan være en gennemtrængelig barriere, som stimulerer en nedbrydning af de stoffer, der tvinges igennem.
Ganglier:	Partier af fri fase CHCl_3 , som afsættes på sedimentet over og under grundvandsspejlet ved den nedadgående transport af det pågældende stof.
Heterotrof nedbrydning:	Mikrobiel nedbrydning, hvor et organisk stof med mere end et kulstofatom tjener som elektronondonor.
Hydraulisk ledningsevne:	Grundvand strømmer fra et punkt med et højere trykniveau mod et punkt med lavere trykniveau, og strømningshastigheden er lineært proportional med trykforskellen. Proportionaliteten er udtrykt ved en materialeafhængig hydraulisk ledningsevne.
Intrinsic bioremediation:	Teknik der benytter sig af naturlig mikrobiel nedbrydning kombineret med overvågning.
In-well aeration:	Brøndventilering. En teknik, hvor der tilsættes luft i bunden af en brønd, og der herved skabes en opadgående luftstrøm i denne.
LNAPL:	Light non aqueous phase liquids. Stoffer som ikke er blandbare med og lettere end vand.

Methanotrof nedbrydning: Mikrobiel nedbrydning, hvor metan eller en anden analog gas er den primære kulstof- og energikilde for bakterierne.

Molekylære diffusionskoefficient: Opløst stof vil bevæge sig fra højere koncentrationer mod lavere på grund af molekylernes bevægelse. Hastigheden, hvormed stof bevæger sig, er lineært proportional med koncentrationsforskellen. Proportionaliteten er udtrykt ved en stofafhængig diffusionskoefficient.

Perkolat: Infiltrationsvand fra et forurennet jordparti indeholdende udvaskede forureningsstoffer.

Pool: Fri fase CHCl_3 som aflejres i bunden af et grundvandsmagasin ovenpå en impermeabel membran.

Pump & Treat: Teknik, hvorved en grundvandsforurening forsøges pumpet op af magasinet og evt. behandles on site.

Rebound: Stigning i koncentration af CHCl_3 i oppumpningsvand ved pump & treat efter stop og fornyet start af pumpning som resultat af en intramolekylær diffusion af stof eller en opløsning af stof ud i vandfasen.

Reduktiv deklorering: Gradvis fraspaltning af Cl^- fra chlorerede aromater og alifater og reduktion med H_2 som elektron-donor ved kemisk eller mikrobiologisk nedbrydning af organiske stoffer.

Slug-test: En metode til in situ estimering af den hydrauliske ledningsevne i grundvandszonen. Ved at måle hastigheden, hvormed en pludseligt nedpumpet vandmængde (slug) fjernes, kan den hydrauliske ledningsevne estimeres.

Smear: Tyndt afsmurt lag af CHCl_3 på jordpartikler.

Sulfatreduktion: Mikrobiel nedbrydning af organiske stoffer med SO_4^{2-} som oxidationsmiddel.

Surfactant: Overfladeaktivt stof bestående af en fedtopløselig del og en vandopløselig del.

Tailing: Gradvis stabiliserende koncentration af CHCl_3 i oppumpningsvand efter en vis pumpningstid som følge af kontinuerlig diffusion af stof fra lavtydende områder i magasinet til højtydende områder.

Registreringsblad

Udgiver: Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K.

Serietitel, nr.: Miljøprojekt, nr. 330

Udgivelsesår: 1996

Titel:

Chlorerede opløsningsmidler i den mættede zone

Undertitel:

Alternative afværgeforanstaltninger

Forfatter(e):

Jensen, Bjørn K.; Nilsson, Bertel

Udførende institution(er):

Vandkvalitetsinstituttet; Danmarks og Grønlands Geologiske
Undersøgelse

Resumé:

Problemstillingen med stofgruppen DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid), bl.a. klorerede opløsningsmidler, beskrives i forhold til forureningsspredningen initielt, i vandopløst fase og dampfase samt nedbrydning i grundvandet. Fordele og ulemper ved traditionel afværgeoppumpning og nyere afværgeforanstaltninger som air sparging, kemisk stimuleret nedbrydning, forceret udvaskning, hydraulisk mobilisering, reaktive vægge og funnel & gate beskrives og vurderes på baggrund af erfaringer fra Danmark og udlandet.

Emneord:

afværgepumpning; metodik; teknologier; grundvand;
trikloreter; CAS 71-55-6; trikloreten CAS 79-01-6;
tetrakloreten CAS 127-18-4

ISBN: 87-7810-633-8

ISSN: 0105-3094

Pris (inkl. moms): 95 kr.

Format: A4

Sideantal: 78

Md./år for redaktionens afslutning: maj 1996

Oplag: 700

Andre oplysninger:

Tryk: Stougaard Jensen/Scantryk A/S, København

Kan købes hos:

Miljøbutikken, tlf. 33379292 - telefaks 33927690

Trykt på 100% genbrugspapir Cyclus