MILJØMINISTERIET

Miljøstyrelsen

Vurdering af naturlig nedbrydning af PCE i grundvandsmagasin ved isotopfraktionering

Mette M. Broholm^{1,2}, Daniel Hunkeler³, Yumiko Abe³, Simon Jeannotat³, Ramon Aravena⁴, Claus Westergaard², Carsten Suhr Jacobsen^{5,6} og Poul L. Bjerg¹.

¹Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet
²Orbicon,
⁴University of Waterloo, Canada,
³University of Neuchatel, Schweiz,
⁵Danmark og Grønlands Geologiske Undersøgelse, og
⁶Institut for grundvidenskab, Det Biovidenskabelige fakultet, Københavns Universitet

Miljøprojekt Nr. 1262 2009 Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening

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

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

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

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY	11
1 INDLEDNING	15
1.1 Formål	15
1.2 Læsevejledning	16
2 LOKALITETEN	17
2.1 BESKRIVELSE AF LOKALITETEN	17
2.2 GEOLOGI OG HYDROGEOLOGI	18
2.3 GRUNDVANDSFORURENING	20
3 NEDBRYDNING AF PCE	23
3.1 REDUKTIV DECHLORERING	23
3.2 AEROB OG ANAEROB OXIDATION	24
3.3 KEMISK REDUKTION	24
4 ISOTOPFRAKTIONERING	25
4.1 ISOTOPFRAKTIONERING FOR KULSTOF	25
4.1.1 Chlorerede ethener	26
4.1.2 Andre organiske stoffer	28
4.2 ANDRE STABILE ISOTOPER	28
4.3 BERIGELSESFAKTORER	29 20
4.3.2 Andre organiske stoffer	31
4.4 VURDERING AF GRAD AF NEDBRYDNING OG	01
NEDBRYDNINGSRATER FOR CHLOREREDE ETHENER	32
4.5 Opsamling	34
5 UNDERSØGELSER	37
5.1 Prøvetagning	37
5.2 Analyser	38
5.2.1 Kulstof-isotoper	<i>39</i>
5.2.2 Chlorisotoper	40
5.2.3 Dehalococcoides Sp. celler og vinylchlorid reduktase gener (vcrA)	41
5.3 DATABEHANDLING 5.4 Model Leding as stortdansport of Nedrovinic	41
5.4 MODELLERING AF STOFTRANSPORT OG NEDBRYDNING	42
6 UNDERSØGELSENS RESULTATER	45
6.1 STRØMNINGSFORHOLD	45
6.2 REDUXFURHULD	46 ∡o
6.4 Isotoperaktioner	40 52
6.4.1 Kulstof-isotopfiaktioner	52
1	

4.2 Chlor-isotopfraktioner	55
4.3 Sammenhæng mellem redoxforhold, forureningssammensætning	
og isotopfraktionering	56
GRAD AF NEDBRYDNING	60
NEDBRYDNINGSRATER	62
DEHALOCOCCOIDES SP. CELLER OG VINYLCHLORID	
REDUKTASE GENER (<i>VCR</i> A)	63
ESULTATER AF MODELLERING AF STOFTRANSPORT G NEDBRYDNING	65
IF-RTM 1D SIMULERINGER MED PHREEQC-2	65
2D SIMULERINGER MED MODFLOW OG RT3D	66
URDERING AF NEDBRYDNING I FORURENINGSFANEN RØDEKRO	69
NEDBRYDNING I FORURENINGSFANEN	69
BETYDNING FOR RISIKOVURDERING OG VURDERING AF	
ÆREGEMULIGHEDER	70
URDERING AF METODENS ANVENDELIGHED	73
PÅ LOKALITETEN	73
FOR DOKUMENTATION AF NEDBRYDNING UNDER DANSKE	
FORHOLD	73
2.1 Begrænsninger i brug af metoden	74
For vurdering af nedbrudt andel og	
NEDBRYDNINGSRATER	75
3.1 Vurdering af behovet for lokalitetesspecifikke berigelsesfaktorer	75
	 A.3 Sammenhæng mellem redoxforhold, forureningssammensætning og isotopfraktionering GRAD AF NEDBRYDNING NEDBRYDNINGSRATER DEHALOCOCCOIDES SP. CELLER OG VINYLCHLORID REDUKTASE GENER (VCRA) ESULTATER AF MODELLERING AF STOFTRANSPORT G NEDBRYDNING IF-RTM 1D SIMULERINGER MED PHREEQC-2 2D SIMULERINGER MED MODFLOW OG RT3D URDERING AF NEDBRYDNING I FORURENINGSFANEN RØDEKRO NEDBRYDNING I FORURENINGSFANEN BETYDNING FOR RISIKOVURDERING OG VURDERING AF EREGEMULIGHEDER URDERING AF METODENS ANVENDELIGHED PÅ LOKALITETEN FOR DOKUMENTATION AF NEDBRYDNING UNDER DANSKE FORHOLD 2.1 Begrænsninger i brug af metoden FOR VURDERING AF NEDBRUDT ANDEL OG NEDBRYDNINGSRATER

Forord

Isotopfraktionering kan anvendes til dokumentation af naturlig nedbrydning af miljøfremmede organiske stoffer i grundvand ved forurenede lokaliteter. Ved nedbrydning af perchlorethylen (PCE) og andre organiske stoffer sker en ændring i forholdet mellem stabile kulstofisotoper i molekylet. Ændring i isotopforholdet (isotopfraktionering) af et stof langs en strømlinie fra forureningskilden kan anvendes som dokumentation for, at stoffet nedbrydes i forureningsfanen.

Fra en PCE forurening ved det tidligere centralrenseri i Rødekro har en lang forureningsfane med PCE og dannede nedbrydningsprodukter udbredt sig i et grundvandsmagasin. Der er tale om en meget velafgrænset fane fra en enkeltstående kilde. Der er således tale om gunstige forhold for anvendelse af isotopfraktionering til dokumentation af nedbrydningen af PCE.

Projektet har til formål: (1) at vurdere anvendeligheden af isotopfraktionering til dokumentation af naturlig nedbrydning under danske forhold, (2) at vurdere anvendeligheden af isotopfraktionering til bestemmelse af lokal specifikke nedbrydningsrater, og (3) at vurdere den naturlige nedbrydning i forureningsfanen på basis af isotopfraktionering.

Undersøgelserne på lokaliteten har omfattet prøvetagning af eksisterende boringer langs en strømlinie centralt ud gennem forureningsfanen til analyser for PCE og dets nedbrydningsprodukter, redox parametre og isotopfraktionering for kulstof.

Nedbrydning af DCE og VC kan ske ved reduktiv dechlorering eller direkte anaerob oxidation, som bliver undersøgt ved kulstof-isotopfraktionering. Nedbrydning ved reduktiv dechlorering giver også anledning til chlor-isotopfraktionering og kræver for DCE og VC tilstedeværelse af specifikke nedbrydere. Med henblik på vurdering af nedbrydningsvej/-type er undersøgelserne udvidet med analyser for chlor-isotopfraktionering af DCE samt analyser for specifikke nedbrydere.

Som led i projektet er med henblik på vurdering af omfanget af nedbrydning på lokaliteten foretaget en litteraturgennemgang med fokus på berigelseskoefficienter for isotopfraktionering af PCE og nedbrydningsprodukter ved naturlig nedbrydning.

Undersøgelserne er tilrettelagt i samarbejde mellem Orbicon og Institut for Miljø & Ressourcer ved Danmarks Tekniske Universitet (M&R, DTU). Orbicon har forestået prøvetagningen. Litteraturstudie, databehandling, vurdering og rapportering er foretaget af M&R, DTU. University of Neuchatel, Schweiz, har i samarbejde med University of Waterloo, Canada, udført isotopanalyserne og bidraget aktivt ved tolkningen af resultaterne af undersøgelsen. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS) har udført analyserne for specifikke nedbrydere og bidraget ved tolkningen af disse resultater. De øvrige analyser er udført af Eurofins, University of Neuchatel, M&R DTU, og University of Waterloo. Sideløbende med projektet er i et Ph.D.-projekt ved University of Neuchatel og University of Waterloo, hvor analyser for isotopfraktionering af kulstof og chlor i lave koncentrationer er udviklet. Dette har muliggjort analyser af kulstof-isotopfraktionering for VC og chlor-isotopfraktionering for DCE i dette projekt. Ligeledes er sideløbende udført et M.Sc.-projekt ved University of Neuchatel, hvor nedbrydningsraterne for PCE og nedbrydningsprodukterne er modelleret med udgangspunkt i isotopfraktioneringsresultaterne (resume i denne rapport).

Projektet er finansieret af Miljøstyrelsen. Projektet har haft en Styregruppe med deltagelse af følgende personer:

- Niels Just, Region Syddanmark, formand
- Lone Dissing, Region Syddanmark
- Mette Christophersen, Region Syddanmark
- Arne Rokkjær, Miljøstyrelsen.

Alle deltagere i styregruppen takkes for bidrag til diskussioner og kommentering af oplæg og rapport.

Endelig påskønner forfatterne bistand med feltprøvetagning fra Henning S. Jensen, Orbicon, med illustrationer fra Torben Dolin, M&R, DTU, med analysearbejde for Dhc og Vcr fra Mette Munch, GEUS, og med diverse assistance fra teknikere og studerende ved Neuchatel og M&R, DTU.

Sammenfatning og konklusioner

Isotopfraktionering kan anvendes til dokumentation af naturlig nedbrydning af miljøfremmede organiske stoffer i grundvand ved forurenede lokaliteter. Ved nedbrydning af perchlorethylen (PCE) og andre organiske stoffer sker en ændring i forholdet mellem stabile kulstof isotoper i molekylet. Ændring i isotop-forholdet (isotopfraktionering) af et stof langs en strømlinie fra forureningskilden kan anvendes som dokumentation for, at stoffet nedbrydes i forureningsfanen.

Fra en PCE forurening ved det tidligere centralrenseri i Rødekro har en lang forureningsfane med PCE og dannede nedbrydningsprodukter udbredt sig i et grundvandsmagasin. Der er tale om en meget velafgrænset fane fra en enkeltstående kilde. Der er således tale om gunstige forhold for anvendelse af isotopfraktionering til dokumentation af nedbrydningen af PCE.

Eksisterende undersøgelsesdata for PCE og nedbrydningsprodukter i grundvandsmagasinet viste nedbrydning af PCE via TCE til DCE ved reduktiv dechlorering. Koncentrationsniveauet af VC er yderst beskedent. På det foreliggende grundlag kunne det ikke vurderes, om DCE og VC nedbrydes. En afklaring af nedbrydningsforholdene er afgørende for vurdering af forureningsfanens spredning i magasinet og dermed for risikovurderingen. Isotopfraktionering kan muligvis anvendes til at belyse om DCE og VC nedbrydes.

Projektet har til formål: (1) at vurdere anvendeligheden af isotopfraktionering til dokumentation af naturlig nedbrydning under danske forhold, (2) at vurdere anvendeligheden af isotopfraktionering til bestemmelse af nedbrydningsrater, og (3) at vurdere den naturlige nedbrydning i forureningsfanen på basis af isotopfraktionering.

Undersøgelserne på lokaliteten har omfattet prøvetagning af eksisterende boringer langs en strømlinie centralt ud gennem forureningsfanen til analyser for chlorerede ethener (incl. ethen i udvalgte filtre), redox parametre (i udvalgte filtre) og isotopfraktionering. I første omgang blev udført kulstof-isotopfraktionering for PCE, TCE og cis-DCE. VC-koncentrationerne var for lave til isotopbestemmelse. Efterfølgende er udført supplerende prøvetagning for analyser af kulstof-isotopfraktionering for VC og chlor-isotopfraktionering for cis-DCE samt analyser for specifikke nedbrydere og for nedbrydningsprodukterne ethen, ethan og acetylen (med lave detektionsgrænser) for nærmere at belyse nedbrydningsveje/-type i fanen.

Som led i projektet er med henblik på vurdering af omfanget af nedbrydning på lokaliteten foretaget en litteraturgennemgang med fokus på berigelseskoefficienter for isotopfraktionering af PCE og nedbrydningsprodukter ved naturlig nedbrydning. Endelig er sideløbende med projektet udført et M.Sc.-projekt ved University of Neuchatel, hvor nedbrydningsraterne for PCE og dets nedbrydningsprodukter er modelleret med udgangspunkt i isotopfraktioneringsresultaterne. Et resume af MSc-projektet er givet i denne rapport.

Resultaterne af undersøgelsen viser, at nedbrydningen af PCE og nedbrydningsprodukterne giver anledning til betydelig isotopfraktionering. Resultaterne for isotopfraktionering dokumenterer, at PCE nedbrydes via TCE og cis-DCE til VC, samt at VC også nedbrydes i magasinet.

Metoden har vist sig meget følsom mht. at måle nedbrydningen af stofferne. Det har muliggjort sammenkædning af nedbrydningen af de enkelte stoffer til ændringer i redoxforholdene ud gennem fanen og specielt over dybden i magasinet. Nedbrydningen af PCE til TCE starter under nitratreducerende forhold og fuldendes hurtigt ved overgangen til mangan-jernreducerende forhold, hvor der sideløbende sker nedbrydning af TCE til cis-DCE. Cis-DCE ophobes i denne zone, men ved overgangen til en mere jernreducerende zone afslører isotopfraktionering dannelsen af VC fra begyndende nedbrydning af cis-DCE. Længere ude i denne zone samt længere ude i fanen, hvor forholdene atter bliver mindre reducerede dokumenterer isotopfraktionering, at VC nedbrydes.

Chlor-isotopfraktioneringen viser samme billede for nedbrydningen af cis-DCE som kulstof-isotopfraktioneringen. Den gode sammenhæng mellem disse data, er en stærk indikation på, at cis-DCE nedbrydes ved reduktiv dechlorering, i overensstemmelse med dannelsen af VC. Der er alene set indikation på tilstedeværelse af de specifikke bakterier **Dehalococcoides** sp. (Dhc) i enkelte prøver fra den del af fanen, hvor der ses tydeligst nedbrydning af cis-DCE ved isotopfraktionering. Disse specifikke bakterier er halorespirerende (ånder halogenerede stoffer) og optræder alene, hvor der optræder stoffer, som nedbrydes ved reduktiv dehalogenering. Tilstedeværelse af de specifikke bakterier bestyrker således, at cis-DCE nedbrydes ved reduktiv dechlorering.

Yderst i fanen, hvor VC nedbrydes, begynder den gennemsnitlige isotopfraktionering for alle de chlorerede ethener, at afvige fra fraktioneringen nærmest kildeområdet. Hvilket, idet der ikke er detekteret ethen eller ethan i fanen, kan indikere, at VC muligvis nedbrydes ved en anden proces end reduktiv dechlorering. Anaerob oxidation af VC er en sandsynlig mulighed.

På basis af publicerede berigelsesfaktorer og den målte isotopfraktionering er foretaget estimater af den andel af stofferne, som er nedbrudt, og af nedbrydningsrater. Estimaterne er foretaget ud fra Rayleigh ligningen, som beskriver sammenhængen mellem koncentration og isotopsammensætning under nedbrydningen af et enkelt stof i et lukket system. Rayleighs ligning gælder også for et flowsystem, hvor koncentrationen påvirkes af fortynding såvel som nedbrydning. For sekventiel nedbrydning af f.eks. chlorerede ethener beskriver modellen alene nedbrydningen af moderstoffet og ikke nedbrydningsprodukterne, idet disse er påvirket af både dannelse og nedbrydning. Da PCE via TCE omsættes omtrent fuldstændig til cis-DCE, inden der sker betydelig videre nedbrydning heraf, kan cis-DCE tilnærmelsesvist opfattes som moderstof i den del af fanen, hvor det og VC dominerer. For de stoffer der dannes og nedbrydes sideløbende underestimeres den nedbrudte andel og nedbrydningsraten. Ligningen tager ikke hensyn til forskelle i tilbageholdelse ved sorption mellem nedbrydningsprodukter og moderstoffer.

Beregningerne viser, at PCE og TCE nedbrydes fuldstændigt, hvorimod kun ca. 20% af DCE'en i fronten af fanen og 35% af DCE'en i dybeste filter i den ydre del af fanen og mere end ca. 35% af VC'en er nedbrudt yderst i fanen under forudsætning af, at nedbrydningen sker ved reduktiv dechlorering. Sker nedbrydningen af VC ved anaerob oxidation, vil den beregnede andel af VC, som er nedbrudt, være endnu større.

Nedbrydningsrater kan estimeres på grundlag af målt isotopfraktionering og publicerede berigelsesfaktorer. For nedbrydningsprodukter ligger de publicerede berigelsesfaktorer indenfor ret smalle intervaller for nedbrydning ved en given proces. Usikkerheden ligger således ikke så meget i bestemmelsen af berigelsesfaktorer og om disse er lokalitetsspecifikke, som i om nedbrydningsproces/-vej kendes. Nedbrydningen og dermed nedbrydningsraterne er, som beskrevet ovenfor, meget afhængige af redoxforholdene. Bestemmelsen kræver således en opdeling i redoxzoner, og raten vil være meget sensitivt overfor afstanden fra en redoxgrænse til et målepunkt i redoxzonen og strømningstiden mellem disse. De på basis af isotopfraktionering og publicerede berigelsesfaktorer estimerede rater har en størrelsesorden, som er sammenlignelig med publicerede nedbrydningsrater for naturlig nedbrydning af PCE og nedbrydningsprodukter. Den stærke afhængighed for nedbrydningen af de chlorerede ethener af redoxforholdene betyder, at usikkerhed på redoxzoneringen er af væsentlig betydning for estimeringen af nedbrydningsraterne. Ligeledes har usikkerhed omkring de hydrogeologiske forhold herunder strømningsvej og hastighed betydning for bestemmelse af raterne. De estimerede nedbrydningsrater har en rimelig størrelsesorden og kan anvendes til at forbedre risikovurderingen ved modellering eller JAGG-beregning, hvis et tilstrækkeligt diskretiseret vidensgrundlag for vurdering af strømningsforhold, for fastlæggelse af redoxzoner og for isotopfraktionering etableres.

Isotopfraktionering har på denne lokalitet givet en betydeligt større indsigt i nedbrydningen af chlorerede ethener i grundvandsmagasinet af stor værdi for risikovurdering. Isotopfraktionering har vist sig at være et særdeles stærkt og meget sensitivt værktøj for vurdering af nedbrydningen og nedbrydningsvejen for chlorerede ethener. Brugen af isotopfraktionering har dokumenteret, at der sker nedbrydning af cis-DCE og VC i grundvandsmagasinet under overvejende jernreducerende forhold uden væsentlig ophobning af VC. Projektet har endvidere vist det muligt at estimere nedbrudt andel og lokal specifikke nedbrydningshastigheder for chlorerede ethener i grundvandsmagasinet på grundlag af data for isotopfraktionering og litteraturværdier for berigelseskoefficienter.

Tilsvarende vurderes isotopfraktionering at ville være et særdeles stærkt og meget sensitivt værktøj for vurdering af nedbrydningen og nedbrydningsvejen for chlorerede ethener for andre danske lokaliteter. Ligesom for denne lokalitet, forventes det dog på flere danske lokaliteter at være af stor betydning, at målinger for VC kan udføres på lavt koncentrationsniveau. Desuden vil mulighed for at få analyserne udført i Danmark være af betydning for mere udbredt anvendelse.

Isotopfraktionering kan anvendes til dokumentation af nedbrydning, når:

- Der sker isotopfraktionering af forureningskomponenten ved nedbrydning, dette gælder f.eks. chlorerede ethener og ethaner, BTEX, m.fl. (jf, afsnit 4.1),
- Kildeområde(r) for forureningen er kendt/karakteriseret,
- Strømningsforhold (retning) er kendt,
- Isotopfraktioneringen bestemmes i et tilstrækkeligt antal målepunkter.

Det bedste udbytte ved anvendelse af isotopfraktionering opnås ved:

- Detaljeret prøvetagning gerne langs (tilnærmet) flowlinie,
- Samtidig karakterisering af redoxforhold,
- Bestemmelse af nedbrydningsprodukter og dermed nedbrydningsvej.

Summary

Isotopic fractionation is a method which can be used for the documentation of natural degradation of organic contaminants in groundwater at contaminated sites. Degradation of perchloroethylene (PCE) and other organic compounds results in a change in the ratio between stable carbon isotopes in the molecule. A change in the isotope ratio (isotope fractionation) of a compound along a flowline from the source of contamination can be used as documentation for degradation of the compound in the plume.

PCE contamination at the former central drycleaning facility in Rødekro has resulted in the spreading of a long and deep contaminant plume of PCE and its degradation products trichloroethylene (TCE), dichloroethylene (DCE) and vinylchloride (VC) in the groundwater aquifer. The plume originates from a single source and is well delineated. Hence, the conditions for use of isotopic fractionation for documentation of the degradation of PCE are good.

The scope of the project is: (1) to evaluate the potential for use of isotopic fractionation for documentation of natural degradation under Danish conditions, (2) to evaluate the potential for use of isotopic fractionation for determination of degradation rates, and (3) to evaluate the natural degradation in the plume by use of isotopic fractionation.

The investigations at the site have included sampling of existing wells placed centrally along the plume (following a flowline) for analysis for chlorinated ethenes (incl. ethene in selected wells), redox parameters (in selected wells) and isotopic fractionation. In the first sampling round, carbon isotopic fractionation of PCE, TCE and *cis*-DCE was analyzed. The concentrations of VC were too small for isotope analysis. Supplementary sampling has been conducted to facilitate analysis of VC carbon isotopic fractionation and *cis*-DCE chlorine isotopic fractionation, and to analyze for specific degraders and the specific degradation products ethene, ethane and acetylene (with low detection limits) to further elucidate the degradation pathway/-type in the plume.

A literature survey focusing on enrichment factors for isotopic fractionation of PCE and its natural degradation products has been conducted as part of the project in order to evaluate the extend of natural degradation and degradation rates in the plume. Finally a M.Sc. project was carried out alongside this project at the University of Neuchatel, in which degradation rates for PCE and its degradation products were modeled on the basis of isotopic fractionation results. A summary of the project is given in this report.

The investigation shows that degradation of PCE and its degradation products result in significant isotopic fractionation. The results for isotopic fractionation document that PCE is degraded to VC via TCE and *cis*-DCE, and that VC is also degraded in the aquifer.

The method has proved to be very sensitive with respect to analysis of the degradation of the chlorinated ethenes. This has facilitated correlation of the degradation of the individual compounds with changes in the redox conditions along the plume flowline and particularly over depth in the aquifer. The degradation of PCE to TCE starts under nitrate-reducing conditions and is

quickly completed in the transition zone to manganese- to iron-reducing conditions, where simultaneous degradation of TCE to *cis*-DCE takes place. *Cis*-DCE accumulates in this zone. However, at the interface to stricter ironreducing conditions, isotopic fractionation reveals the production of VC from initial degradation of *cis*-DCE. In the strictly iron-reducing zone and further along the plume, where conditions become less reducing again, isotopic fractionation documents that VC is degraded.

Chlorine isotopic fractionation shows the same picture with respect to **cis**-DCE degradation as the carbon isotopic fractionation. The good correlation between chlorine and carbon isotope data is a strong indication that **cis**-DCE is degraded by reductive dechlorination, which corresponds with the production of VC. Results of analysis for the specific degraders **Dehalococcoides** (Dhc) revealed indications (below quantification level) of their presence in 2 samples from the part of the plume where degradation of **cis**-DCE was most clearly documented by the isotopic fractionation, only. The indicated presence of specific degraders further strengthens the assumption that **cis**-DCE is degraded by reductive dechlorination, as these specific bacteria are only found where compounds undergoing reductive dehalogenation are present.

In the outermost part of the plume, where VC is degraded, the average isotopic fractionation for all chlorinated ethenes starts to deviate from the fractionation at the source. As no ethene or ethane is detected in the plume, this may, , indicate that VC is degraded by a different process than reductive dechlorination. Anaerobic oxidation of VC is a possibility.

The fraction of each compound which has been degraded and the degradation rates in the aquifer have been estimated based on published enrichment factors and the measured isotopic fractionation. The estimates have been based on the Rayleigh equation, which describes the correlation between concentration and isotopic composition during degradation of a single compound in a closed system. For sequential degradation of e.g. chlorinated ethenes, the model describes the degradation of the mother compound only and not the degradation of daughter products, as these are influenced by production as well as degradation. As PCE is degraded via TCE almost completely to *cis*-DCE before further significant degradation of *cis*-DCE occurs, *cis*-DCE can by approximation be viewed as a mother compound in the part of the plume where *cis*-DCE and VC dominate. For the compounds which are produced and degraded simultaneously, the fraction degraded and the degradation rates are underestimated by the approximation.

The calculations confirm that PCE and TCE are degraded completely, whereas only about 20% of the DCE has been degraded in the front of the plume and about 35% of the **cis**-DCE has been degraded in the deepest point sampled in the outer part of the plume, and that more than about 35% of the VC has been degraded in the front of the plume, provided the VC is degraded by reductive dechlorination. If the VC is degraded by anaerobic oxidation, the fraction of VC degraded is expected to be larger.

As mentioned earlier, degradation rates can also be estimated based on published enrichment factors and measured isotopic fractionation. For the degradation products from PCE, the published enrichment factors fall within a fairly short interval for degradation by a given process (e.g. reductive dechlorination). Hence, the uncertainty lies not so much in the determination of enrichment factors and whether these are site specific, as in whether the degradation pathway/process is known. The degradation and thereby the degradation rates are, as mentioned above, very dependent on the redox conditions. Therefore, determination of degradation rates requires zonation of redox conditions in the aquifer, and the estimated rates will be very sensitive to the distance from a redox border (transition zone) to a monitoring point and the flowrate between these. The degradation rates calculated from the published enrichment factors and the isotopic fractionation are of a reasonable order of magnitude. The strong dependence on redox conditions means that the uncertainty of the redox zonation is of significance for the estimation of degradation rates. In the same way, uncertainty related to the hydrogeological conditions, including flowpaths and flowrates, is of significance for estimation of rates. As the estimated degradation rates are reasonable, they can be used for improved risk assessment using modeling or JAGG-calculations, if a sufficiently discrete level of knowledge is established for the evaluation of flow conditions for redox zonation and for isotopic fractionation.

For this location, isotopic fractionation has provided a much greater insight into the natural degradation of chlorinated ethenes in the groundwater aquifer, of great significance for risk assessment. Isotopic fractionation has proven to be a very strong and sensitive tool for evaluation of degradation and degradation pathways for chlorinated ethenes. The use of isotopic fractionation has documented that *cis*-DCE and VC are degraded in the aquifer under predominantly iron-reducing conditions without significant accumulation of VC. This project has further shown that it is possible to estimate the fraction of a compound which has been degraded, and degradation rates for chlorinated ethenes in the groundwater aquifer, based on the isotopic fractionation and values for enrichment factors from literature.

Similarly, isotopic fractionation is believed to constitute a very strong and sensitive tool for the evaluation of degradation and degradation pathways for chlorinated ethenes at other sites in Denmark. As observed for this location, it is expected to be of great importance that VC isotopic fractionation can be measured at a low concentration level. Furthermore, the possibility for performance of the analysis in Danish laboratories is of importance if more widespread use of the method is to be achieved.

1 Indledning

Isotopfraktionering kan anvendes til dokumentation af naturlig nedbrydning af miljøfremmede organiske stoffer i grundvand ved forurenede lokaliteter. Ved nedbrydning af perchlorethylen (PCE) og andre organiske stoffer sker en ændring i forholdet mellem stabile kulstofisotoper. Ændring i isotop-forholdet (isotop-fraktioneringen) af et stof langs en strømlinie fra forureningskilden er dokumentation for, at stoffet nedbrydes i forureningsfanen. På baggrund af udenlandske erfaringer vurderes metoden at være et stærkt værktøj til at vurdere omfanget af naturlig eller stimuleret nedbrydning af organiske stoffer, ikke mindst chlorerede opløsningsmidler. I Danmark er metoden kun anvendt på ganske få lokaliteter.

Fra en PCE forurening ved det tidligere centralrenseri i Rødekro har en lang og dyb forureningsfane med PCE og dannede nedbrydningsprodukter udbredt sig i et grundvandsmagasin. Der er tale om en meget velafgrænset fane fra en enkeltstående kilde. Der er således tale om gunstige forhold for anvendelse af isotopfraktionering til dokumentation af nedbrydningen af PCE.

Forureningsudbredelsen på og nedstrøms lokaliteten er undersøgt af Hedeselskabet/Orbicon for Sønderjyllands Amt/Region Syddanmark i perioden 2002-2007. Undersøgelsesdata for PCE og nedbrydningsprodukter i grundvandsmagasinet viser nedbrydning af PCE via TCE til DCE ved reduktiv dechlorering. Yderst i fanen aftager DCE koncentrationerne, men koncentrationsniveauet af VC i fanen er yderst beskedent. På det foreliggende grundlag kunne det ikke vurderes, om DCE og evt. dannet VC nedbrydes. Om DCE (og evt. dannet VC) nedbrydes eller alene fortyndes er helt afgørende for den fremtidige udbredelse af DCE (og VC) i grundvandsmagasinet. En afklaring af nedbrydningsforholdene er således afgørende for vurdering af forureningsfanens fremtidige spredning i magasinet og dermed for risikovurderingen. Isotopfraktionering anvendes til at belyse, om DCE og VC nedbrydes i magasinet.

1.1 Formål

Projektet har til formål at:

- Vurdere anvendeligheden af isotopfraktionering til dokumentation af naturlig nedbrydning under danske forhold
- Vurdere anvendeligheden af isotopfraktionering til bestemmelse af lokal specifikke nedbrydningsrater
- Vurdere den naturlige nedbrydning i forureningsfanen på basis af isotopfraktionering

1.2 Læsevejledning

I kapitel 2 er lokaliteten og forureningsudbredelsen kort beskrevet. I kapitel 3 beskrives nedbrydning af PCE under forskellige forhold i grundvand. Herunder beskrives betydning af specifikke nedbrydere.

I kapitel 4 beskrives metoden isotopfraktionering som dokumentation for nedbrydning af organiske forureninger i grundvandsmagasiner og teorien bag metoden. Sidst i kapitlet er givet en opsamling med fokus på chlorerede ethener. Kapitlet indeholder desuden et litteratur review over berigelsesfaktorer for isotopfraktionering af chlorerede ethener samt en beskrivelse af metoder til beregning af nedbrydningsandele og –rater på basis af berigelsesfaktorer. De mellemliggende delafsnit i dette kapitel henvender sig fortrinsvis til brugere, som selv skal foretage en vurdering af isotopdata. Rapportens øvrige kapitler kan læses med udbytte uden indgående kendskab til teorien fra kapitel 4.

I kapitel 5 beskrives de i dette projekt udførte undersøgelser og den udførte databehandling. I kapitel 6 præsenteres og diskuteres resultaterne af undersøgelserne. I kapitel 7 er givet et resume af et sideløbende MSc-projekt omfattende modellering af nedbrydningen med udgangspunkt i data for isotopfraktionering fra fanen.

I kapitel 8 er foretaget en vurdering af nedbrydningen af PCE og nedbrydningsprodukterne i grundvandsmagasinet ved lokaliteten på basis af undersøgelsens resultater. Desuden er betydningen af resultaterne opnået med metoden for risikovurderingen beskrevet, og der er givet anbefalinger vedrørende kommende undersøgelser og tiltag afledt af dette projekt. I kapitel 9 er metodens anvendelighed til dokumentation af nedbrydning i grundvandsmagasiner på lokaliteten og i Danmark generelt samt anvendeligheden af isotopfraktionering for bestemmelse af nedbrydningsrater vurderet.

2 Lokaliteten

2.1 Beskrivelse af lokaliteten

Det tidligere centralrenseri "Clip Rens" har haft reserivirksomhed på lokaliteten Fladhøjvej 1 i Rødekro i Region Syddanmark (tidligere Sønderjyllands Amt) i perioden 1964-2001. Beliggenheden er vist i figur 2.1.



Figur 2.1 Oversigtskort med angivelse af placering af det tidligere centralrenseri "Clip Rens" på Fladhøjvej 1, Rødekro, fra /1/.

Selve lokaliteten er undersøgt i 2000-2002 og den nedstrøms forureningsudbredelse er undersøgt i perioden 2002-2007. Undersøgelserne har vist en massiv forurening med PCE og dets nedbrydningsprodukter ikke blot på og omkring renseriet men også i betydelig afstand nedstrøms herfor /1/.

Renseriets aktiviteter har givet anledning til kraftig forurening med PCE til betydelig dybde på lokaliteten /1/. Der var flere hotspot i kildeområdet på selve grunden. Det største var beliggende under og ved den vestlige del af bygningen, hvor rensemaskinerne stod. Koncentrationerne af PCE i grundvandet indikerede tilstedeværelse af PCE residual fri fase (DNAPL) til ca. 10 meter under vandspejlet. I en del af kildeområdet var der tillige en kulbrinteforurening (fra en fyringsolietank) nær vandspejlet. Massen af PCE og nedbrydningsprodukter i kildeområdet var vurderet til 1-10 tons. Forureningsfluxen ud af kildeområdet er anslået til ca. 50 kg/år resulterende i en levetid for kilden på 100 år eller længere /1/. I efteråret 2006 er foretaget dampoprensning i kildeområdet /2/ som forventes at have reduceret fluxen ud af området med mere end 90%.

Lokaliteten er beliggende et område med særlige drikkevandsinteresser indenfor indvindingsoplandene til Rødekro og Rise vandværker (se figur 2.1) samt med flere enkeltindvindinger.

2.2 Geologi og hydrogeologi

Lokaliteten og det af forureningsfanen berørte område ligger på hedesletten umiddelbart vest for hovedstilstandslinien fra den sidste istid (figur 2.2). Hedeslettens sedimenter består overvejende af smeltevandssand og –grus. De fleste boringer udført i forbindelse med undersøgelse af forureningsfanen ligger langs profilsnitlinien på figur 2.2. Profilsnittet er vist i figur 2.3.



Figur 2.2 Terrænkort med angivelse af lokaliteten, vandværkerne og beliggenheden af det geologiske profilsnit vist i figur 2.3, fra /1/.

I boringerne er overvejende truffet kvartære smeltevandssedimenter af sand og grus til bund af boringerne omtrent 100 m u.t. Der er truffet indlejrede lag af smeltevands- og moræneler i profilet, jf. figur 2.3. Under og umiddelbart nedstrøms lokaliteten træffes et indlejret lerlag godt 15 m under vandspejlet (ca. 20 m u.t.). Dette lag forsvinder ca. 600-700 m nedstrøms lokaliteten. Længere nedstrøms, ca. 1300 til 2300 m fra lokaliteten, træffes et andet indlejret lerlag mellem ca. 25 og 45 m under vandspejlet (ca. 30 til 50 m u.t.). De kvartære aflejringer forventes underlejret af miocæne aflejringer mere end 150 m u.t. /1/.



Grundvandet i sandmagasinet strømmer først mod syd parallelt med hovedopholdslinien, hvorefter strømningsretningen øverst i magasinet (25-30 m under vandspejlet) drejer mod øst i retning mod en dalsænkning, som strækker sig østpå /1/. Potentialebilledet er vist i figur 2.4.



Figur 2.4 Potentialebillede for øvre del (25-30 m under vandspejlet) af grundvandsmagasinet.

Igangværende undersøgelser tyder på, at strømningsretningen i større dybde (> 30 m under vandspejlet, fra/under et indlejret lerlag) divergerer herfra, og fortsat er rettet mere direkte mod syd.

2.3 Grundvandsforurening

Fra kildeområdet har en lang forureningsfane med PCE og dets nedbrydningsprodukter udbredt sig i det primære grundvandsmagasin nedstrøms lokaliteten /1/. Forureningsfanen strækker sig mindst 2,35 km mod syd og sydøst, har en bredde på 250-300 m og når knap 70 m's dybde. Det er skønnet, at indholdet af PCE og nedbrydningsprodukter i fanen er på 1000-1500 kg /1/. I de øverste 25-30 m af magasinet er det vurderet, at forureningsudbredelsen er rimeligt afgrænset umiddelbart syd for Rise Vandværk. Dybere i magasinet spredes forureningen tilsyneladende i en anden retning (mere direkte mod syd). Den dybere del af forureningen er ikke afgrænset /1/.

I perioden 2003-2007 har Hedeselskabet/Orbicon for Sønderjyllands Amt/Region Syddanmark foretaget ret detaljeret kortlægning af forureningsfanen i sandmagasinet nedstrøms lokaliteten. Udbredelsen af PCE og nedbrydningsprodukterne trichlorethylen (TCE), dichlorethylen (DCE, sum, domineret af cis-DCE) og vinylchlorid (VC) er illustreret i figur 2.5.

Forureningsfanen udbredes i grundvandet strømningsretning først mod syd, hvorefter den øvre del af fanen "knækker" ret skarpt mod øst mod den ovenfor omtalte dalsænkning (svarende til grundvandets strømningsretning i den øvre del af magasinet).

Forureningsudbredelsen er tillige illustreret på profiler i figur 2.6, som svarer til det geologiske profil (beliggenhed vist i figur 2.2 og geologi illustreret i figur 2.3).

Umiddelbart nedstrøms lokaliteten afgrænses forureningsudbredelsen nedadtil af et indlejret lerlag ca. 15 m under vandspejlet. Da lerlaget forsvinder 600-700 meter nedstrøms lokaliteten, trænger fanen dybere ned i magasinet. Et andet indlejret lerlag, som træffes ca. 1300 meter nedstrøms lokaliteten mellem ca. 25 og 45 meter under vandspejlet, deler forureningsfanen. Noget af fanen tvinges op over lerlaget og noget tvinges ned under lerlaget. I større afstand fra lokaliteten er foreløbig kun den øvre del af fanen blevet kortlagt. Igangværende undersøgelser peger på, at den nedre del af fanen bevæger sig i en divergerende retning /1/.

Under anaerobe forhold kan PCE nedbrydes ved reduktiv dechlorering. Dataene for PCE og nedbrydningsprodukter i grundvandsmagasinet viser nedbrydning af PCE via TCE til DCE ved reduktiv dechlorering. Det sker dels i et område med reducerede forhold som følge af nedbrydning af den tidligere omtalte kulbrinteforurening, og dels i større dybde i magasinet, hvor forholdene naturligt er mere reducerede (mangan-jernreducerende). Koncentrationsniveauet af VC er yderst beskedent. Ude omkring det indlejrede lerlag (fra ca. 1400 m nedstrøms lokaliteten) aftager DCE koncentrationerne. På det foreliggende grundlag kunne det ikke vurderes, om DCE nedbrydes /1/. Isotopfraktionering kan muligvis anvendes til at belyse dette.



Figur 2.5

Udbredelse af PCE og nedbrydningsprodukterne TCE, DCE og VC i grundvandsmagasinet /1/. Hvor der er flere filtre i en boring er maksimal koncentrationen anvendt. Bemærk at koncentrationsniveauerne er forskellige for de 4 stoffer, specielt er niveauet af VC væsentligt lavere end for de andre stoffer.



Figur 2.6

Udbredelse af PCE og nedbrydningsprodukterne TCE, DCE og VC i grundvandsmagasinet /1/, tværsnit svarende til geologisk profil i figur 2.3. Hvor der er flere boringer i samme afstand fra lokaliteten er maksimal koncentration anvendt. Kildeområdet ligger ved venstre y-akse. Bemærk at koncentrationsniveauerne er forskellige for de 4 stoffer, specielt er koncentrationsniveauet for VC ca. 25-100 gange lavere end for de øvrige stoffer. Overhøjning: 10 m/m.

3 Nedbrydning af PCE

3.1 Reduktiv dechlorering

PCE og andre chlorerede ethener kan under anaerobe forhold nedbrydes biologisk ved reduktiv dechlorering, hvorved C-Cl bindingerne mellem kulstof (C) og chlor (Cl) brydes, hvilket fører til trinvis fjernelse af chlor ved substitution med brint (H), jf. figur 3.1.



Figur 3.1 Nedbrydning af PCE ved reduktiv dechlorering /4/.

De chlorerede ethener udgør ved reduktiv dechlorering elektronacceptorer, og processen beskrives som halorespiration /3/. Ved anaerob dechlorering af TCE dannes overvejende cis-DCE (99%). Ethen kan reduceres videre til ethan og evt. methan.

Nedbrydningen af PCE og TCE til DCE kan udføres af flere typer af halorespirerende bakterier. Nedbrydningen af DCE og VC til ethen kan derimod alene udføres af bakterier af typen **Dehalococcoides** sp. (Dhc). Omdannelsen af VC ved reduktiv dechlorering sker endvidere kun, hvis bakterierne indeholder vinylchloridreduktase genet (**vcr**A) /4, 69/.

Danske undersøgelser tyder på, at tilstedeværelse af Dhc er betinget af, at forholdene er jernreducerende, sulfatreducerende eller methanogene /4, 69/. I treatabilityforsøg (stimulerede nedbrydningsforsøg) med chlorerede ethener ses efter tilsætning af en elektrondonor typisk nitratreduktion, fulgt af jernreduktion og dernæst sulfatreduktion, hvor opløst jern fældes som jernsulfider. Når sulfat er opbrugt ses atter jernreduktion og endelig methanproduktion. Ved en gennemgang af en række treatabilityforsøg for chlorerede ethener udført ved DTU /70/ blev det konkluderet at nedbrydning af DCE og VC til ethen kan ske under de jernreducerende forhold, men først efter sulfat er reduceret, såvel som under methanogene forhold.

Reduktiv dechlorering er ofte observeret at stoppe ved DCE eller VC, som derved ophobes i grundvandet. Dette skyldes fravær af de specifikke nedbrydere eller redoxforhold, som ikke er tilstrækkeligt reducerede /3/. Stærkt anaerobe (sulfatreducerende til methanogene) forhold anses for optimalt for nedbrydning af DCE og VC ved reduktiv dechlorering /3/. Ved en undersøgelse af Dhc og *vcr*A i danske akviferer forurenet med chlorerede ethener /69/, blev alene observeret signifikant dechlorering af cis-DCE og VC til ethen og ethan i boringer med methanogene forhold og indhold af *vcr*A.

3.2 Aerob og anaerob oxidation

DCE og VC kan også nedbrydes biologisk ved direkte aerob og anaerob oxidation (til CO_2), hvor elektronacceptorerne udgøres af ilt (aerobe forhold) eller nitrat (anaerobe forhold). Ved direkte oxidation er det C=C dobbeltbindingen som brydes. Fra enkelte laboratorieundersøgelser er endvidere rapporteret om nedbrydning (mineralisering) af DCE ved direkte oxidation under manganreducerende forhold og for VC under jernreducerende og sulfatreducerende forhold /5, 6, 7/. Hastighed og grad af nedbrydning ved oxidation aftog med stigende reducerede forhold. I undersøgelsen, hvor VC blev dokumenteret nedbrudt ved direkte anaerob oxidation under jernreducerende forhold, skete nedbrydningen af DCE til VC ved reduktiv dechlorering. Den reduktive dechlorering af DCE var langsom og udgjorde det begrænsende trin i nedbrydningen af chlorerede ethener /6,7/. Ved nedbrydning ved anaerob oxidation dannes (under methanogene forhold) methan såvel som CO_2 /71-72/. Der er ikke publiceret feltundersøgelser, hvor denne nedbrydningsvej er belyst.

Ophobet DCE eller VC fra reduktiv dechlorering af PCE og/eller TCE kan således nedbrydes ved direkte oxidation af DCE eller VC, eller ved reduktiv dechlorering af DCE til VC efterfulgt af hurtig oxidation af VC /6, 7/.

3.3 Kemisk reduktion

Kemisk reduktion af PCE og TCE ved oxidation af jern(0), f.eks. i reaktive vægge, er velkendt. Kemisk reduktion af PCE, TCE, cis-DCE og VC kan imidlertid også ske i forbindelse med oxidation af naturligt forekommende jernmineraler som pyrit, magnetit og grøn rust /63-66/. Det primære ned-brydningsprodukt ved kemisk reduktion med pyrit og grøn rust var acetylen for PCE, TCE og DCE, hvilket indikerer, at nedbrydningen overvejende sker ved reduktiv elimination, hvor 2 chlor fjernes og en trippelbinding dannes /63-66/. De formodede mellemprodukter dichlor- og chloracetylene er ikke observeret. I de fleste tilfælde blev også dannet mindre mængder TCE, DCE eller VC afhængig af udgangsstof, og ved kemisk reduktion af VC blev overvejende dannet ethen. Det er forskelligt i de forskellige studier, hvilken DCE (cis-, trans- eller 1,1-) der er dannet. Nogen kemisk nedbrydning kan således også ske ved reduktiv dechlorering.

4 Isotopfraktionering

4.1 Isotopfraktionering for kulstof

Kulstof i organiske stoffer består af 2 stabile isotoper ¹²C og ¹³C, hvoraf ¹³C kun udgør en lille andel. Isotopfraktionerne kan bestemmes for specifikke stoffer, heriblandt chlorerede ethener.

Ved naturlig nedbrydning af organiske stoffer er det ofte sådan, at ¹²C-¹²C bindinger brydes hurtigere end ¹²C-¹³C bindinger /8, 9, 10/. Dette er bl.a. tilfældet ved nedbrydning af chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering, jf. afsnit 4.1.1 og ved nedbrydning af en række andre organiske stoffer, jf. afsnit 4.1.2. Derved øges fraktionen af ¹³C i det stof, der nedbrydes. Tilsvarende brydes Cl-¹²C bindinger (mellem chlorsubstituent og kulstof) hurtigere end Cl-¹³C bindinger i chlorerede stoffer, med samme resultat. Fraktionen af ¹³C i nedbrydningsproduktet er initielt lavt og stiger derefter til den fraktion, som ¹³C udgjorde i moderproduktet oprindeligt, svarende til når hele moderproduktet er omsat.

Ændringer i isotopforholdene (‰) kan kvantificeres ved beregning af isotopfraktionen som δ^{13} C notation relativ til en standard:

$$\delta^{13}C = (R/R_{st} - 1) \cdot 1000 \tag{4-1}$$

hvor $R = {}^{13}C/{}^{12}C$.

Ændringerne i isotopsammensætning er i størrelsesorden ‰, hvorfor de per definition er ganget med faktor 1000.

Den standard, der anvendes for kulstof isotopsammensætning Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB, bestående af fossiler), er repræsentativ for isotopsammensætningen i jordens kulstof og består af 1,11% ¹³C (den tunge isotop) og 98,89% ¹²C (den lette isotop) /10/. Densitetsforholdet mellem den tunge og den lette kulstofisotop er 1,08.

Stigning i fraktionen af ¹³C langs en strømlinie er dokumentation for nedbrydning af stoffet /8, 9, 10/.

Om og i hvor høj grad der sker isotopfraktionering afhænger af stoffets molekylstruktur og af nedbrydningsprocessen. En række kendte stoffer og nedbrydningsprocesser gennemgås i de følgende afsnit.

Andre processer end nedbrydning kan også føre til isotopfraktionering. Diffusionen af den lette isotop ¹²C er hurtigere end af den tunge isotop ¹³C /11, 12/. Det bevirker en berigelse i ¹²C ved diffusiv spredning, hvilket specielt har betydning ved fordampning og spredning i umættet zone eller i lavpermeable aflejringer. Betydningen af isotopfraktionering ved diffusion er forsvindende for stoftransport i grundvandsmagasiner, hvor advektiv transport er dominerende. Opløsning og sorption giver <u>ikke</u> anledning til væsentlig isotopfraktionering /12/.

4.1.1 Chlorerede ethener

Ved nedbrydning af chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering (naturlig eller stimuleret) er observeret betydelig isotopfraktionering for kulstof i adskillige internationale laboratorie- og feltstudier /10, 12-20/. Isotopfraktionering har derigennem vist sig at være et stærkt værktøj til dokumentation af naturlig og stimuleret nedbrydning af chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering /12/.

Den initielle isotopfraktion for PCE og andre chlorerede ethener (som moderprodukt) $\delta^{13}C_0$ varierer afhængig af produktionsbetingelserne /9/. Stoffer fra forskellig kilde kan således meget vel have forskellig fraktionering fra start, hvorfor analyse af isotopfraktion for specifikke stoffer også anvendes til at skelne mellem kilderne til stoffet /8, 9/. For PCE og andre chlorerede ethener er $\delta^{13}C_0$ en negativ værdi. Rapporterede $\delta^{13}C_0$ for PCE ligger i intervallet -23,19 ‰ til -37,2 ‰ og for TCE i intervallet -27,8 ‰ til -31,9 ‰ /8/.

Når PCE nedbrydes til TCE stiger $\delta^{13}C_{_{PCE}}$ (værdien bliver mindre negativ). Fraktionen af 13 C i nedbrydningsproduktet TCE $\delta^{13}C_{_{TCE}}$ er initialt lav og stiger derefter til den fraktion, som 13 C udgjorde i moderproduktet PCE oprindeligt $\delta^{13}C_{_{0}}$. Når TCE nedbrydes videre til DCE, stiger fraktionen af 13 C i TCE $\delta^{13}C_{_{TCE}}$ yderligere. Det samme gør sig gældende for den videre nedbrydning af DCE til VC og VC til ethen.

Forløbet af isotopfraktioneringen ved sekventiel nedbrydning af et moderprodukt (her trans-DCE) via et mellemprodukt (her VC) til et slutprodukt (her ethen) illustreres tydeligt ved et nedbrydningsforsøg i figur 4.1.



Figur 4.1

Eksempel på udviklingen i isotopfraktioner for sekventiel nedbrydning af trans-DCE (rund, sort) via VC (trekant) til ethen (firkant) i nedbrydningsforsøg fra Hunkeler et al. /14/. Nedbrydningraten for VC var lidt lavere end for DCE.

Forløbet observeret for nedbrydning af PCE ved reduktiv dechlorering via TCE, DCE og VC til ethen i et nedbrydningsforsøg udført af Hunkeler et al. /15/ er vist i figur 4.2. Hurtig videre nedbrydning af TCE fører til omtrent sammenfaldende kurver for isotopfraktionering for PCE og TCE.

For sekventiel nedbrydning, som reduktiv dechlorering af PCE, kan for et lukket system (eksempelvis flaskeforsøg) foretages en isotopbalance ved at addere isotopfraktionerne gange molandelene for hvert stof. Hvis isotopfraktioneringen er målt for hele rækken af moderstof og nedbrydningsprodukter bør isotopbalancen være konstant og svare til startværdien for PCE. En sådan isotopbalance er illustreret i figur 4.2 nederste graf med beskrivelsen total. Den lille positive afvigelse fra startværdien for PCE skyldes formodentlig, at der foruden cis-DCE dannes lidt trans-DCE, som der ikke foretaget bestemmelse af isotopfraktionering for. Trans-DCE nedbrydes ligesom cis-DCE videre til VC og ethen /15/. At isotopbalancen stemmer til slut viser, at ethen ikke nedbrydes videre /15/.



Figur 4.2

Eksempel på udviklingen i isotopfraktioner for PCE og nedbrydningsprodukterne TCE, DCE, VC og ethen i et nedbrydningsforsøg fra Hunkeler et al. /15/. Stigningen i totalkoncentration i vand- og gasfase skyldes lavere sorption af nedbrydningsprodukterne end af PCE.

I figur 4.3 er vist et eksempel på data fra en feltlokalitet i Ontario, Canada, hvor PCE nedbrydes ved reduktiv dechlorering til ethen /15/.

De prøvetagede boringer repræsenterer ikke en flowlinie, og koncentrationsniveauet for boringerne varierer. Data er sorteret efter stigende dechloreringsgrad, dvs. aftagende mol-andel af PCE og stigende mol-andel af ethen. Der ses generelt en tendens til stigende isotopfraktionering for stofferne med stigende dechloreringsgrad. Det illustrer, at isotopfraktionering kan være et stærkt værktøj til at dokumentere nedbrydning af de chlorerede ethener i felten, også når boringer/filtre ikke repræsenterer en flowlinie.

Ved direkte aerob oxidation af VC og ved co-metabolsk aerob oxidation af TCE, DCE og VC er også dokumenteret isotopfraktionering men i langt mindre grad /9, 19-25/, se afsnit 4.3. Der findes ingen publicerede resultater vedrørende isotopfraktionering af kulstof ved direkte anaerob oxidation.

Ved både kemisk reduktion af chlorerede ethener med vitamin B12 eller 0valent jern og ved kemisk oxidation af chlorerede ethener med permanganat er dokumenteret betydelig isotopfraktionering /26-30/. Ved kemisk reduktion af chlorerede ethener ved oxidation af jernmineraler, f.eks. pyrit, forventes ligeledes betydelig isotopfraktionering.



Figur 4.3

Eksempel på isotopfraktionering for PCE og nedbrydningsprodukterne i boringer på en feltlokalitet i Ontario, Canada, sorteret efter stigende dechloreringsgrad, fra Hunkeler et al. /15/. Boringerne ligger ikke på en flowlinie og koncentrationsniveauet varierer.

4.1.2 Andre organiske stoffer

Kulstof-isotopfraktionering ved nedbrydning er dokumenteret for flere andre organiske stoffer i laboratorium- og/eller feltundersøgelser. Det drejer sig bl.a. om chlorerede ethaner og chlorerede aromater /31-37/, aromatiske kulbrinter (BTEX) /11, 38-50/, nogle alifatiske kulbrinter /11/ og tilsætningsstoffet MTBE i benzin /51-52/.

Isotopfraktionering af chlorerede ethener og ethaner samt BTEX og MTBE udføres der i dag rutinemæssigt analyser for på en række forskningsinstitutioner.

Ændringen i kulstof-isotopfraktioner er forskellig for forskellige organiske stoffer. Dog er det typisk således, at ændringen i isotopfraktionering er mindre for stoffer med flere C-C bindinger /8, 9/. Ændringen i fraktionering er således mindre for f.eks. BTEX end for chlorerede ethener, se afsnit 4.3.

4.2 Andre stabile isotoper

Andre stabile isotoper, som der kan bestemmes isotopfraktioner for, omfatter deuterium/brint (${}^{2}H/{}^{1}H$), nitrogen (${}^{15}N/{}^{14}N$), oxygen (${}^{18}O/{}^{16}O$), svovl (${}^{34}S/{}^{32}S$) og chlor (${}^{37}Cl/{}^{85}Cl$) /9/. Analyser for stofspecifikke isotopfraktioner er udført for nogle af disse isotoper (overvejende H) /9, 33, 41-42, 44, 52-55/, men stofspecifikke analyser udføres endnu ikke rutinemæssigt.

Nedbrydning af chlorerede ethener omfatter enten, at bindingen mellem chlorsubstituenten og et kulstofatom brydes (reduktiv dechlorering) eller ved, at bindingen mellem de to kulstofatomer brydes (anaerob oxidation). Chlorisotopfraktionering forventes at være mindre følsomt end kulstof-isotopfraktionering overfor nedbrydning, hvor bindingen mellem de to kulstof brydes, da det ikke direkte berører chlorsubstituenten. For chlor-isotopfraktionering forventes der således at være større kontrast mellem nedbrydning, hvor bindingen til chlorsubstituenten brydes, og nedbrydning, hvor bindingen mellem kulstofatomerne brydes, end ved kulstof-isotopfraktionering, se også afsnit 4.3. Stofspecifik chlor-isotopfraktionering for chlorerede ethener giver derfor nye muligheder for vurdering af nedbrydningsvejen for chlorerede stoffer.

Ændringer i chlor-isotopsammensætningen (‰) kan kvantificeres ved beregning af isotopfraktionen som δ^{37} Cl notation relativ til en standard:

$$\delta^{37}Cl = (R/R_{st} - 1) \cdot 1000 \tag{4-2}$$

hvor $R = {}^{37}Cl/{}^{35}Cl$.

Som standard for $^{37}\text{Cl}:^{35}\text{Cl}$ isotopsammensætning anvendes SMOC (standard mean oceanografic chloride, 24,47% $^{37}\text{Cl}:75,53\%$ $^{35}\text{Cl})$ /59, 10/. Densitets-forholdet mellem den tunge og den lette isotop er 1,06 /10/. $\delta^{37}\text{Cl}_0$ for PCE ligger i intervallet -2,52 til +1,2 afhængig af produktionsmetode/-forhold /59/.

4.3 Berigelsesfaktorer

Isotopfraktioneringens omfang/størrelse er forskellig for forskellige stoffer, nedbrydningsveje, mv. og afhænger af /13/:

- typen af binding som brydes (f.eks. C-H, C-C eller C-Cl) ved nedbrydningen, og mekanismen ved hvilken bindingen brydes,
- eventuelle langsomme trin (f.eks. binding til et enzym, eller interaktion med overflade) forud for det reaktive trin (hvor bindingen brydes) som maskerer den reelle isotopeffekt,
- fortynding af isotopeffekten ved tilstedeværelse af tunge isotoper i ikke reagerende positioner (f.eks. ved nedbrydning af binding fra C i molekyle med flere C, eksempelvis benzen).

Isotopfraktioneringens omfang/størrelse, som også benævnes berigelsen, ved nedbrydning af chlorerede ethener og andre organiske stoffer er nærmere beskrevet i de følgende underafsnit.

Ved nedbrydningsforsøg i laboratoriet kan den berigelse i ¹³C som nedbrydningen af et stof giver anledning til bestemmes. Nedbrydningshastigheden for molekyler med ¹³C (k_{13}) er som nævnt lavere end nedbrydningshastigheden for molekyler med ¹²C (k_{12}). Isotopfraktioneringen gives ofte som en fraktioneringsfaktor /9, 10/:

$$\alpha = \frac{k_{13}}{k_{12}} \tag{4-3}$$

Berigelsesfaktoren for ¹³C er en funktion af fraktioneringsfaktoren /9, 10/:

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000 \tag{4-4}$$

Isotopfraktioneringen ved en given nedbrydning af stoffet beskrives ved Rayleigh's ligning (simplificeret, i ‰-notation) /9, 10/:

$$\delta^{13}C = \delta^{13}C_0 + \varepsilon \cdot \ln(C/C_0) \tag{4-5}$$

Denne simplificerede form af Rayleigh's ligning er baseret på den forudsætning, at andelen af den tunge isotop er lille /10/.

Kendes berigelsesfaktoren for stoffet ved nedbrydning under de givne forhold, kan den andel af stoffet, som er nedbrudt ved en given ændring af isotopfraktionen ($\delta^{13}C - \delta^{13}C_0$), estimeres. Den eksakte berigelsesfaktor er formentlig lokalitetsspecifik.

På tilsvarende vis kan berigelsesfaktorer bestemmes eksperimentelt for andre stabile isotoper og danne grundlag for estimering af den andel af stoffet, som er nedbrudt ved en given ændring af isotopfraktionen.

4.3.1 Chlorerede ethener

Ved anaerob nedbrydning af chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering brydes C-Cl bindinger, hvilket fører til sekventiel fjernelse af Cl. Isotopfraktioneringen af kulstof for chlorerede ethener er betydelig. Den er størst for VC (1 C-Cl), fulgt af cis-DCE og trans-DCE (2 C-Cl), derefter fulgt af 1,1-DCE (2 C-Cl fra samme C) og TCE (3 C-Cl) og endelig lavest for PCE (4 C-Cl) /13, 14, 16-17/. Berigelsen i ¹³C ved at en C-Cl binding brydes i molekylet afhænger således af antallet og placeringen af andre Cl-substituenter, effekten bliver mindre (fortyndes) for stigende antal C-Cl bindinger fra samme eller andet kulstof i molekylet.

Direkte aerob oxidation og co-metabolsk aerob oxidation af chlorerede ethener sker generelt ved epoxidering af C=C dobbeltbindingen /13/. Denne reaktion involverer bindingsdannelse såvel som svækkelse af C=C dobbeltbindingen, isotopfraktioneringen ved aerob oxidation af chlorerede ethener er derfor lille /13, 19-24/.C-Cl bindingerne berøres ikke.

Kemisk reduktion med Fe(0) kan ske ved 2 forskellige reaktionstyper, hvor den ene involverer begge kulstof, mens den anden kun involverer det ene kulstof. Der er observeret stor spredning på berigelsen i ¹³C ved kemisk reduktion, hvilket muligvis kan tilskrives, at begge reaktionstyper forløber /13, 27-28/.

Ved kemisk oxidation med permanganat involverer det første tidsbegrænsende trin i nedbrydningen dannelsen af en cyklisk ether /13/. Selvom nedbrydningen resulterer i at C=C dobbeltbindingen brydes ved både biologisk og kemisk oxidation, er berigelsen ved kemisk oxidation betydeligt større /13, 29-30/. Det tilskrives de forskellige overgangsformer (epoxid hhv. ether) /13/.

Nedbrydningen ved direkte anaerob oxidation formodes at ske ved samme reaktion som aerob oxidation og dermed at give anledning til begrænset isotopfraktionering. Berigelsen forventes sammenlignelig med berigelsen ved aerob oxidation.

Berigelsesfaktorer for kulstof bestemt for chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering og ved direkte og co-metabolsk aerob og anaerob oxidation samt ved kemisk reduktion med jern(0) og kemisk oxidation med permanganat er sammenfattet i tabel 4.1. Sammenfatningen er foretaget af Hunkeler et al. /13/ på baggrund af adskillige publicerede forsøg /14, 16-17, 19-24, 27-30/. I tabellen er tilføjet en række med berigelsesfaktorer for reduktiv dechlorering fra en ny publikation af Lee et al. /75/ baseret på forsøg med rene kulturer såvel som dehalococcoides berigede blandingskulturer. Derved udvides intervallerne lidt. Det kan bemærkes, at enkeltkulturer, som kun nedbryder TCE men ikke DCE og VC, gav de højeste og laveste berigelsesfaktorer for TCE. Endelig er berigelsesfaktorer for abiotisk reduktion af TCE fra /75/ også angivet i tabellen.

Ved anaerob nedbrydning af chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering viser foreløbige resultater fra University of Neuchatel betydelig isotopfraktionering af chlor. Berigelsen i ³⁷Cl forventes at afhænge af antallet af chlorsubstituenter ligesom for ¹³C med aftagende isotopfraktionering med stigende antal chlor. Der foreligger endnu ingen data for berigelse i ³⁷Cl ved anaerob oxidation, men foreløbige resultater fra University of Neuchatel viser ingen berigelse i ³⁷Cl ved aerob oxidation af VC. Det er i overenstemmelse med forventningerne, idet første trin i nedbrydning ved oxidation af chlorerede ethener ikke involverer bindinger til chlorsubstituenter men alene C=C bindingen.

Tabel 4.1

Interval for berigelsesfaktorer for kulstof-isotopfraktionering ved biologisk nedbrydning af chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering og aerob oxidation (direkte og co-metabolsk) samt ved kemisk oxidation med permanganat og kemisk reduktion med jern(0) sammenfattet i /12/ baseret på resultater fra /14, 16-17, 19-24, 27-30/. Resultater for reduktiv dechlorering fra en nyere publikation /75/ omfattende enkeltkulturer såvel som berigede dehalococcoides blandingskulturer er givet i separat række. Ligeledes er resultater for abiotisk reduktion fra /75/ givet.

E (‰)	PCE	TCE	cis-DCE	trans-DCE	1,1- DCE	VC
Reduktiv dech- lorering, anae- robt	-0,4 til -5,3	-4,6 til -14,2	-15,1 til -21,3	-30,3	-7,3	-24,1 til -31,1
Reduktiv dech- lorering anae- robt /75/		-3,3 til -16,4	-14,1 til -29,7	-21,4 til - 30,3	-5,8 til -23,9	-21,5 til -31,1
Direkte aerob oxidation		-18				-4,5 til -8,2
Co-metabolsk aerob oxidation		-1,1	Ingen	-3,5 til -6,7		-3,2 til -4,8
MnO₄ oxidati- on	-17	-21,4 til -26	-21,1			
Jern(0) reduk- tion	-7,5 til -25,3	-8,6 til -13,5	-9,4 til -16,6			-8,7 til -18
Abiotisk reduk- tion		-16,6 til - 17,2				

4.3.2 Andre organiske stoffer

Anaerob nedbrydning af chlorerede ethaner og chlorerede aromater kan ligesom for chlorerede ethener ske ved reduktiv dechlorering. Nedbrydningen af TCA ved reduktiv dechlorering er beskrevet i /67/. Nedbrydningen giver ligeledes anledning til betydelig isotopfraktionering for kulstof (formodentlig også for chlor) og afhænger af antallet af chlorsubstituenter (i alt fald for ethanerne). Nedbrydningen af chlorerede aromater ved reduktiv dechlorering resulterer i mindre berigelse i ¹³C end nedbrydning af chlorerede ethener som følge af det større antal kulstofatomer i molekylerne (fortyndingseffekten fra ikke reage-rende kulstofatomer) /13, 36/. Aerob oxidation af chlorerede aromater gav ikke anledning til målelig isotopfraktionering, hvilket tilskrives lille isotopfraktionering ved oxidation af C=C bindinger kombineret med fortyndingseffekten af de mange kulstofatomer /13, 36/.

Berigelsesfaktorerne for reduktiv dechlorering af 1,1,1-TCA, 1,1-DCA og CA forventes at være sammenlignelige med berigelsesfaktorer for TCE, DCE og VC ved reduktiv dechlorering, men datagrundlaget er endnu ikke så omfattende.

1,2-DCA kan under reducerende (anaerobe) forhold nedbrydes ved dichloroelimination til ethen. Det giver anledning til meget stor ¹³C berigelse, hvilket forklares ved, at begge kulstofatomer i molekylet er involveret i reaktionen, og der således ikke sker nogen fortynding af isotopeffekten /13, 34/. Oxidation af 1,2-DCA kan ske ad 2 reaktionsveje, en hvor C-H binding brydes og en via hydrolytisk dechlorering, som involverer nucleofil substitution /13, 31, 33, 37/. Isotopfraktioneringen associeret til nucleofil substitution, hvor C-Cl binding brydes i første trin, er ikke overraskende væsentlig større end for den anden reaktionsvej /13/.

Aromatiske og alifatiske kulbrinter kan nedbrydes ved oxidation (aerob og anaerob), hvor en C-H binding på det yderste kulstofled i kæden brydes (og ilt indsættes), eller en C-C binding i en cycloalkan brydes, eller for aromaterne ved at en C=C dobbeltbinding oxideres til en C-C enkeltbinding i første trin /13/. Nedbrydningen fører i alle tilfælde til isotopfraktionering for kulstof. Ved oxidation af C-H binding observeres også isotopfraktionering af brint (deuterium berigelse). Berigelsen er størst for de mindste molekyler og aftager med antal af kulstof som følge af fortynding af isotopeffekten /13/.

Berigelsesfaktorer for kulstof- og brint-isotopfraktionering for BTEX og MTBE ved nedbrydning under forskellige redoxforhold er samlet af Reitzel /8/. For BTEX ligger de alle i intervallet 0 til -3,6‰. Den begrænsede isotop-fraktionering af BTEX sammenholdt med chlorerede ethener skyldes det stør-re antal kulstofatomer (fortyndingseffekt). Berigelsen ved aerob nedbrydning af MTBE er også forholdsvis lille, hvorimod den ved anaerob nedbrydning er noget større.

4.4 Vurdering af grad af nedbrydning og nedbrydningsrater for chlorerede ethener

Ved anvendelse af intervallet for publicerede berigelsesfaktorer for nedbrydning af chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering og brug af ligning 4.5 kan et interval for den andel af stoffet, som er nedbrudt ved en given ændring i isotopfraktion beregnes. I tabel er 4.2 er de på basis af intervaller for publicerede berigelsesfaktorer for nedbrydning ved reduktiv dechlorering (fra tabel 4.1) beregnede ændring i isotopfraktion (δ^{13} C - δ^{13} C₀) ved 50% (C/C₀ = 0,5), 90% (C/C₀ = 0,1) hhv. 99% (C/C₀ = 0,01) omsætning af de chlorerede ethener givet.

Tabel 4.2

Interval for berigelsesfaktorer for nedbrydning af chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering (fra tabel 4.1 række 1) samt det dertil svarende interval for ændring i δ^{13} C ved 50%, 90% og 99% nedbrydning af de chlorerede ethener. Ved beregningerne er anvendt δ^{13} C₀ = -25‰ for PCE.

	3	δ¹³C - δ¹³C₀	δ¹³C - δ¹³C₀	δ¹³C - δ¹³C₀
		50% nedbrudt	90% nedbrudt	99% nedbrudt
	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)
PCE	-0,4 til -5,3	+0,3 til +3,7	+0,9 til +12	+1,8 til +24
TCE	-4,6 til -14,2	+3,2 til +9,8	+11 til +33	+21 til +65
Cis-DCE	-15 til -21	+10 til +15	+35 til +48	+69 til +97
VC	-24,1 til -31,1	+17 til +22	+55 til +72	+111 til +143

Rayleigh ligningen, som de estimerede "andele af stoffet, som er nedbrudt" (tabel 4.2) er baseret på, beskriver sammenhængen mellem koncentration og isotopsammensætning under nedbrydningen af et enkelt stof i et lukket system. For sekventiel nedbrydning af f.eks. chlorerede ethener beskriver modellen alene nedbrydningen af moderstoffet og ikke nedbrydningsprodukterne, idet disse er påvirket af både dannelse og nedbrydning /56/.

I systemer med sekventiel nedbrydning kan følgende approximation fra /15/ anvendes til estimation af berigelsesfaktoren (ϵ) for et nedbrydningsprodukt:

$$\varepsilon_{produkt \, / \, substrat} = \delta^{13} C_{produkt} - \delta^{13} C_{substrat} \tag{4-6}$$

hvor $\delta^{^{13}}C_{_{produkt}}$ er isotopfraktionen for et nedbrydningsprodukt (f.eks. DCE), når det først optræder, og $\delta^{^{13}}C_{_{substrat}}$ er den dertil svarende isotopfraktion for det foregående stof (TCE).

Berigelsesfaktorer (ϵ) for nedbrydningsprodukterne bestemt ved denne sammenhæng og ved mere sofistikeret modellering af data fra nedbrydningsforsøg med sekventiel nedbrydning af PCE eller TCE til ethen ligger for TCE og DCE indenfor intervallet for berigelsesfaktorer bestemt ved forsøg med disse stoffer som moderstof /57/. Berigelsesfaktorer for VC bestemt ved approximationen eller modellering var derimod ca. 10‰ mere negativ end den mest negative berigelsesfaktor bestemt ved nedbrydningsforsøg med VC som moderstof /57/. Det kan indikere, at der er forskel på berigelsen i ¹³C afhængig af, om VC er nedbrydningsprodukt eller moderstof (f.eks. som følge af at forskellige dechlorerende enzymer udtrykkes). Men det er også muligt, at intervallet for berigelsesfaktorer for VC blot er større end intervallet for hidtil målte berigelsesfaktorer fra forsøg med VC som moderstof /57/.

Isotopfraktioneringen ved nedbrydning er, som omtalt, afhængig af reaktionstypen. En given reaktionstype (f.eks. epoxidering af en C=C dobbeltbinding) giver anledning til en given kinetisk isotop effekt (KIE), defineret som forholdet mellem 1. ordens reaktionshastighederne for den tunge og den lette isotop /58/. For mange reaktionstyper er KIE værdier tilgængelige fra kemi- og biologi-litteraturen. I /58/ sammenholdes eksperimentelt bestemte berigelseskonstanter med KIE for reaktionen og det diskuteres, hvorledes berigelseskonstanter for stoffer eller reaktioner, hvor berigelseskonstanter ikke er bestemt eksperimentelt, kan estimeres på basis af kendskab til KIE værdier.

Ved anvendelse af publicerede berigelsesfaktorer for PCE og nedbrydningsprodukterne og den målte isotopfraktionering samt kendskab til strømningshastighed og retardation af stofferne i grundvandsmagasinet kan intervaller for nedbrydningsrater for stofferne i grundvandsmagasinet estimeres. Ofte estimeres nedbrydningsraterne ved kalibrering af en stoftransportmodel.

Idet nedbrydningen for¹²C sker hurtigere end for ¹³C kan de respektive første ordens nedbrydningsrater, k_{12} og k_{13} , også udledes af isotopdataene under anvendelse af Raleighs ligning. Følgende sammenhæng er udledt af Morrill et al. /68/ for k_{12} :

$$\left(\frac{\delta^{13}C}{1000} + 1\right) = \left(\frac{\delta^{13}C_0}{1000} + 1\right) \cdot \exp(k_{12} \cdot (1 - \alpha) \cdot t)$$
(4-7)

hvor $\alpha = \epsilon/1000 + 1$

I /68/ anvendes ligningen til beskrivelse af nedbrydningen målt over tid i boringer i et kildeområde efter stimulering/bioaugmentering og t er tiden fra tilsætning af donor/biomasse. Hvis tiden for stoffets strømning fra kilden (eller det punkt, hvor nedbrydningen starter) til et moniteringspunkt på strømlinien er kendt, kan nedbrydningsraten i en forureningsfane, såfremt den er ensartet, estimeres. Tilsvarende kan k₁₃ udledes, men da ¹²C dominerer, er det k₁₂ som er interessant. Van Breukelen /76/ har vist at Rayleighs ligning også gælder for et flowsystem, hvor koncentrationen påvirkes af fortynding såvel som nedbrydning.

En model baseret på Rayleigh's ligning beskriver, som nævnt, sammenhængen mellem koncentration og isotopsammensætning under nedbrydningen af et enkelt stof i et lukket system. For sekventiel nedbrydning af f.eks. chlorerede ethener beskriver modellen alene nedbrydningen af moderstoffet og ikke nedbrydningsprodukterne, idet disse er påvirket af både dannelse og nedbrydning /56/. Modellen tager heller ikke højde for transportprocesser som tilbageholdelse ved sorption /56/.

For en egentlig bestemmelse af nedbrydningsrater ved sekventiel nedbrydning af stoffer i et flowsystem, må mere komplekse modeller anvendes. Nedbrydningsraterne kan anvendes i JAGG eller i en stoftransportmodel til risikovurdering.

4.5 Opsamling

Isotopfraktionering er i dette projekt anvendt til dokumentation af naturlig nedbrydning af PCE og dets nedbrydningsprodukter i en forureningsfane i et grundvandsmagasin. I denne opsamling fokuseres derfor på isotopfraktionering af chlorerede ethener ved nedbrydning i et grundvandsmagasin.

Kulstof i organiske stoffer består af 2 stabile isotoper ¹²C og ¹³C. Ved nedbrydning af chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering sker en betydelig stigning i fraktionen af ¹³C i det stof der nedbrydes. Fraktionen af ¹³C i nedbrydningsproduktet er initielt lav og stiger derefter til den fraktion, som ¹³C udgjorde i moderproduktet oprindeligt. Stigning i fraktionen af ¹³C er dokumentation for nedbrydning af moderstoffet, mens der for nedbrydningsprodukterne kræves en stigning udover den oprindelige fraktion af ¹³C i moderstoffet. Sker stigningen langs en strømlinie i et grundvandsmagasin, er det dokumentation for nedbrydning i fanen i magasinet. Ved nedbrydning af chlorerede ethener ved oxidation, herunder anaerob oxidation af DCE og VC, sker formodentlig også en stigning i fraktionen af ¹³C, men den forventes at være mindre end ved reduktiv dechlorering.

Den initielle fraktion af ¹³C i chlorerede ethener varierer afhængig af produktionsbetingelserne for opløsningsmidlerne. Det er derfor nødvendigt at bestemme isotopfraktioneringen ved forureningskilden såvel som længere ude i fanen. Ved flere kilder til forureningen, kan det vanskeliggøre dokumentation af nedbrydning.

Chloratomer i chlorerede ethener består også af to stabile isotoper ³⁵Cl og ³⁷Cl. Ved nedbrydning ved reduktiv dechlorering forventes en betydelig stigning i ³⁷Cl, mens nedbrydning ved mikrobiel oxidation ikke forventes at resultere i chlor isotopfraktionering. Bestemmelse af isotopfraktionering for både chlor og kulstof kan således potentielt anvendes til vurdering af nedbrydningsprocessen.

Berigelsesfaktorer for ¹³C (eller ³⁷Cl) ved nedbrydningen af et givent stof ved en given proces kan bestemmes i laboratorieforsøg. For nedbrydning af chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering er publiceret berigelsesfaktorer fra forsøg med materiale fra forskellige lokaliteter. På basis af målt isotopfraktionering på lokaliteten/i fanen og berigelsesfaktorer kan et interval for den andel af stoffet, som er nedbrudt, estimeres. Tilsvarende kan for data langs en strømlinie ved viden om strømningshastighed estimeres et interval for nedbrydningsraten for stoffet. For sekventiel nedbrydning af f.eks. chlorerede ethener beskriver modellen for estimaterne alene nedbrydningen af moderstoffet og ikke nedbrydningsprodukterne, idet disse er påvirket af både dannelse og nedbrydning.
5 Undersøgelser

5.1 Prøvetagning

En række boringer centralt placeret ud gennem fanen er udvalgt på grundlag af de eksisterende analysedata for PCE og nedbrydningsprodukter. Samtlige filtre i de udvalgte boringer, hvor koncentrationerne af et eller flere af stofferne oversteg den forventede detektionsgrænse på ca. 5 µg/l for bestemmelse af isotopfraktionering, er prøvetaget. Suppleret med prøver fra de 2 boringer længst ude i front af fanen, hvor koncentrationsniveauet var lavere. Prøvetagningen har omfattet følgende boringer/filtre: B5-1, B5-2, B5-3, B11-2, B11-3, B16, B20, B22-1, B22-2, B22-3, B23-1, B23-2, B23-3, B23-4, B28-1, B28-2, B28-3, B34-1, B34-2, B34-3, B34-4, B34-5, B34-6, B47-1, B47-2, B58-2, B58-3, B58-4, B58-5, B58-6, B60-2, B60-3, B61-1, B61-2, B61-3, B64 og B67 (se figur 2.4).

Boringerne er forpumpet og prøvetaget af Orbicon (februar 2006) efter sædvanlig praksis for prøvetagning for flygtige organiske stoffer. For samtlige filtre er målt feltparametre (pH, ledningsevne og ilt) ved prøvetagningen. Prøver til jern og manganbestemmelse er filtreret i felten. Prøver til analyse for chlorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter (incl. ethen) samt redoxparametre er udtaget i emballage leveret af Eurofins og opbevaret i køletaske til afhentning af Eurofins.

Prøver til isotopfraktionering er i første omgang udtaget i 40 ml VOC-vials og konserveret ved tilsætning af natriumhydroxid til pH 10, hvorefter de er pakket i køletaske og sendt til University of Neuchatel for analyse.

Neuchatel har i et PhD-projekt sideløbende med analysen af prøverne fra første prøvetagningsrunde udviklet en metode med betydeligt lavere detektionsgrænser for isotopfraktionering for chloroform ved anvendelse af større prøvevoluminer. Da koncentrationerne af vinylchlorid (VC) var for lave til detektion i prøverne fra første runde blev gennemført supplerende prøvetagning (i 2 omgange, juli 2006 og september 2006) af større voluminer for udvalgte filtre til analyse ved den nye metode, som blev videreudviklet for VC analyse i forbindelse med de supplerende prøvetagninger. I forbindelse med den supplerende prøvetagning er også udtaget supplerende prøver til redoxparametre.

Ved de to supplerende prøvetagningsrunder udført af Neuchatel og DTU hhv. Neuchatel og Orbicon er prøver udtaget i 1 eller 2 liters glasflasker, konserveret og transporteret til Neuchatel.

Under projektet opstod via et forskningssamarbejde mellem Neuchatel og University of Waterloo mulighed for at få enkelte prøver analyseret for chlorisotopfraktioner. Ved den sidste ovenfor nævnte prøvetagningsrunde blev udtaget 6 prøver fra udvalgte filtre (B28-1, B34-2, B58-5, B61-1, B61-2, B64) til analyse for chlor-isotopfraktioner for cis-DCE. Aftale med og forsendelse af konserverede prøver til Waterloo blev varetaget af Neuchatel.

Ved den samlede vurdering af de opnåede resultater i forbindelse med udarbejdelse af første rapportudkast viste dataene sig ikke blot at påvise nedbrydning af de chlorerede ethener men også at give indikationer på nedbrydningstype/vej. Da en nærmere afklaring ved supplerende prøvetagning og analyser, bl.a. for specifikke nedbrydere, vurderedes at være af interesse ikke blot for denne lokalitet men også mere generelt, blev det besluttet at udvide projektet.

I april 2007 er således foretaget en supplerende prøvetagning af 12 udvalgte boringer/filtre (B23-1, B23-3, B23-4, B34-2, B58-2, B58-4, B60-1, B60-2, B60-3, B61-1, B61-2 og B61-3). Ved denne prøvetagning er primært fokuseret på udtagelse af prøver til analyse for Dehalococcoides (Dhc) og Dehalococcoides med genet for Vinylchloridreductase (Vcr) samt til analyse for nedbrydningsprodukterne ethen, ethan og acetylen. Derforuden blev udtaget prøver til supplerende analyser for kulstof-og chlor-isotopfraktionering, chlorerede ethener og redoxparametre for at komplementere datasættet. Endvidere blev udtaget prøver til bestemmelse af sulfat S-isotopfraktionering, som potentielt kan dokumentere pyritoxidation (resultaterne er givet i /78/, men ikke medtaget i denne rapport).

Prøvetagningen i 2007 er udført af Orbicon. Analyser er udført af GEUS (Dhc og Vcr), Waterloo (ethen, ethan, acetylen, svovl- og chlorisotoper), Neuchatel (kulstof-isotoper), og DTU (chlorerede ethener, ethen, ethan, re-doxparametre). Prøver er konserveret som nævnt ovenfor og sendt i køletasker direkte til analysestedet.

Ved optegningen af resultater i afsnit 6 er overvejende anvendt data fra prøvetagning i 2006. Data fra 2007 er tilføjet, hvor der ikke var data fra 2006. I langt de overvejende punkter, hvor der var data fra både 2006 og 2007 var disse meget ens. I enkelte tilfælde, specielt for B23, hvor der var afvigelse, er data fra 2006 erstattet af data fra 2007, da det gav et mere troværdigt samlet billede. Begge datasæt for B23 er vist i figur 6.13.

5.2 Analyser

Prøver fra samtlige prøvetagede filtre er analyseret for indhold af chlorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter. Desuden er eksisterende data for redoxparametre suppleret med analyse af prøver fra udvalgte boringer for redoxparametrene nitrat, mangan, jern, sulfat og methan. Der var ikke tidligere konstateret indhold af ethen i de relativt få analyserede filtre. For supplerende filtre er prøver analyseret for ethen. Akkrediterede analyser er udført af Eurofins for den første prøvetagningsrunde.

For at opnå en lavere detektionsgrænse for ethen blev udvalgte filtre i B60, B61 og B64 prøvetaget til analyse ved gaschromatografi med detektion ved massespektrometri (GC-MS) for ethen på DTU i forbindelse med supplerende prøvetagning til isotopfraktionering. Ved den sidste prøvetagning blev 12 filtre i udvalgte boringer (B23-1, B23-3, B23-4, B34-2, B58-2, B58-4, B60-1, B60-2, B60-3, B61-1, B61-2 og B61-3) prøvetaget og analyseret for ethen og ethan (også omfattende chlorerede ethener) ved GC-MS på DTU og for ethen, ethan og acetylene ved GC-MS på Waterloo. Detektionsgrænser for chlorerede ethener, ethen, ethan og acetylen ved Eurofins, DTU og Waterloo er angivet i tabel 5.1.

Redoxprøver udtaget i forbindelse med de supplerende prøvetagningsrunder er analyseret af Neuchatel eller DTU ved ion-chhromatografi (IC) og atomabsorption (AAS).

	Eurofins	DTU	Waterloo	
PCE, TCE, cis-DCE, trans-DCE, 1,1-DCE, VC	0,02	0,2-1		
Ethen	10	0,8	0,5	
Ethan		2,6	0,4	
Acetylen			5,0	

Tabel 5.1 Detektionsgrænser for chlorerede ethener og nedbrydningsprodukterne ethen, ethan, og acetylen (ug/L).

5.2.1 Kulstof-isotoper

Kulstof isotopanalyserne er udført af University of Neuchatel, Schweiz.

Prøverne fra første prøvetagningsrunde er analyseret for ¹²C og ¹³C for de specifikke stoffer PCE, TCE, cis-DCE og VC. VC koncentrationerne var dog generelt under detektionsgrænsen ved den anvendte metode. Ved de supplerende runder er analyser for ¹²C og ¹³C for VC udført ved en mere følsom metode (se nedenfor).

Analyserne er udført som purge&trap analyse. Gasfasen er analyseret med en TRACETM gas chromatograph koblet til en ThermoFinniganTM Delta Plus XP isotope-ratio mass spectrometer via et ThermoFinniganTM GC combustion III interface, opstilling se figur 5.1. Metoden er beskrevet i /11/. Apparaturet er vist i figur 5.2.



Figur 5.1 Analyseudstyr og – opstilling til måling af isotopfraktioner.

Isotopanalyserne for VC er udført ved en modificeret metode med anvendelse af større prøvevolumen. Opstillingen for purge and trap af prøver i stort volumen er illustreret i figur 5.2.



Figur 5.2 Apparatur til isotopfraktion analyser og opstilling til purge- and trap system for stort prøvevolumen.

Kvantifikationsgrænsen for PCE, TCE, DCE isomerer og VC for bestemmelse af isotopfraktionering er opgivet til ca. 5 µg/L ved standardmetoden (40 mL prøve, ufortyndet). Det lykkedes dog i nogle tilfælde at bestemme isotopfraktioneringen for PCE, TCE og/eller cis-DCE ved lavere koncentrationer i prøverne fra denne lokalitet. Standardafvigelsen ved dobbeltbestemmelse af isotopfraktionering var for de fleste prøver < 1% og altid < 3%, hvilket for den grafiske afbildning (eksempelvis i figur 6.8) betyder, at standardafvigelsen er mindre end symbolstørrelsen for datapunkterne.

Ved metoden med større volumen blev foretaget bestemmelse af isotopfraktionering for prøver med VC indhold så lave som 0,2-0,3 μ g/l. Der er ikke foretaget nogen generel bestemmelse af kvantifikationsgrænsen.

5.2.2 Chlorisotoper

Chlorisotopanalyserne er udført ved University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, som led i et forskningssamarbejde med Neuchatel.

Det er muligt at udføre stofspecifikke chlor-isotopanalyser for PCE, TCE, cis-DCE, trans-DCE, 1,1-DCE og VC. I dette projekt er alene udført analyser for chlor-isotopfraktionering for cis-DCE, som var det dominerende stof i de analyserede prøver. VC koncentrationerne var generelt langt under den forventede kvantifikationsgrænse (på ca. 5 μ g/L) for bestemmelse af chlorisotopfraktionering.

Analyserne er udført som "solid phase micro extraction" (SPME) analyse. Prøven er analyseret med en Agilent 6890 gas chromatograph koblet til en IsoPrime continuous flow isotope-ratio mass spectrometer (CF-IRMS). Metoden er beskrevet i /59/, hvor kvantifikationsgrænsen for bestemmelse af chlor-isotopfraktionering angives til 20 μ g/L for PCE og 5 μ g/L for TCE og DCE.

5.2.3 Dehalococcoides Sp. celler og vinylchlorid reduktase gener (vcrA)

Analyser for *Dehallococcoides* sp. celler og *vcr*A gener er gennemført for prøver fra boringerne/filtrene B23-1, B23-3, B23-4, B34-2, B58-2, B58-4, B60-1, B60-2, B60-3, B61-1, B61-2, og B61-3 udtaget i sidste prøvetagningsrunde.

Prøverne er udtaget i 500 mL prøveflasker fra GEUS, som er fyldt nedefra under overløb.

Analyserne for *Dehallococcoides* sp. celler og *vcr*A gener er gennemført af GEUS ved ekstraktion af DNA fra vandprøverne og efterfølgende analyse af antallet af gener ved Real time PCR (polymerase chain reaction).

DNA er ekstraheret fra 200 mL vandprøve efter en modificeret protokol beskrevet af Bælum et al. /74/. DNA'et er testet for renhed ved GFP-test (green fluorescent protein test) og konstateret tilstrækkeligt rent til at kunne anvendes til PCR uden at inhibere reaktionen. Resultaterne af GFP testen er ikke vist i denne rapport. En generel PCR analyse for bakterielt DNA med generelle 16S primere viste det forventede at det amplificerede (forstærkede) DNA var det forventede (resultat i /79/, men ikke vist i denne rapport).

Der er foretaget kvantificering af **Dehalococcoides** sp. DNA baseret på 16SrRNA og vinylchlorid reduktase A (**VcrA**) gener. Der er først foretaget en bestemmelse med primer 774-1212 og derefter med det meget følsomme primersæt 1-259 og endelig med Vcr primere. Resultaterne fremgår af kapitel 6.

Kvantifikationsgrænsen for *Dehallococcoides* sp. celler med primer 774-1212 og primer 1-259 er 2200 henholdsvis 220 celler/mL prøve, og kvantifikationsgrænsen for *VcrA* er 2200 celler/mL.

5.3 Databehandling

Nedbrydningen af PCE ved reduktiv dechlorering kan illustreres ved sammensætningen af moderstof og nedbrydningsprodukter (koncentrationer i mol eller molandel af enkeltstofferne) eller ved dechloreringsgraden ud gennem fanen. Dechloreringsgraden angiver den andel af de oprindelige chloratomer på moderstoffet, som er fjernet, og beregnes for PCE som:

$$Dechloreringsgrad = \frac{c_{TCE} + 2 \cdot c_{DCE} + 3 \cdot c_{VC} + 4 \cdot (c_{ethen} + c_{ethan})}{4 \cdot (c_{PCE} + c_{TCE} + c_{DCE} + c_{VC} + c_{ethen} + c_{ethan})}$$
(5-1)

En dechloreringsgrad på 25% svarer til at alt PCE er omsat til TCE, på 50% til at alt PCE er omsat til DCE, på 75% til at alt PCE er omsat til VC, og på 100% til at alt PCE er omsat til ethen og/eller ethan i et lukket system. En dechloreringsgrad på f.eks. 25% kan dog også afspejle at noget af PCE'en er omsat til TCE, hvoraf noget er omsat videre til DCE.

En isotopbalance for sekventiel nedbrydning ved reduktiv dechlorering af PCE til ethen er foretaget ved at addere isotopfraktionerne for hvert stof:

$$Isotopbalance = \frac{(\delta^{13}C_{PCE} \cdot c_{PCE}) + (\delta^{13}C_{TCE} \cdot c_{TCE}) + (\delta^{13}C_{DCE} \cdot c_{DCE}) + (\delta^{13}C_{VC} \cdot c_{VC}) + (\delta^{13}C_{ethen} \cdot c_{ethen})}{c_{total}}$$

$$(5-2)$$

hvor c er koncentrationerne (molær) af de chlorerede ethener.

Selvom beregningsprincipperne for dechloreringsgrad og isotopbalance gælder for et lukket system, eks. batchforsøg, kan det med fordel også anvendes til beskrivelse/illustration af nedbrydningen i åbne systemer, eks. for feltdata.

Andelen af PCE, som er nedbrudt et givent sted i fanen, kan estimeres på basis af Rayleigh's ligning og rapporterede berigelseskonstanter (se tabel 4.1):

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0} = 1 - \exp(\frac{\delta^{13}C - \delta^{13}C_0}{\varepsilon})$$
(5-3)

Hvis PCE omsættes helt til et af nedbrydningsprodukterne (f.eks. DCE) inden dette nedbrydes videre, vil nedbrydningsproduktet have $\delta^{13}C = \delta^{13}C_0$ for PCE, når den videre nedbrydning deraf starter. Forløbet vil så svare til nedbrydning af stoffet som et moderstof, og ovenstående sammenhæng kan anvendes.

Hvis nedbrydningsproduktet dannes og nedbrydes samtidig vil brug af ovenstående sammenhæng føre til undervurdering af andelen af stoffet, som er nedbrudt.

En 1. ordens nedbrydningsrate (k_{12}) for PCE kan estimeres på basis af sammenhængen udledt af Morrill et al. /68/ på basis af Rayleigh's ligning, se afsnit 4.4 ligning 4-7, her omskrevet for isolering af k_{12} :

$$k_{12} = \frac{-(\frac{1000}{\varepsilon}) \cdot \ln(\frac{\delta^{13}C/1000 + 1}{\delta^{13}C_0/1000 + 1})}{t}$$
(5-4)

hvor t er transporttiden for stoffet fra kilden (eller det sted, hvor nedbrydningen starter) til målepunktet. Ved konstant partikkel-strømningshastighed (v_p) er t = v_p/L , hvor L er afstanden. Der er ikke taget højde for sorption.

Ved beregninger er anvendt en partikkelhastighed på 100 m/år, som angivet i /1/. De samme betragtninger mht. nedbrydningsprodukterne, som beskrevet ovenfor for bestemmelse af nedbrudt andel, gør sig gældende her.

5.4 Modellering af stoftransport og nedbrydning

I et M.Sc.-projekt af Jeannotat /60/, som udføres ved University of Neuchatel, er udført modellering af nedbrydning, incl. isotopfraktionering, for PCE i fanen ved Rødekro.

Modelleringen er udført efter metoden IF-RTM (Isotopic Fractionation – Reactive Transport Model) udviklet af Van Breukelen et al. /56/ med en 1D PHREEQC-2 reaktiv transport modelkode. Der er udført simuleringer både med og uden retardation af stofferne ved sorption (varieret for bedst mulig fit). Den afsluttende modellering blev udført uden retardation ved sorption.

Resultaterne (både med og uden sorption) er efterfølgende anvendt i 2-D simulering i MODFLOW med RT3D.

I IF-RTM simuleres ¹²C og ¹³C for hver af de chlorerede ethener som individuelle stoffer. Der muliggør bestemmelse af fraktioneringskonstanter for hvert trin i den sekventielle nedbrydning af PCE til ethen ved reduktiv dechlorering.

I modellen er anvendt et flow (partikkelhastighed) på 84 m/dag (svarende til middelhastigheden bestemt ved partikkelbane-simuleringer i 2D-MODFLOW efter kalibrering), og fanen er inddelt i 2 områder med forskellige redoxforhold:

- o 0-1150 m: aerobe, nitratreducerende og manganreducerende forhold
- o 1150-1650 m og 1650-2020 m: jernreducerende forhold

De reelle afstande fra kildeområdet ud gennem fanen er anvendt. De svarer til følgende afstande på det geologiske tværsnit i figur 2.3: 1150 m ~ ca. 1200 m, 1650 m ~ ca. 1700 m, 2020 m ~ ca. 2125 m. Det sidste interval repræsenterer alene øvre del af fanen.

Geologiske og hydrogeologiske parametre anvendt i MODFLOW er baseret på informationer fra undersøgelser /1, m.fl./, bl.a. pumpetest, udført i Rødekro af Orbicon for Sønderjyllands Amt (nu Region Syddanmark).

6 Undersøgelsens resultater

6.1 Strømningsforhold

Fra kildeområdet har en lang forureningsfane med PCE og dets nedbrydningsprodukter udbredt sig i det primære grundvandsmagasin nedstrøms lokaliteten /1/. Den horisontale og vertikale udbredelse er illustreret i figur 2.5 og 2.6. Fanen udbreder sig først mod syd over et lerlag beliggende under lokaliteten, indtil dette forsvinder, og fanen trænger dybere ned i magasinet (ca. 500 m nedstrøms, figur 2.6). Fanen fortsætter mod syd, hvor den træffer et indlejret lerlag og deles i 2 faner hhv. over og under lerlaget (ca. 1400 m nedstrøms, figur 2.6). Den øvre fane drejer skapt mod øst (figur 2.5). Den nedre fane er endnu ikke kortlagt og indgår således ikke i denne undersøgelse.

En række boringer centralt placeret ud gennem fanen er udvalgt til undersøgelsen, idet de repræsenterer, det nærmeste vi kommer en strømlinie ud gennem fanen. Hver af boringer har flere filtre. Et tværsnit ud gennem de valgte boringer, følgende profilangivelsen på figur 2.2 og svarende til det geologiske profil i figur 2.3 og fanetværsnittet i figur 2.6, er vist i figur 6.1. Punkterne angiver dybden til midten af filtrene i boringerne.





En skønnet strømningslinie ud gennem fanen er vist på tværsnittet i figur 6.1. Beliggenhed er skønnet på basis af totalkoncentration af PCE og nedbrydningsprodukter samt forløbet af partikkelbaner i modellen omtalt i afsnit 5.4 /60/. Forløbet er mest usikkert, hvor der er færrest prøvetagede filtre i fanen. I de efterfølgende delafsnit er resultaterne illustreret på figurer af tværsnittet og som søjle eller punktdiagrammer for udvalgte filtre beliggende nær strømningslinien.

Ved beregninger af nedbrydningsrater er anvendt en strømningshastighed på 100 m/år, som angivet i /1/. Reelt må der forventes at være varierende strømningshastigheder i magasinet. Desuden er det antaget, at fanen er stationær. Ved sammenligning af data fra prøvetagninger i 2004 og 2006 ses i boringerne (B58, B60 og B61) længst ude i fanen en mindre stigning i cis-DCE koncentrationerne (faktor ca. 1,1-7), mens VC koncentrationerne var omtrent ens. Det kan ikke på det foreliggende grundlag afgøres, hvorvidt stigningerne skyldes tilfældige årstidsvariationer eller de skyldes, at fanens front fortsat flytter sig i nedstrøms retning.

6.2 Redoxforhold

Redoxforholdene er illustreret ved indholdet af redoxfølsomme parametre i forureningsfanen langs traceet vist på figur 2.2 i figur 6.3. Traceet og dermed afstandene fra kildeområdet til boringerne svarer overens med det geologiske tværsnit i figur 2.3, således at figurerne kan sammenlignes direkte. I figur 6.2 er de på basis af data i figur 6.3 tolkede redoxforhold illustreret.

Indenfor 700-1000 m nedstrøms lokaliteten træffes aerobe forhold til ca. 5 m under vandspejlet (u.vs., ca. 10 m u.t.) fulgt af nitratreducerende forhold til ca. 8 m u.vs. (ca. 13 m u.t.), se figur 6.3. I større afstand fra lokaliteten når den aerobe og den nitratreducerende zone ikke ligeså dybt. Det kan skyldes, at mere reduceret vand tvinges opad af det indlejrede lerlag. I større dybde er forholdene manganreducerende skiftende til jernreducerende ca. 700-1000 m nedstrøms lokaliteten. Ved det indlejrede lerlag ca. 1400-1600 m nedstrøms lokaliteten er konstateret lave indhold af methan og i enkelte filtre spor af sulfid, hvilket indikerer mere reducerede forhold i det lavpermeable lag end i sandmagasinet ganerelt.

Sammenfaldende med at nitrat koncentrationen aftager til under detektionsgrænsen, ses en lille stigning i sulfat såvel som opløst mangan. Dette er tegn på, at nitrat forbruges til pyritoxidation. Appelo og Postma /62/ beskriver pyritoxidation ved nitratreduktion som en process der involverer oxidation af både svovl og jern, hvorved der dannes sulfat og jern(III). Ved ufuldstændig oxidation ses en berigelse af vandfasen med opløst jern(II). Postma et al. /73/ har for et tilsvarende grundvandsmagasin (Rabis bæk i Midtjylland) observeret nitratreduktion ved oxidation af pyrit til sulfat og jern(III). Lidt dybere i magasinet sås en berigelse i jern(II). Skiftet fra nitratreducerende til manganjernreducerende forhold kan således forklares ved reduktion af nitrat ved pyritoxidation. Samtidig forklarer pyritoxidation den stigende sulfatkoncentration under ellers tiltagende reducerede forhold. Svovl-isotopfraktionering for sulfat på udvalgte prøver /78/ (data ikke medtaget i denne rapport) bestyrkede, at den øgede sulfatkoncentration stammer fra pyritoxidation.

I en smal zone lige under vandspejlet ses ved og lige nedstrøms lokaliteten jernreducerende forhold, hvor kulbrinteforureningen har reduceret akviferen (se figur 6.3, B5 fra VS til ca. 5 m u.t.).



Figur 6.2 Tolkede redoxforhold, baseret på data i figur 6.3 (næste side).



Indhold af opløst ilt, nitrat, mangan, jern, sulfat og methan i grundvand (mg/l).

6.3 PCE og nedbrydningsprodukter

Koncentrationen af PCE og nedbrydningsprodukterne TCE, DCE (sum, domineret af cis-DCE) og VC i de udvalgte boringer i forureningsfanen er illustreret i figur 6.4. Der er ikke detekteret ethen, ethan eller acetylen i magasinet (detektionsgrænser, se tabel 5.1). Traceet og dermed afstanden fra kildeområdet til boringerne svarer overens med det geologiske tværsnit i figur 2.3, således at figurerne kan sammenlignes direkte.



Figur 6.4 Molkoncentrationer af PCE og nedbrydningsprodukterne TCE, DCE og VC i grundvand (µmol/l) i de udvalgte boringer langs traceet vist i figur 2.2.

I kildeområdet og umiddelbart nedstrøms er PCE dominerende. I flere filtre kan relativt lave koncentrationer af TCE og DCE forklares alene som urenheder i PCE. I zonen påvirket af kulbrinter ses dog nedbrydning af PCE til TCE og DCE.

PCE koncentrationerne aftager, da fanen dykker efter lerlaget under lokaliteten (samt i lidt mindre dybde i større afstand fra lokaliteten) og møder den manganreducerende zone. TCE's udbredelse er stort set sammenfaldende med PCE's, men koncentrationsniveauet af TCE er generelt forholdsvis lavt. TCE-koncentrationen aftager i den manganreducerende zone og når hurtigt under detektionsgrænsen ved overgangen til jernreducerende forhold.

DCE koncentrationerne er højest i den manganreducerende zone og ved overgangen til jernreducerende forhold ca. 700-1000 m nedstrøms lokaliteten og aftager derefter. DCE er til stede hele vejen ud gennem fanen. Der optræder lave koncentrationer af VC i hele fanen. De højeste koncentrationer træffes omkring og under det indlejrede lerlag, hvor forholdene er mest reducerede. Der er ikke detekteret ethen eller ethan i fanen.

Nedbrydningen af PCE ved reduktiv dechlorering kan, som nævnt, illustreres ved sammensætningen af moderstof og nedbrydningsprodukter (koncentrationer i mol eller molandel af enkeltstofferne) eller ved dechloreringsgraden ud gennem fanen. Molfraktionerne af PCE og nedbrydningsprodukterne TCE, DCE og VC i fanen er illustreret i figur 6.5, og dechloreringsgraden er illustreret i figur 6.6.





Molfraktion af PCE og nedbrydningsprodukterne TCE, DCE og VC (%) i de udvalgte boringer i grundvandsfanen langs traceet vist på figur 2.2.

Sorptionskoefficienterne for chlorerede ethener aftager med aftagende antal chlorsubstituenter. Det betyder, at mobiliteten øges med øget grad af dechlorering (nedbrydningsprodukt transporteres hurtigere/længere end moderstof). Forskellen i mobilitet bevirker, at molfraktionen af de lavest chlorerede nedbrydningsprodukter og dechloreringsgraden yderst i fanen kan give et indtryk af større nedbrydning, end der reelt sker.

Der hvor fanen synker dybere ned i magasinet efter lerlaget beliggende under lokaliteten, møder fanen den manganreducerende zone. I denne zone aftager andelen af PCE. TCE er aldrig dominerende, men der er en tendens til lidt højere andel af TCE i den zone, hvor andelen af PCE aftager. Nedbrydning af TCE sker således sideløbende med dannelsen ved nedbrydning af PCE.

Nedbrydningen af PCE og TCE til DCE sker tilsyneladende overvejende i zonen, hvor redoxforholdene ændres fra nitrat- til manganreducerende, og zonen, hvor redoxforholdene ændres fra mangan til jernreducerende. I disse zoner stiger dechloreringsgraden til 0,2-0,3 hhv. til >0,45, jf. figur 6.5. Der optræder dog også DCE i relativt høje andele i enkelte filtre i den nitratreducerende zone nedstrøms lokaliteten.

Nedbrydningen af PCE (og TCE) sker således overvejende i zonen, hvor ændringen i redox tilsyneladende er styret af pyritoxidation. Kemisk reduktion er således en potentiel mulighed. Der er imidlertid ikke detekteret acetylen, det primære produkt ved kemisk reduktion af chlorerede ethener i forbindelse med pyritoxidation. Derimod er der dannet betydelige koncentrationer af cis-DCE, som er det dominerende produkt ved biologisk reduktiv dechlorering.

Der sker tydeligvis en ophobning af DCE i den manganreducerende zone. Ved overgangen til den jernreducerende zone ca. 700-1000 m nedstrøms lokaliteten sker en komplet omsætning af resterende PCE og TCE til DCE, og forureningen består omtrent udelukkende af DCE, som er dominerende helt ud i fronten af fanen. Dette ses tillige i figur 6.5 ved en dechloreringsgrad på 0,5 i en stor del af fanen.

VC optræder kun i meget lavt koncentrationsniveau. Først fra ca. 1400 m nedstrøms lokaliteten omkring og nedstrøms det indlejrede lerlag, hvor de mest reducerede forhold er observeret (lidt methan og enkelte sulfid detektioner), udgør VC en stigende andel og DCE en tilsvarende mindre. Yderst i fanen stiger dechloreringsgraden tilsyneladende til 0,63, men ændringen i sammensætning yderst i fanen kan til dels skyldes, at VC er mere mobil end DCE.



Dechloreringsgrad for PCE i grundvandsmagasinet.

Koncentrationsniveauet af DCE aftager ca. 2 størrelsesordener i den zone, hvor forureningen næsten udelukkende består af DCE (ca. 1000-1900 m nedstrøms lokaliteten), under overvejende jernreducerende forhold. Koncentrationsniveauet af VC modsvarer slet ikke faldet i DCE koncentration, og der er ikke detekteret ethen eller ethan i fanen. Ved nedbrydning af DCE og VC ved reduktiv dechlorering ville forventes højere koncentrationer af VC og/eller ophobning af ethen og/eller ethan.

For udvalgte filtre centralt placeret hen gennem fanen er molkoncentrationer, molfraktioner og dechloreringsgrad illustreret i figur 6.7.



Figur 6.7 Ændring i koncentration og sammensætning af PCE og nedbrydningsprodukter samt i dechloreringsgrad i udvalgte centrale filtre nær den skønnede strømlinie (se figur 6.1) ud gennem fanen.

Der ses aftagende koncentrationer af de chlorerede ethener og ændring af sammensætningen fra dominans af moderstoffet PCE mod stigende andele af DCE og VC ud gennem fanen. Dette genspejles i dechloreringsgraden som stiger fra ca. 0,1 til >0,5 ud gennem fanen. De aftagende koncentrationer af PCE, TCE og DCE afspejles ikke i tilsvarende stigning i VC og/eller ethen/ethan. Det er dog vanskeligt at vurdere, i hvor høj grad koncentrationsfaldet skyldes fortynding. Det kan ikke alene på basis af analyserne for chlorerede ethener udelukkes, at VC kan stamme fra urenheder i PCE eller fra nedbrydning i kildeområdet.

Fanen deles, som nævnt, af det indlejrede lerlag i en øvre og en nedre del. Længst ude i fanen er det kun den øvre del af denne, som er kortlagt. Spredningen i den nedre del af fanen sker sandsynligvis i en divergerende retning. Det er usikkert, hvor stor en andel af fanen som bevæger sig nedenom lerlaget, og sammensætningen af PCE og nedbrydningsprodukter samt dechloreringsgraden i den nedre del af fanen er ukendt.

6.4 Isotopfraktioner

6.4.1 Kulstof-isotopfraktioner

De målte isotopfraktioner for PCE og nedbrydningsprodukterne TCE, cis-DCE og VC er illustreret i figur 6.8. En skønnet strømningslinie er vist i figur 6.1 og redoxforholdene er illustreret i figur 6.3.

Isotopfraktionen $\delta^{13}C_0$ for PCE er initielt ca. -25‰, hvilket ligger indenfor det forventede interval for PCE jf. afsnit 4.1.1. Allerede i den nitratreducerende zone ses en lille stigning (mindre negativ værdi) i $\delta^{13}C$ for PCE, og ved overgangen til den manganreducerende zone (jf. figur 6.2) ses en tydelig stigning. Koncentrationsniveauet for PCE aftager allerede her til under detektionsniveauet for isotopfraktionering. Et lille fald i $\delta^{13}C$ (mere negativ værdi) for TCE observeres ved overgangen til den manganreducerende zone ca. 350 m nedstrøms lokaliteten. Dette dokumenterer dannelse af TCE ved nedbrydningen af PCE. Når der kun er tale om et lille fald i $\delta^{13}C$, skyldes det sandsynligvis primært, at den dannede TCE sideløbende nedbrydes videre til DCE. Længere nedstrøms ses en kraftig stigning i $\delta^{13}C$ for TCE i den manganreducerende zone og specielt ved overgangen til jernreducerende forhold, hvor $\delta^{13}C$ faktisk bliver positiv. Derefter falder TCE koncentrationen til under detektionsniveau for måling af isotopfraktionen.

Isotopfraktioneringsresultaterne viser således, som ventet, ¹³C berigelse for PCE og TCE. Berigelsen i ¹³C er særdeles markant for TCE og klar dokumentation for nedbrydningen.

Et fald i δ^{13} C for DCE ved overgangen til den manganreducerende zone ca. 350 m nedstrøms lokaliteten dokumenterer dannelse af DCE ved nedbrydning af TCE sideløbende med nedbrydning af PCE til TCE. Lidt sænkede værdier for δ^{13} C for DCE observeres videre nedstrøms i fanen, indtil denne møder overgangen til jernreducerende forhold. Her tilnærmer δ^{13} C for DCE sig -25‰ svarende til, at alt PCE og TCE er nedbrudt til DCE, og at der endnu ikke er sket nedbrydning af DCE. Først omkring det indlejrede lerlag ca. 1600 m nedstrøms lokaliteten ses en tydelig stigning i δ^{13} C for DCE i forhold til δ^{13} C₀ for PCE, hvilket dokumenterer nedbrydning af DCE.

Allerede ved overgangen til jernreducerende forhold (ca. 700-1000 m nedstrøms) ses VC med δ^{13} C, som er lavere (mere negative) end δ^{13} C₀ for PCE. Det viser, at allerede her dannes VC ved nedbrydning af DCE.

Koncentrationerne af DCE er ca. 3 størrelsesordener højere end for VC, det er således enten kun en lille del af DCE'en, som er omsat til VC, eller også omsættes VC hurtigt. Længere nedstrøms ses en betydelig stigning i δ^{13} C for VC, hvilket dokumenterer, at VC nedbrydes under de overvejende jernreducerende forhold.

Yderst i fanen er δ^{13} C for VC højere end for DCE. Det indikerer, at VC nedbrydes hurtigere end DCE. Der dannes tilsyneladende ikke ethen eller ethan.





Usikkerheden på analysen af isotopfraktion er lille, standardafvigelsen ved tredobbelt bestemmelse er typisk <1% og ligger i figur 6.8 for δ^{13} C indenfor afrundingen af værdierne.

De målte isotopfraktioner for PCE og nedbrydningsprodukter er sammenlignet med sammensætningen af PCE og nedbrydningsprodukter for udvalgte filtre langs den skønnede strømningslinie (se figur 6.1) i figur 6.9.

I 100 og 350 m's afstand fra lokaliteten ses ingen tydelig udvikling i sammensætningen af chlorerede ethener mellem de valgte filtre langs den skønnede strømningslinie. Isotopfraktioneringen viser en lille stigning i $\delta^{\rm 13}C$ for PCE og lidt lavere δ^{13} C for TCE, som dokumenterer nedbrydning af PCE til TCE. Derimod svarer δ^{13} C for DCE til δ^{13} C₀ i disse afstande. DCE synes således ikke at stamme fra nedbrydning af TCE til DCE i fanen indenfor denne afstande. DCE kan stamme fra urenheder i PCE.





Omkring 750 m fra lokaliteten er PCE omtrent komplet omsat til TCE og andelen af DCE er øget. Isotopfraktionering dokumenterer nær komplet omsætning af PCE til TCE og dannelse af DCE ved nedbrydning af TCE. Andelen af VC er forsvindende, men isotopfraktionering dokumenterer at VC allerede her dannes ved nedbrydning af DCE. Omkring 1050 m fra lokaliteten aftager andelen af TCE, mens andelen af DCE stiger og VC anes. Nedbrydning af TCE til DCE og dannelse af VC ved nedbrydning af DCE dokumenteres af isotopfraktionering.

Omkring 1400 m nedstrøms lokaliteten består forureningen næsten udelukkende af DCE, mens andelen af VC fortsat er meget lille. I overensstemmelse med en komplet omsætning af PCE og TCE til DCE er δ^{13} C for DCE nået op på niveau med eller lidt højere end $\delta^{13}C_0$. Isotopfraktioneringen for DCE indikerer her ingen eller kun lille videre nedbrydning af DCE, men allerede tidligere i fanen er der sket dannelse af VC ved nedbrydning af DCE. I denne afstand er også δ^{13} C for VC nået op på niveau med eller lidt højere end $\delta^{13}C_0$. Det indikerer, at VC hurtigt omsættes videre.

Først fra omkring 1600 m fra lokaliteten ses betydeligt stigende andel af VC og nedbrydningen af DCE dokumenteres af isotopfraktioneringen for DCE. Samtidig ses meget klar dokumentation for nedbrydning af VC ved isotop-fraktioneringen af VC. Nedbrydningen af VC er tilsyneladende også hurtigere end nedbrydningen af DCE.

Usikkerheden på analysen for isotopfraktionering er som nævnt lille. Afvigelser i figur 6.9 fra den beskrevne trend, eksempelvis højere δ^{13} C for VC i B61 (1670 m) end B64 (1900 m afstand), skyldes formodentlig, afvigelser fra strømlinien. I det givne tilfælde er B64 kun filtersat i mindre dybde end beliggenheden af den skønnede strømlinie. Af figur 6.8 ses, at der i filtre i B61 placeret i tilsvarende lavere dybde også observeres højere δ^{13} C for VC end i filteret nærmest strømlinien. Da redoxforholdene og strømningshastigheden (og dermed opholdstiden) varierer i magasinet (specielt over dybden), må således også forventes variation i nedbrydningen, som afspejles i isotopfraktioneringen.

En isotopbalance for nedbrydning af PCE ved reduktiv dechlorering er beregnet af ligning 5-2 for udvalgte filtre nær den skønnede strømlinie (se figur 6.1) centralt ud gennem fanen. Isotopbalancen er illustreret i figur 6.10.





Der er fin balance, udtrykt ved konstant gennemsnitligt δ^{13} C niveau, svarende til nedbrydning ved reduktiv dechlorering for hovedparten af fanen. Yderst i fanen ses en stigende trend. Det indikerer, at der sker nedbrydning af VC til et nedbrydningsprodukt, som ikke er målt/medtaget. Der er, som omtalt, ikke detekteret ethen (eller ethan) i magasinet.

6.4.2 Chlor-isotopfraktioner

Resultaterne for chlor-isotopfraktionering af cis-DCE er sammenlignet med resultaterne af carbon-isotopfraktionering for cis-DCE i figur 6.11.

Der ses meget fin sammenhæng mellem isotopfraktioneringen for chlor og kulstof for DCE for samhørende prøver. Den gode sammenhæng indikerer, at DCE nedbrydes ved reduktiv dechlorering, idet der ikke forventes isotopfraktionering af betydning for chlor ved direkte anaerob oxidation. For 2 af prøverne udtaget i 2007 afviger isotopfraktioneringen for chlor fra trenden fra 2006. Det kunne være en indikation på, at nedbrydningen af cis-DCE ikke alene sker ved reduktiv dechlorering. Imidlertid er der for det ene punkt tidligere målt chlor-isotopfraktionering i fin overensstemmelse med kulstofisotopfraktionering for samhørende prøve og for det andet punkt (fra B23) er der flere andre parametre, som har ændret sig (se figur 6.12). Det tyder på, at der snarere er tale om en tidslig variation eller ændring i omsætningen ved reduktiv dechlorering.



Figur 6.11

Sammenligning af kulstof- og chlorisotopfraktioner for cis-DCE. Alle data for kulstof er for prøver udtaget i 2006, mens data for chlorisotopfraktioner er for prøver fra både 2006 og 2007. Regressionslinien er for samhørende måling i 2006. For to afvigende punkter se forklaring i teksten.

I figur 6.8 og figur 6.12 er resultaterne for chlor-isotopfraktionering for cis-DCE vist sammen med dataene for kulstof-isotopfraktionering for PCE og nedbrydningsprodukterne TCE, cis-DCE og VC. Der ses god overensstemmelse med kulstof-isotopfraktioneringen. Resultaterne indikerer, at DCE nedbrydes til VC ved reduktiv dechlorering. Bemærk at der i det dybeste filter i B60 er målt den største berigelse for ³⁷Cl (figur 6.8), hvilket indikerer at nedbrydningen af cis-DCE tiltager med dybden i denne del af fanen.



Figur 6.12



VC nedbrydes hurtigt videre, og der ses ingen ophobning af ethen. Desværre er VC koncentrationerne for lave til, at der kan udføres analyser for chlorisotopfraktionering for VC. Det er således ikke muligt ad denne vej at belyse, om VC nedbrydes ved reduktiv dechlorering.

6.4.3 Sammenhæng mellem redoxforhold, forureningssammensætning og isotopfraktionering

Ved boring B23, 350 m fra lokaliteten, følger fanen overfladen af lerlaget lidt dybere ned i magasinet inden lerlaget forsvinder. Isotopfraktioneringen for



PCE, TCE, cis-DCE og VC i filtrene i forskellig dybde i boringen er sammenholdt med koncentrationerne af de redoxfølsomme parametre i figur 6.13.

Figur 6.13

Sammenligning af redoxforhold, isotopfraktionering og sammensætning af PCE og nedbrydningsprodukter for dybdeprofil ved overgang fra nitrat- til manganjernreducerende forhold (B 23). Data for isotopfraktionering for kulstof er fra 2006, mens data for chlor-isotopfraktionering er for 2007.

I de øverste filtre observeres aerobe forhold, der skifter til nitratreducerende og derefter manganreducerende forhold i de dybere filtre. Samtidig med at nitratkoncentrationerne aftager ses en stigning i sulfat og opløst mangan fulgt af stigning i opløst jern. Hvilket, som omtalt i afsnit 6.2, kan forklares ved reduktion af nitrat ved pyritoxidation.

Sammenfaldende med aftagende nitrat og stigende sulfat og opløst mangan og jern ses mere negative værdier for isotopfraktionering først for TCE og derefter mere udtrykt for DCE. De lave isotopfraktioner for TCE og DCE dokumenterer, at TCE dannes ved nedbrydning af PCE, og DCE dannes ved nedbrydning af TCE. Der er således fin overensstemmelse med nedbrydning ved reduktiv dechlorering.

Chlor-isotopfraktioneringen for prøver fra 2007 viser nedbrydning af TCE til cis-DCE i mindre dybde end indikeret af kulstof-isotopfraktioneringen fra 2006. Det tyder på at omsætningen starter i mindre dybde i 2007 end i 2006 (eller at der er en sæsonvariation). Dette er i fin overensstemmelse med, at der observeres opløst jern (reduceret form fra pyritoxidation/jernreduktion) i 2007 i modsætning til i 2006. I 2006 var der tilsyneladende på trods af manglende omsætning af TCE til cis-DCE i 12,5 m's dybde en betydelig andel af cis-DCE blandt de chlorerede ethener. Da data fra 2007 tilsyneladende giver det mest troværdige / konsistente billede er det i de øvrige datapræsentationer valgt at anvende 2007 data for de i B23 analyserede dybder i stedet for 2006 data.

Den tydelige sammenhæng mellem nedbrydning ved reduktiv dechlorering og ændring af redoxforholdene som resultat af pyritoxidation er interessant. Ved andre lokaliteter, hvor pyritoxidation har betydning for redoxforholdene, vil der sandsynligvis også være en sammenhæng hermed for potentialet for reduktiv dechlorering. Viden herom kan således indgå i vurdering af nedbrydningspotentialet for de chlorerede ethener på andre lokaliteter end Rødekro.

Kemisk reduktion af PCE, TCE og DCE kan, som omtalt i afsnit 4, ske ved pyritoxidation. Acetylen, det væsentligste nedbrydningsprodukt ved kemisk reduktion af chlorerede ethener er imidlertid ikke detekteret. I zonen, hvor der tilsyneladende sker pyritoxidation under reduktion af nitrat, stemmer isotopbalancen desuden fint. Der er således ikke tegn på, at andre nedbrydningsveje end reduktiv dechlorering er af væsentlig betydning. Kemisk reduktion til chloracetylener og acetylen er således tilsyneladende ikke en væsentlig nedbrydningsvej.

VC optræder kun i de øvre filtre og adskiller sig ved at være beriget i ¹³C. Det indikerer, at VC nedbrydes i aerobe zone. Dette er i overenstemmelse med, at VC kan nedbrydes ved oxidation under aerobe forhold.

Sammensætningen af PCE og nedbrydningsprodukter i filtrene i boringen (B23, figur 6.13) er meget forskellig. Dette skyldes formodentlig stærkt varierende koncentrations og nedbrydningsforhold i kildeområdet opstrøms B23 (forårsaget af lokale områder med PCE som DNAPL og andre lokale områder med nedbrydning stimuleret af kulbrinteforurening). Sammensætningen viser således ikke noget entydigt billede af sammenhæng mellem nedbrydning og redoxforhold. Sammenligning med isotopfraktionerne illustrerer, hvor stærkt et værktøj isotopfraktionering er for forståelse og vurdering af nedbrydningen af de chlorerede ethener i et grundvandsmagasin.

Fordelingen og isotopfraktioneringen af PCE og nedbrydningsprodukter i udvalgte filtre nær den skønnede strømlinie (se figur 6.1) centralt ud gennem fanen er sammenholdt med redoxforholdene i figur 6.14.

Sammenhængen mellem redoxændring, som følge af pyritoxidation, og isotopfraktionering observeres også i figur 6.14. 750 m nedstrøms ses der yderligere reduktion af forholdene med ophobning af opløst jern (manganjernreducerende forhold). Her observeres stigende fraktionering for PCE, og TCE fraktioneringen nærmer sig PCE fraktioneringen fra start. Det kunne indikere, at størstedelen af PCE'en var omsat til TCE. PCE udgør imidlertid stadig ca. 20% af de chlorerede ethener. Samtidig ses lave værdier for isotopfraktionering for DCE og VC, hvilket dokumenterer nedbrydning af TCE til DCE og af DCE til VC. Samtidig nedbrydning og dannelse af TCE forklarer, at fraktioneringen af TCE har nået den initielle fraktionering for PCE, selvom der fortsat er en betydelig andel af PCE tilstede.

Billedet med aftagende isotopfraktion fra PCE via TCE og DCE til VC stemmer med forventningerne for nedbrydning ved reduktiv dechlorering, ligesom der ses en god isotopbalance for nedbrydning af PCE, TCE og DCE ved reduktiv dechlorering.

1050 m nedstrøms under fortsat mangan-jernreducerende forhold detekteres PCE ikke, og fraktioneringen for TCE stiger markant. Det dokumenterer nedbrydningen af TCE til DCE. Fraktioneringen af DCE og VC stiger, og fraktioneringen af DCE nærmer sig fraktioneringen af PCE fra start i fin overensstemmelse med, at DCE udgør den største andel af de chlorerede ethener.



Figur 6.14 Sammen ligning af sammensætning af PCE og nedbrydningsprodukter, isotopfraktionering og redoxforhold langs udvalgte centrale filtre nær den skønnede strømningslinie (se figur 6.1) ud gennem fanen.

De laveste målte δ^{13} C for VC er -31‰ til -37‰, og de er målt, hvor VC kun udgør en meget lille andel af de chlorerede ethener 750-1050 m fra lokaliteten. Modelsimuleringerne (se kapitel 7) indikerede, at δ^{13} C for det først dannede VC ville være ca. -65‰. De langt mindre negative målte isotopfraktioner for VC indikerer, at der allerede her sker videre nedbrydning af VC. Resultaterne indikerer således, at der allerede ved overgangen mellem mangan- og jernreducerende forhold sker en begyndende nedbrydning af VC.

Nedbrydning af VC ved reduktiv dechlorering forventes imidlertid ikke under mangan-jernreducerende forhold, og der er heller ikke detekteret ethen eller ethan (i 1050 m). En anden mulighed er, som nævnt, at VC nedbrydes ved direkte anaerob oxidation.

Fra omkring 1400 m nedstrøms, omkring det indlejrede lerlag, stiger koncentrationen af opløst jern markant, og der detekteres methan (samt i enkelte filtre sulfid). Forholdene bliver her stærkt jernreducerende. TCE forsvinder og cis-DCE bliver helt dominerende. I overensstemmelse hermed, når isotopfraktioneringen for cis-DCE det initielle niveau for PCE. Isotopfraktioneringen for VC stiger samtidig til samme niveau, hvilket indikerer, at VC dannes og nedbrydes sideløbende.

Herefter stiger isotopfraktioneringen for både DCE og VC til højere niveau end isotopfrationering for PCE ved start. Det er klar dokumentation for nedbrydning af DCE og VC i den stærkt jernreducerende zone. Chlorisotopdataene viser, at nedbrydningen af DCE sker ved reduktiv dechlorering til VC. De mere reducerede forhold i denne jernreducerende zone (sammenholdt med den foregående mangan-jernreducerende zone) virker fremmende for den reduktive nedbrydning af DCE.

VC kan nedbrydes ved reduktiv dechlorering eller anaerob oxidation. Reduktiv dechlorering af VC er mindre sandsynlig under jernreducerende forhold, hvor der fortsat er sulfat tilstede. Ved reduktiv dechlorering af VC dannes ethen og evt. ethan. Der er ikke detekteret ethen. VC isotopfraktioneringen er større end DCE isotopfraktioneringen i denne del af fanen, hvilket indikerer, at VC nedbrydes hurtigere end DCE, modsat forventningerne ved reduktiv dechlorering. Yderst i fanen ses stigende trend for isotopbalancen. Det indikerer, at der sker nedbrydning af VC til et nedbrydningsprodukt, som ikke er malt/medtaget. Det indikerer, at VC muligvis nedbrydes til et andet slutprodukt. Da stofkoncentrationerne indgår i isotopbalancen vil den højere mobilitet af VC i forhold til DCE resultere i, at den stigende trend i isotopbalancen overdrives yderst i fanen (men det kan ikke alene forklare en stigende trend). Ved oxidation af VC dannes CO, og evt. methan. For CO, og ofte også for methan er det naturlige niveau heraf for højt til at se en evt. forøgelse. I denne mest reducerede zone i magasinet er konstateret meget lave koncentrationer af methan (ca. 0,020-0,050 mg/l), mens der i resten af magasinet stort set ikke er detekteret methan. Det er muligt at forholdene i leren er mere reducerede og methan diffunderer ud fra lerlaget, men methan kunne måske også stamme fra oxidation af VC, hvor der under anaerobe forhold (methanogene) er observeret methan savel som CO, som nedbrydningsprodukter, se afsnit 3, ref. /71, 72/.

6.5 Grad af nedbrydning

De maksimale stigninger i δ^{13} C ved δ^{13} C₀ = - 25‰ for de chlorerede ethener observeret i forureningsfanen ved Rødekro og intervaller for publicerede berigelsesfaktorer (ϵ) for nedbrydning ved reduktiv dechlorering er givet i tabel 6.1. Den andel af stoffet som er nedbrudt (ved det givne prøvetagningspunkt) er estimeret på grundlag af intervallerne for berigelsesfaktorer under anvendelse af Rayleigh's ligning. Da der er tale om sekventiel nedbrydning, og resultaterne for TCE og VC indikerer, at de begge dannes og nedbrydes samtidigt, vil den beregnede andel af disse stoffer, som er nedbrudt, være underestimeret.

I god overensstemmelse med, at PCE og TCE aftager dramatisk i koncentration (2-3 størrelsesordener), og med den aftagende andel de udgør af forureningen ved overgangen fra nitrat- til mangan- og jernreducerende forhold, viser estimaterne, at størstedelen af de to stoffer er nedbrudt.

DCE aftager i den jernreducerende zone 2 størrelsesordener i koncentration, men DCE aftager ikke i andel af forureningen. Isotopfraktioneringen dokumenterer, at DCE nedbrydes. Når andelen af forureningen, der udgøres af DCE, ikke aftager, kan det skyldes, at DCE ikke kun nedbrydes til VC, eller at VC nedbrydes videre - blot ikke til ethen og/eller ethan. Det er dokumenteret ved isotopfraktionering, at VC nedbrydes. Estimaterne af nedbrudt andel viser, at såfremt DCE og VC nedbrydes ved reduktiv dechlorering, er det kun omkring 20% af DCE (i B60-1 dog omkring 35%, beliggende i mindre afstand men større dybde) mod > 30%-40% af VC, som er nedbrudt yderst i fanen. Chlor-isotopfraktioneringen for DCE indikerer, at nedbrydningen af DCE sker ved reduktiv dechlorering.

Tabel 6.1

Maksimal stigning i δ 13C relateret til nedbrydning af stoffet i forureningsfanen ved Rødekro, interval for publicerede berigelsesfaktorer (ϵ) fra publicerede laboratorieforsøg med nedbrydning af chlorerede ethener ved reduktiv dechlorering og estimeret andel af stoffet, som er nedbrudt. Estimering af nedbrudt andel er foretaget på basis af intervallerne for berigelseskonstanter fra tabel 4.1 række 1. Bemærk at TCE og VC dannes og nedbrydes sideløbende, se tekst. Den maksimale stigning for δ ³⁷Cl for cis-DCE er observeret i B60-1, hvor der endnu ikke er målt δ ¹⁸C. En omregning fra δ ³⁷Cl til δ ¹⁸C ved regressions-sammenhængen fra figur 6.10 giver en maksimal stigning i δ ¹⁸C på 7 (se angivelse i parentes), resulterer således i en større omsat andel i denne dybde.

	PCE	TCE	DCE	VC
δ ¹³C- δ ¹³ C ₀ mak-	10	30	4	12
simalt (‰)			(7)	
٤ (‰)	-0,4 til -5,3	-4,6 til -14,2	-15 til -21	-24,1 til -31,1
Andel nedbrudt (%)	85 - >99,999	88 - 99,85	17 - 23	32 - 39
			(29 - 38)	

Ved en isotopberigelse (ϵ) for VC på -24‰ til -31‰ ved reduktiv dechlorering til ethen ville forventes $\delta^{13}C_{ethen}$ for filtrene længst ude i fanen omkring -36‰ til -45‰ (jf. ligning 4-6). For at opnå isotopbalance omkring -25‰ ville da kræves ethen koncentrationer omkring -0,5 til 2 µg/l (for de i figur 6.9 viste filtre, ved alle filtre -0,5 til 4 µg/l) (j.f. ligning 5-2). Da stofkoncentrationerne indgår i isotopbalancen, og der ikke er taget højde for retardation ved sorption ved estimationen, kan den krævede ethen koncentration være overestimeret. Der er ikke detekteret ethen (eller ethan) i fanen, heller ikke i de omtalte filtre. Det kan indikere, at VC muligvis nedbrydes til et andet slutprodukt.

For cis-DCE ses der en tendens til, at andelen, som er omsat, i den yderste del af fanen stiger med dybden (hvor forhold stadig er stærkt jernreducerende), hvorimod den for VC stiger mere med afstanden (ud i den knap så reducerede zone). Det kan være en indikation på, at der er forskel på typen af nedbrydning for cis-DCE og VC.

Forholdene er ikke ideelle for reduktiv dechlorering af DCE og VC, idet redoxforholdene overvejende ikke er tilstrækkeligt reducerede til, at vækst af de specifikke nedbrydere eller effektiv nedbrydning af DCE og specielt VC ved reduktiv dechlorering umiddelbart forventes.

En anden potentiel mulighed for nedbrydning er anaerob oxidation. Fra enkelte laboratorieundersøgelser er der, som nævnt, rapporteret om nedbrydning af DCE ved oxidation (til CO_2) under manganreducerende forhold og for VC under jernreducerende forhold /5, 6, 7/. I undersøgelsen, hvor VC blev dokumenteret nedbrudt ved direkte oxidation under jernreducerende forhold, skete nedbrydning af DCE til VC ved reduktiv dechlorering. Den reduktive dechlorering af DCE var langsom og udgjorde det begrænsende trin i nedbrydningen af chlorerede ethener /6, 7/. Ved nedbrydning af VC ved anaerob oxidation er slutproduktet/erne CO_2 (og methan). Berigelsesfaktorer for stofferne ved anaerob oxidation er ukendte. Berigelsesfaktorer for aerob oxidation af VC er mindre negative end for reduktiv dechlorering. Hvis berigelsesfaktorer for anaerob oxidation af VC, som forventet, er tilsvarende mindre negative, vil den estimerede andel, som er nedbrudt, være betydeligt større.

6.6 Nedbrydningsrater

Første ordens nedbrydningsrater er estimeret på basis af intervaller for publicerede berigelseskoefficienter ved hjælp af sammenhængen udledt af Morrill et al. /68/, se afsnit 5.3. En $\delta^{13}C_0 = -25\%$ for de chlorerede ethener observeret i forureningsfanen ved Rødekro er anvendt. Transporttiden for stofferne fra kilden eller det punkt, hvor nedbrydningen starter (startpunkt), til et givet punkt i fanen (slutpunkt), hvor $\delta^{13}C$ er kendt og højere end $\delta^{13}C_0$, er beregnet ud fra en partikkelhastighed på 100 m/år. Der er ikke taget højde for sorption, som vurderes at være af lille betydning sammenholdt med usikkerheden på strømningshastighed og strømningslinie. Resultaterne er sammenfattet i tabel 6.2.

Tabel 6.2: Estimerede nedbrydningsrater (k^{t_2}) for PCE og nedbrydningsprodukter (beregnet for ¹²C, se ligning 5.4 i afsnit 5.3). grundvandsmagasinet ved Rødekro baseret på publicerede berigelseskoefficienter. Bemærk at TCE og VC nedbrydes sideløbende, se tekst. Nedbrydningsrater fra JAGG /77/ er tilføjet i tabel for sammenligning.

						,
	P	CE	TCE		DCE	VC
ε (‰)	-0,4	til -5,3	-4,6 ti	il -14,2	-15 til -21	-24,1 til - 31,1
Startpunkt	Kilde	350	Kilde	B28	B60	B60
Slutpunkt	B	28	B34		B61	B61
Afstand (m)	750	400	1050	300	120	120
Tid (år)	7,5	4	10,5	3	1,2	1,2
δ¹ ³C (‰)	- 1	5,51	-8,68		-21,17	-12,56
k¹² (år⁻¹)	0,24-3,2	0,46-6,1	0,11-0,34	0,39-1,2	0,16-0,22	0,34-0,44
K ¹² (år ^{.1}) fra JAGG	0,18	8-1,5	0,03	7-2,9	0,037-0,73	0,15-0,73

Sammenhængen er egentlig kun gyldig for nedbrydningen af moderstoffet PCE idet der her er tale om sekventiel nedbrydning. Idet stoffet omdannes omtrent fuldstændigt til DCE inden DCE nedbrydes videre er det sandsynligvis rimeligt også at anvende sammenhængen for DCE. TCE og VC dannes og nedbrydes derimod sideløbende, hvilket sandsynligvis bevirker at nedbrydningsraterne undervurderes. Det ses således, at de for TCE estimerede nedbrydningsrater er lavere end for PCE, selvom de lave TCE koncentrationer indikerer, at TCE nedbrydes hurtigt sammenholdt med PCE.

Det er vanskeligt at vurdere, hvor (afstandsmæssigt i forhold til kilden), nedbrydningen af et givent stof starter, og dermed afstanden og tiden, nedbrydningen sker over. Ved estimatet antages ens nedbrydningsrate og ens partikkelhastighed over afstanden. Dette giver således en vis usikkerhed på estimatet. Når der ikke er foretaget beregninger for DCE og VC med B64 som slutpunkt, skyldes det at B64's filter formodentlig ikke ligger på strømlinie med de valgte filtre på B60 og B61 (B64 er ikke så dyb). Var det dybeste punkt i B60 valgt ville fås en højere nedbrydningsrate for cis-DCE, hvilket måske indikerer, at nedbrydningsraten er højere i større dybde i denne del af fanen.

For PCE betyder intervallet for publicerede berigelseskoefficienter, at intervallet for nedbrydningsrater strækker sig over en størrelsesorden. Det giver en del usikkerhed på nedbrydningraten. Da det imidlertid er tydeligt, at PCE nedbrydes helt, er usikkerheden ikke afgørende for risikovurderingen for denne lokalitet. For de øvrige stoffer er spredningen på publicerede berigelseskoefficienter af meget begrænset betydning for nedbrydningsraten, og det er således rimeligt at anvende de publicerede berigelseskoefficienter og dermed unødvendigt at bestemme lokalitetsspecifikke berigelseskoefficienter.

Størrelsesordenen af de estimerede nedbrydningsrater virker umiddelbart rimelig. For sammenligning er nedbrydningsrater fra JAGG /77/ tilføjet i tabel 6.2.

6.7 *Dehalococcoides* sp. celler og vinylchlorid reduktase gener (*Vcr*A)

Analyserne for **Dehallococcoides** sp celler og **vcr**A gener er gennemført ved ekstraktion af DNA fra vandprøverne og efterfølgende analyse af antallet af gener ved hjælp af Real Time PCR. Der er fundet enkelte positive prøver (under kvantifikationsgrænsen) som diskuteret nedenfor. Ud fra DNA'ets generelle basesammensætning, (bestemt ved smeltekurver (ikke vist), hvor DNA'et skal smelte ved ca. samme temperatur som en positiv kontrol), kan det dog ses at kun positive prøver fra primersættet 1-259 er valide (idet de andre smeltetemperaturer er for lave).

Der er ikke fundet kvantificerbart **Dehallococcoides** sp celler eller **vcr**A gener i de analyserede prøver fra boringerne B23, B58, B60 og B61. I 2 af prøverne fra B60-1 (32-35 m u.t.) og B60-3 (20-23 m u.t.) er observeret signal for **Dehallococcoides** sp celler med den mest følsomme metode (primer 1-259), men signalet ligger under kvantifikationsgrænsen. Det indikerer dog, at der er – om end meget få – **Dehallococcoides** sp celler tilstede i en del af fanen, hvor cis-DCE er den dominerende forureningskomponent.

Nedbrydning af cis-DCE og VC ved reduktiv dechlorering kræver tilstedeværelse af *Dehallococcoides* sp celler hhv. *vcr*A. Umiddelbart indikerer den manglende / meget lille detektion af *Dehallococcoides* sp celler således, at cis-DCE og VC ikke nedbrydes ved reduktiv dechlorering.

Sammenlignelig isotopfraktionering for chlor og kulstof for DCE er derimod en stærk indikation på, at DCE nedbrydes ved reduktiv dechlorering. Der er tale om en begrænset nedbrydning over en betydelig afstand i en fane som tilsyneladende fortyndes meget i det område, hvor nedbrydningen finder sted. Det kan således ikke udelukkes, at det nødvendige antal af **Dehallococcoides** sp celler er meget lavt og dermed under kvantifikationsniveau. De to prøver der sås et lille signal, som indikerer tilstedeværelse af **Dehallococcoides** sp celler, er udtaget i den del af fanen, hvor resultaterne for isotopfraktionering indikerer begyndende berigelse i ¹³C for cis-DCE og dermed nedbrydning af cis-DCE. Faktisk er B60-1 det punkt, hvor der ses den betydeligste isotopfraktionering for chlor i cis-DCE. Hvis **Dehallococcoides** sp celler var observeret i betydeligt antal, ville den manglende detektion af **vcr**A være en god indikation på, at vinylchlorid (VC) ikke nedbrydes ved reduktiv dechlorering. Men da detektionsgrænsen for **vcr**A er højere end for **Dehallococcoides** sp celler, er det ikke muligt at foretage en vurdering heraf.

Dehallococcoides sp celler er ikke nødvendige for reduktiv dechlorering af PCE og TCE og den manglende detektion af **Dehallococcoides** sp celler i området, hvor PCE og TCE nedbrydes, og der samtidig er observeret tegn på pyritoxidation, er således ikke udtryk for, at der forekommer kemisk reduktion. Det modsatte – et betydeligt antal **Dehallococcoides** sp celler – ville derimod have indikeret, at der var tale om biologisk nedbrydning og ikke kemisk reduktion.

7 Resultater af modellering af stoftransport og nedbrydning

I dette afsnit sammenfattes resultaterne af et MSc-projekt udført ved University of Neuchatel /60/. Bemærk at det i afsnittet er den studerendes fortolkninger, som gengives.

7.1 IF-RTM 1D simuleringer med PHREEQC-2

De indledende simuleringer viste, at det var nødvendigt at zoneopdele fanen og tilskrive forskellige nedbrydningshastigheder i zonerne. Inddelingen i zoner blev foretaget på grundlag af redoxforhold, dechloreringsgrad og koncentrationer af chlorerede ethener. Inddelingen omfatter følgende zoner:

- 0-1150 m: aerobe, nitratreducerende og manganreducerende forhold, dechloreringsgrad <0,5, højt koncentrationsniveau domineret af PCE,
- $\circ~$ 1150-1650 m: jern reducerende forhold, dechloreringsgrad ~0,5, DCE er helt dominerende
- 1650-2020 m: forhold mindre reducerede end i zonen 1150-1650 m, VC udgør stigende andel af forureningen

De reelle afstande fra kildeområdet ud gennem fanen er anvendt. De svarer til følgende afstande på det geologiske tværsnit i figur 2.3 som resultater af analyserne er præsenteret for i figurerne i afsnit 6: 1150 m ~ ca. 1200 m, 1650 m ~ ca. 1700 m, 2020 m ~ ca. 2125 m. I den sidste zone er det kun den øvre del af fanen som er kortlagt, og hvor forholdene er kendt.

Inddelingen i redoxzoner i rapporten er tolket ud fra de målte redoxparametre på basis af /61/. Ved den afsluttende modellering med PHREEQC-2 er ikke taget højde for retardation ved sorption, jf. afsnit 5.4.

Ved simuleringerne er nedbrydningsraterne for de chlorerede ethener bestemt. Resultaterne er samlet i tabel 7.1. Isotopfraktionering og molfraktioner for de chlorerede ethener i fanen fra modelsimuleringen er ligeledes givet i tabel 7.1.

Modelresultaterne stemmer rimeligt godt overens med resultaterne af analyser af vandprøver fra lokaliteten.

I modellen sker nedbrydningen af PCE og TCE overvejende under nitratmanganreducerende forhold, mens cis-DCE nedbrydes til VC under manganog jernreducerende forhold. Nedbrydningen af cis-DCE til VC er mest effektiv i den mest reducerede del af grundvandsmagasinet. I den første zone er nedbrydningen af cis-DCE meget lille, og koncentrationen stiger. VC dannes i meget beskedent omfang og nedbrydes til ethen (eller andre produkter, ethen er ikke detekteret i felten). I den anden zone stiger nedbrydningshastigheden for cis-DCE og VC. I den tredje zone forbliver nedbrydningshastigheden den samme, men nedbrydningshastigheden for VC aftager lidt, hvorfor andelen af VC tiltager, mens andelen af DCE aftager.

Afstand fra kilden (m)	Chlorerede ethener	1. ordens nedbryd- ningshastighed	3
		(år ⁻¹)	(‰)
0-1150	PCE	0,24	-2,0
	TCE	0,55	-6,5
	cis-DCE	0,0035	-15,5
	VC	0,11	-31,0
1150-1650	PCE	0,24	-2,0
	TCE	0,55	-6,5
	cis-DCE	0,073	-15,5
	VC	0,40	-31,0
1650-2020	PCE	0,24	-2,0
	TCE	0,55	-6,5
	cis-DCE	0,073	-15,5
	VC	0,19	-31,0
Chlorerede ethener	Afstand fra kilden (m)	∂ 13C	Molfraktion (%)
PCE	0	-25,29	86
	2020	+14,64	0
TCE	0	-27,55	11
	200		20
	2020	+6,79	0
DCE	0	-53,52	meget lille
	1200		90
	2020	-14,5	aftagende
VC	300	-65	
	1200		stigende
	2020	-11,98	

 Tabel 7.1 Nedbrydningskonstanter bestemt ved 1D simuleringer med PHREEQC-2 modelkode.

Sammenlignes de i afsnit 6.5 tabel 6.2 estimerede nedbrydningsrater med modelestimaterne i tabel 7.1 ses der rimelig overensstemmelse (samme stør-relsesorden) for PCE og TCE og til dels også for cis-DCE og VC.

7.2 2D simuleringer med MODFLOW og RT3D

2D-simuleringer er udført for strømning med MODFLOW og for stoftransport og nedbrydning med RT3D. I modellen forløber omtrent alle strømningslinier under lokaliteten horisontalt langs med det indlejrede lerlag ved lokaliteten indtil dette forsvinder, hvorefter strømningslinierne dykker mod bunden af magasinet for atter at fortsætte horisontalt. Ved det indlejrede lerlag, som træffes ca. 1300 m nedstrøms lokaliteten, deles strømningslinierne, således at de nedre tvinges nedenom lerlaget mens de øvre tvinges ovenover lerlaget.

Indledende blev udført en lang række modelscenarier for hele fanen. Det viste sig imidlertid umuligt at opnå tilstrækkelig reduktion af koncentrationerne i starten af fanen uden at anvende urealistisk høje sorptionskoefficienter (se afsnit 5.4) og nedbrydningshastigheder. I stedet blev det derfor valgt, at begrænse modelleringen til området startende 350 m nedstrøms lokaliteten med udgangspunkt i de i denne afstand målte koncentrationer.

Der blev udført simuleringer med og uden sorption og med gennemsnittet for de ved 1D-simuleringerne bestemte nedbrydningsrater for hver af de chlorerede ethener (PCE 0,237 år⁻¹, TCE 0,547 år⁻¹, cis-DCE 0,0511 år⁻¹, VC 0,245 år⁻¹) såvel som de nedbrydningsrater, der gav bedst overensstemmelse med de målte koncentrationer i 2020 m's afstand fra lokaliteten, (PCE 1,83 år⁻¹, TCE 1,46 år⁻¹, cis-DCE 0,91 år⁻¹, VC 1,83 år⁻¹ i scenarie med sorption). Resultaterne af simuleringerne er illustreret ved dechloreringsgrad i figur 7.1 fra /60/.



Figur 7.1

Simuleret dechloreringsgrad fra 2-D simuleringer med anvendelse af nedbrydningsrater bestemt ved PHREEQC modellering a) uden sorption, b) nødvendige for at opnå tilstrækkeligt lave koncentrationer yderst i fanen uden sorption, og c) nødvendige for at opnå tilstrækkeligt lave koncentrationer yderst i fanen med sorption . De målte data ses i figur 6.5, hvor en dechloreringsgrad på 50% (0,5) er observeret i ca. 1000 m afstand.

De højere nedbrydningsrater gav rimelig overensstemmelse med de målte koncentrationsniveauer for PCE, TCE og DCE, men for højt koncentrationsniveau for VC. Imidlertid var der en bedre overensstemmelse for andelene af de enkelte chlorerede ethener og dechloreringsgraden for simuleringerne med nedbrydningshastighederne bestemt ved 1D-simuleringerne.

Modelsimuleringerne, som er udført under antagelse om nedbrydning ved reduktiv dechlorering, gav konsekvent for høje koncentrationer af VC. Nedbrydning ved direkte anaerob oxidation af DCE og/eller VC, som formodes at have lavere berigelsesfaktorer, ville resultere i højere nedbrydningsrate for DCE og/eller VC, uden produktion af VC hhv. ethen (og evt. ethan). For VC ville antagelse om nedbrydning af DCE og/eller VC ved direkte anaerob oxidation føre til bedre overensstemmelse med de i fanen observerede koncentrationsforhold.

Ved modelsimuleringer af fanens udbredelse i 3D, bør anvendes zoneopdeling med forskellige nedbrydningsrater i de enkelte zoner.

8 Vurdering af nedbrydning i forureningsfanen i Rødekro

8.1 Nedbrydning i forureningsfanen

De gængse undersøgelser af forureningsfanen viste nedbrydning af PCE via TCE til DCE, mens det på grundlag deraf ikke var muligt at vurdere, om der skete videre nedbrydning af DCE. Disse undersøgelser indikerede, at PCE og TCE blev nedbrudt delvis i den nitratreducerende zone og omsat helt til DCE, hvor fanen synker dybere ned i magasinet og møder manganjernreducerende forhold.

Bestemmelse af kulstof-isotopfraktionering for PCE, TCE, cis-DCE og VC har dokumenteret, at alle fire stoffer nedbrydes i fanen.

I den nitratreducerende zone sker en begyndende nedbrydning af PCE til TCE. Nedbrydningen tiltager ved nedtrængning af fanen i den manganjernreducerende zone (startende ca. 350 m nedstrøms lokaliteten ved B23 og mere udtrykt ca. 750 m nedstrøms lokaliteten), hvor videre nedbrydning af TCE til DCE foregår sideløbende hermed. Fra ca. 750 m nedstrøms lokaliteten ses tillige begyndende nedbrydning af DCE til VC. I den manganjernreducerende zone nedbrydes den resterende PCE og TCE og cis-DCE bliver helt dominerende i den stærkt jernreducerende zone (ca. 1000 – 1700 m fra kildeområdet). Der sker i denne zone og længere nedstrøms, hvor forholdene er knap så reducerede, sideløbende nedbrydning af DCE og VC.

Isotopfraktioneringen af PCE, TCE og DCE er i overensstemmelse med nedbrydning ved reduktiv dechlorering, og indtil ca. 1600 m fra lokaliteten stemmer isotopbalancen hermed. Chlor-isotopfraktionering for DCE viser, at DCE nedbrydes ved reduktiv dechlorering.

Nedbrydningen af VC kan ske ved reduktiv dechlorering eller ved direkte anaerob oxidation. Desværre er koncentrationsniveauet af VC for lavt til at udføre analyse for chlor-isotopfraktionering, som ville kunne vise hvilken nedbrydningsvej VC følger. Under de overvejende jernreducerende eller manganjernreducerende forhold i magasinet forventes VC ikke umiddelbart at nedbrydes ved reduktiv dechlorering. Ved reduktiv dechlorering af VC dannes ethen som nedbrydningsprodukt. Den estimerede koncentration ville være blot ca. 0,5-4 µg/l. Der er ikke detekteret ethen.

Direkte anaerob oxidation af VC er hidtil kun dokumenteret i enkelte laboratorieforsøg. I et af disse var nedbrydning af cis-DCE ved reduktiv dechlorering til VC, som blev nedbrudt ved anaerob oxidation, under jernreducerende forhold det begrænsende trin. Ved anaerob oxidation er slutprodukterne CO_2 og evt. methan. Nedbrydningen af VC sker sideløbende med og tilsyneladende hurtigere end nedbrydningen af cis-DCE, og isotopbalancen indikerer, at slutproduktet er et, der ikke er målt isotopfraktionering for. Dette forløb stemmer bedre overens med nedbrydning ved oxidation end ved reduktiv dechlorering. Da de potentielle nedbrydningsprodukter (ethen, ethan, CO_2) af VC ikke udgør en grundvandsrisiko, er det uden betydning for risikovurderingen, at der ikke er målt isotopfraktionering for disse. Da der er et betydeligt indhold af CO_2 i grundvand, vil isotopfraktionering af CO_2 endvidere ikke afspejle nedbrydningen af VC.

DCE og VC kan alene nedbrydes ved reduktiv dechlorering af **Dehalococcoides** sp. (Dhc) og VC alene af Dhc med **var**A gener. Der er ikke truffet kvantificerbart Dhc eller **var**A i fanen, men set indikation på Dhc i 2 prøver fra B60 sammenfaldende med filtre, hvor der ved isotopfraktionering er dokumenteret nedbrydning af cis-DCE ved reduktiv dechlorering. Da detektionsgrænsen for **var**A er højere end for Dhc kan muligheden for reduktiv dechlorering af VC ikke på grundlag heraf udelukkes, men resultatet er heller ikke i modstrid med tesen om anaerob oxidation af VC.

Estimation af den andel af de chlorerede ethener, der er nedbrudt, indikerer komplet omsætning af PCE og TCE i fanen, men kun ca. 20% til ca. 35% omsætning af DCE, ved reduktiv dechlorering. Hvis VC omsættes ved reduktiv dechlorering, indikerer estimatet, at >30%-40% er omsat. Hvis VC omsættes ved anaerob oxidation, vil omsætningen af VC være større. Der er tegn på at andelen af omsat cis-DCE øges mere med dybden (B60) end med afstanden i den yderste del af fanen, hvor forholdene bliver knap så reducerede, end VC. Dette kan være indikation på, at typen af nedbrydning af cis-DCE og VC er forskellig.

I den yderste del af fanen, efter denne har delt sig i en øvre og en nedre del ved et indlejret lerlag, er det kun den øvre del af fanen, som er kortlagt. Fordelingen mellem øvre og nedre del af fanen er meget usikker. Koncentration, sammensætning og isotopfraktionering for den nedre del af fanen er ukendt i > 1500 m's afstand fra kildeområdet. Det er muligt, at forholdene for nedbrydning af cis-DCE i den nedre del af fanen er mere gunstige end i den øvre del, og at den omsatte andel af stoffet her er større. Resultaterne fra B60 peger i denne retning.

Nedbrydningsraterne i magasinet er stærkt afhængige af redoxforholdene og varierer således betydeligt i mellem forskellige zoner. Ved en zoneopdeling er det imidlertid muligt at beregne nedbrydningsrater for PCE og DCE på basis af isotopfraktioneringsdata. Da TCE og VC dannes og nedbrydes sideløbende vil nedbrydningsraterne ved tilsvarende beregning underestimeres. Den større spredning på berigelseskoefficienter for PCE end de lavere chlorerede ethener resulterer i et stort interval for den beregnede nedbrydningsrate. Da PCE imidlertid nedbrydes helt i denne fane er det af mindre betydning.

8.2 Betydning for risikovurdering og vurdering af afværegemuligheder

Såfremt der ingen nedbrydning skete af DCE ville denne forurening fortsætte med at udbrede sig horisontalt og vertikalt og dermed udgøre en trussel mod grundvandsressourcen i området. En nedbrydning af DCE men manglende nedbrydning af VC ville føre til ophobning og spredning af dette mere sundhedsskadelige stof og således udgøre en tilsvarende eller større risiko for grundvandsressourcen. Ved sammenligning af data fra prøvetagninger i 2004 og 2006 ses i boringerne B58, B60 og B61 en mindre stigning i cis-DCE koncentrationerne (faktor ca. 1,1-7), mens VC koncentrationerne var omtrent ens. Variationer, som følge af f.eks. mindre årstidsvariation i strømningsretning, er imidlertid ukendte, hvorfor det er yderst usikkert, om stigningen i cis-DCE er udtryk for, at fanen fortsat spredes.

Dokumentationen af, at DCE og VC nedbrydes i grundvandsmagasinet, er af afgørende betydning for risikovurderingen for grundvandsmagasinet, idet det betyder, at forureningsfanen udbredes langsommere og evt. er/bliver stationær.

Specielt er den forholdsvis hurtige nedbrydning af VC af stor betydning, idet det betyder, at der ikke vil ske væsentlig ophobning af VC (i den kortlagte del af fanen).

Dokumentationen af, at DCE nedbrydes ved reduktiv dechlorering, er af betydning for vurdering af graden af nedbrydning og dermed for nedbrydningshastigheden for DCE i magasinet. Belysning af nedbrydningsvejen for VC er ligeledes af betydning for vurdering af nedbrydningshastigheden. Risikovurdering for grundvandsmagasinet baseres på stoftransportmodellering og nedbrydningshastigheder er foruden flowhastighed en afgørende parameter for simuleringerne af udbredelsen af forureningen og dermed for risikovurderingen.

En oplagt mulighed for afværgetiltag overfor forureningen i grundvandsmagasinet er stimuleret nedbrydning. Den gennem undersøgelse af isotopfraktionering opnåede viden om nedbrydning, nedbrydningsvej og sammenhæng med redoxforhold er af stor betydning for tilrettelæggelse af effektiv afværge ved stimuleret nedbrydning.

Dokumentationen af, at DCE og VC naturligt nedbrydes i magasinet, minimerer risikoen for, at stimulering af nedbrydning skulle udgøre en risiko for ophobning og yderligere spredning af mere sundhedsskadelige nedbrydningsprodukter. Nedbrydning af DCE og VC under redoxforhold, som er mindre reducerede end almindeligvis anbefalet for reduktiv dechlorering øger sandsynligheden for, at tilstrækkeligt reducerede forhold kan opnås i behandlingszoner for stimuleret nedbrydning.

Isotopfraktionering kan anvendes til dokumentation af stimuleret nedbrydning, herunder af evt. tilsigtet eller utilsigtet forandring af nedbrydningsvejen som følge af stimuleringen.
9 Vurdering af metodens anvendelighed

9.1 På lokaliteten

Der ses betydelig isotopfraktionering for de chlorerede ethener, hvilket dokumenterer nedbrydning af PCE, TCE, cis-DCE og VC i grundvandsmagasinet. Måling af isotopfraktionering har muliggjort estimering af andelen af de chlorerede ethener, som er nedbrudt, og af en nedbrydningsrate for DCE indenfor en redoxzone. Isotopfraktionering har således vist sig at være et stærkt værktøj for vurdering af den naturlige nedbrydning ved Rødekro.

Chlor-isotopfraktionering har vist, at nedbrydningen af DCE sker ved reduktiv dechlorering. Desværre var koncentrationsniveauet af VC for lavt til måling af chlor-isotopfraktionering. Måling af både chlor- og kulstofisotopfraktionering er et værktøj, som kan anvendes til vurdering af nedbrydningsvejen og dermed slutprodukterne for nedbrydning af de chlorerede ethener, når der er forskel på om bindinger mellem chloratom og kulstofatom brydes ved de aktuelle nedbrydningsveje. Dette er af stor betydning for risikovurderingen.

Isotopfraktionering har vist sig at være et særdeles følsomt værktøj for vurdering af, hvornår/hvor nedbrydning af et stof med dannelse af en metabolit starter. Dette har muliggjort en sammenkædning af start af nedbrydningen med en ændring af redoxforholdene.

9.2 For dokumentation af nedbrydning under danske forhold

Ved nedbrydning af chlorerede ethener sker det en betydelig isotopfraktionering, ikke mindst for de lavere chlorerede ethener, hvilket betyder, at isotopfraktioneringsdata for chlorerede ethener er meget entydige mht. nedbrydning.

Geokemisk set er Rødekro repræsentativ for forholdene ved mange danske lokaliteter. I Rødekro er det lykkedes, at relaterer nedbrydningen af PCE, TCE og DCE til en ændring i redoxforhold, som er relateret til pyritoxidation. Denne viden kan være til hjælp ved vurdering af nedbrydningen ved andre danske lokaliteter med tilsvarende geokemiske forhold.

Dokumentation af, at ikke blot moderstoffet men også nedbrydningsprodukterne, specielt VC, nedbrydes, og at der ikke alene er tale om fortynding, har afgørende betydning for risikovurderingen ved de fleste lokaliteter. Dette kan være svært at afgøre alene på grundlag af analyse for moderstof og nedbrydningsprodukter i et flowsystem. Bestemmelse af isotopfraktionering kan dokumentere nedbrydningen heraf.

Der er ofte behov for at kunne vurdere nedbrydningen af specielt nedbrydningsprodukterne ved ret lave koncentrationsniveauer. Udviklingen af analysen for isotopfraktionering af VC ved lave koncentrationsniveauer er således et væsentligt gennembrud for anvendelsen. Det vil være ønskelligt, at analyserne i fremtiden kan udføres på danske analyselaboratorier også ved lave koncentrationsniveauer.

Belysning af nedbrydningsvejen for de chlorerede ethener og dermed af slutprodukterne er også af stor betydning for risikovurderingen, idet en eventuel ophobning af et sundhedsskadeligt nedbrydningsprodukt kan belyses. Nedbrydningsvejen er også af betydning for isotopberigelsen og dermed for vurderingen af nedbrudt andel og nedbrydningsrate, hvilket igen er af betydning for risikovurderingen.

Isotopfraktionering er et stærkt værktøj til at dokumentere nedbrydningen af chlorerede ethener og dermed til vurdering af naturlig nedbrydning såvel som stimuleret nedbrydning af chlorerede ethener under danske forhold. Specielt den forbedrede følsomhed mht. dokumentation af nedbrydning af de lavest chlorerede stoffer bidrager til, at teknikken styrker vurderingen betydeligt sammenholdt med traditionelle undersøgelser.

9.2.1 Begrænsninger i brug af metoden

Ved mange forureninger med chlorerede ethener kan bestemmelse af isotopfraktionering bidrage til at vurdere, om der sker en nedbrydning af stofferne. Der bør dog altid indgå kvantifikation af de chlorerede ethener og deres nedbrydningsprodukter, herunder bestemmelse af molandele og dechloreringsgrad, og bestemmelse af redoxforholdene ved anvendelse af isotopfraktionering til dokumentation af nedbrydning. Endvidere bør man være opmærksom på forhold, som kan begrænse anvendeligheden:

Diffusion af ¹²C er hurtigere end af ¹³C. Ved fordampning og transport i umættet zone og i lavpermeable medier, samt oprensning i lavpermeable medier, hvor diffusiv transport kan være betydende (indtil nær stationære forhold er opnået), kan forskellen i diffusion af isotoperne føre til isotopfraktionering.

Den initielle isotopsammensætning af stofferne afhænger af bl.a. produktionsmetode og kan således variere. Hvis der er flere kilder med forskellig initiel isotopsammensætning, vil det vanskeliggøre vurderingen af nedbrydningen. Er man ikke opmærksom på bidrag fra flere kilder med forskellig isotopsammensætning, kan det føre til over- eller underestimation af nedbrydningen.

Blandingsforureninger med PCE og TCE med forskellig initiel isotopsammensætning kan ligeledes vanskeliggøre vurdering af nedbrydningen.

Ved høje koncentrationer af moderstofferne kan følsomheden for nedbrydningsprodukterne være stærkt forringet, således at det kan være umuligt at bestemme isotopfraktioneringen af f.eks. VC i en prøve med høj TCE koncentration.

Utilstrækkelige data og viden om strømningsforhold, herunder vurdering af strømningslinier, kan gøre vurdering af, om nedbrydning sker i magasinet eller alene under udvaskning til dette umulig.

I denne rapport er fokuseret på nedbrydning af chlorerede ethener. Metoden kan også anvendes for andre organiske stoffer, hvor nedbrydning fører til isotopfraktionering, bl.a. BTEX. Isotopfraktioneringen (berigelsesfaktoren) ved nedbrydning af andre stoffer kan være lille, hvilket fører til, at der skal være nedbrudt en større andel af stoffet før nedbrydningen kan dokumenteres. Afhængigt af initielt koncentrationsniveau og fortynding af fanen kan dette gøre vurdering af om stoffet nedbrydes mere usikker.

9.3 For vurdering af nedbrudt andel og nedbrydningsrater

For lokaliteter, hvor isotopfraktioneringen af chlorerede ethener er bestemt, kan en bedømmelse af, hvor stor en andel af en forurening, der er nedbrudt, baseres på berigelsesfaktorer fra litteraturen for den pågældende nedbrydningsprocess under tilsvarende geokemiske forhold.

For stoffer, som nedbrydes sekventielt, kan den nedbrudte andel vurderes for moderstoffet og evt. nedbrydningsprodukter, som ophobes inden, de nedbrydes videre. Hvorimod, andelen for nedbrydningsprodukter som sideløbende dannes og nedbrydes vil blive underestimeret.

Indenfor en zone med ensartede geokemiske (specielt redox) og hydrogeologiske forhold (bl.a. strømningshastighed) kan nedbrydningsrater tilsvarende estimeres ud fra målt istopfraktionering på basis af berigelsesfaktorer fra litteraturen med samme forbehold mht. sekventiel nedbrydning. De estimerede nedbrydningsrater er stærkt afhængige af zoneopdelingen og detaljeret viden om redoxforhold mv. er således meget væsentlig.

Nedbrydningsrater kan også bestemmes af målt isotopfraktionering ved anvendelse af koblet isotopfraktionering og stoftransportmodellering i f.eks. PREEQC-2 på basis af publicerede berigelsesfaktorer og kalibrering af modellen i forhold til koncentrationsdata fra lokaliteten. I dette tilfælde er det muligt at bestemme nedbrydningsrater for alle nedbrydningsprodukterne fra sekventiel nedbrydning. Også i dette tilfælde er zoneopdeling nødvendig.

Nedbrydningsraterne kan anvendes i stoftransportmodel eller evt. JAGG i forbindelse med risikovurderinger.

Bestemmelsen af nedbrydningsrater på basis af isotopfraktionering og publicerede berigelsesfaktorer er naturligvis behæftet med usikkerhed ikke mindst som følge af usikkerhed på redox zoneinddeling og strømningsforhold. Men det kan potentielt indsnævre intervallet for sandsynlige nedbrydningsrater for stofferne i det givne grundvandsmagasin og dermed forbedre risikovurderingen.

9.3.1 Vurdering af behovet for lokalitetesspecifikke berigelsesfaktorer

Lokalitet-specifikke berigelsesfaktorer for nedbrydning ved reduktiv dechlorering vurderes ikke at ville give nogen effekt af betydning, når andre usikkerheder relateret til opsætning og fortolkning af nedbrydningsforsøg tages i betragtning. Variationen på berigelsesfaktorer for moderproduktet PCE er godt nok relativt stor, omkring 1 størrelsesorden (faktor 10), men det er sjældent nedbrydningen af PCE til TCE, som er det afgørende trin. For de lavere chlorerede nedbrydningsprodukter er variationen væsentligt mindre, TCE ca. faktor 3 og cis-DCE og VC mindre end faktor 2.

Der eksisterer imidlertid ikke berigelsesfaktorer for f.eks. anaerob oxidation eller nedbrydning af DCE og VC under mangan- eller jernreducerende forhold i det hele taget.

Bestemmelse af berigelsesfaktorer for DCE og VC under manganjernreducerende forhold ved laboratorieforsøg med materialer fra Rødekro er af stor interesse, da det kan forbedre vurderingen af nedbrydningshastighed for de chlorerede ethener under disse forhold. I et lukket system ville det formodentlig også være muligt at dokumentere nedbrydningsvejene for DCE og VC med større sikkerhed, bl.a. ved chlor-isotopfraktionering for VC.

Referenceliste

- /1/ Hedeselskabet, 2006. Tidligere renseri, Clip Rens, Fladhøjvej 1, Rødekro. Fanekortlægning og risikovurdering. Sønderjyllands Amt. November, 2006.
- /2/ Larsen, T., 2007. Oprensning af kildeområde med damp udfordringer i den mættede zone. Det tidligere centralrenseri i Rødekro. ATV Vintermøde om jord- og grundvandsforurening. Marts 2007.
- /3/ Jørgensen, T.H., Scheutz, C., Durant, N.D., Cox, E., Bordum, N.E., Rasmussen, P., og Bjerg, P.L., 2005. Stimuleret in situ reduktiv deklorering. Videnopsamling og screening af lokaliteter. Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt, 983. pp 1-153.
- /4/ Bjerg, P.L., Hansen, M.H., Christiansen, C., Scheutz, C., og Broholm, M.M., 2007. Anaerob deklorering og oprensning af lavpermeable aflejringer. DTU. <u>sara.er.dtu.dk</u>
- /5/ Bradley, P.M., Landmeyer, J.E., og Dinicola, R.S., 1998. Anaerobic oxidation of (1,2-14C)dichloroethylene under Mn(IV)-reducing conditions. Appl. Env. Microbiol., 64(4), 1560-1562.
- /6/ Bradley, P.M., og Chapelle, F.H., 1997. Kinetics of DCE and VC mineralization under methanogenic and Fe(III) reducing conditions. Environ. Sci. Technol., 31(9), 2692-2696.
- /7/ Bradley, P.M., 2000. Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems. Hydrogeol. J., 8, 104-111.
- /8/ Reitzel, L.A., 2005. Quantification of natural attenuation using analyticalchemical tools. Ph.D.-thesis. Environment and Resources. Technical University of Denmark. ISBN 87-89220-81-1.
- /9/ Aravena, R. og Hunkeler, D., 2004. Anvendelse af stabile isotoper ved grundvandsundersøgelse. Vintermøde om Jord- og Grundvandsforurening. ATV Jord og Grundvand. Vingsted, marts 2004.
- /10/ Meckenstock, R.U., Morash, B., Griebler, C., og Richnow, H.H., 2004. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. J. Contam. Hydrol., 75, 215-255.
- /11/ Bouchard, D., Hunkeler, D., Höhener, P, Aravena, R., Broholm, M., Kjeldsen, P., (2005). Use of stable isotope analysis to assess biodegradation of petroleum hydrocarbons in the unsaturated zone. Laboratory studies, field studies and mathematical simulations. In Nützmann, G., Viotti, P., Aagaard, P. (Eds). Reactive Transport in in Soil and Groundwater. Processes and Models. Springer. Berlin, 2005, 17-38.
- /12/ Hunkeler, D., Chollet, N., Pittet, X., Aravena, R., Cherry, J.A., Parker, B.L., 2004. Effect of source variability and transport processes on car-

bon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers. J. Contam. Hydrol., 74, 265-284.

- /13/ Hunkeler, D., 2007. "Isotope fractionation during transformation processes". Kapitel 8 til bog med oversigt over berigelsesfaktorer for isotopfraktionering ved nedbrydning af chlorerede stoffer. Endnu ikke publiceret.
- /14/ Hunkeler, D., Aravena, R., og Cox, E., 2002. Carbon isotopes as a tool to evaluate the origin and fate of vinyl chloride: Laboratory experiments and modelling of isotope evolution. Environ. Sci. Technol., 36, 3378-3384.
- /15/ Hunkeler, D., Aravena, R., og Butler, B.J., 1999. Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable isotope ratios: Microcosm and field studies. Environ. Sci. Technol., 33, 2733-2738.
- /16/ Lollar, B.S., Slater, G.F., Ahad, J., Sleep, B., Spivack, J., Brennan, M., og MacKenzie, P., 1999. Contrasting carbon isotope fractionation during biodegradation of trichloroethylene and toluene: Implications for intrinsic bioremediation. Organic Geochem., 30, 813-820.
- /17/ Bloom, Y., Aravena, R., Hunkeler, D., Edwards, E., og Frape, S.K., 2000. Environ. Sci. Technol., 34, 2768-2772.
- /18/ Nijenhuis, I., Nikolausz, M, Köth, A., Felföldi, T., Weiβ, H., Drangmeister, J., Grossmann, J., Kästner, M., og Richnow, H-H., 2007. Assessment of the natural attenuation of chlorinated ethenes in an anaerobic contaminated aquifer in the Bitterfeld/Wolfen area using stable isotope techniques, microcosm studies and molecular biomarkers. Chemosphere, 2, 300-311.
- /19/ Nijenhuis, I., Andert, J., Beck, K., Kästner, M., Diekert, G., og Richnow, H-H., 2005. Stable isotope fractionation of tetrachloroethene during reductive dechlorination by Sulfurospirillum multivorans and Desulfitobacterium sp. Strain PCE-S and abiotic reactions with cyanocobalamin. Appl. Environ. Microbiol., 71(7), 3413-3419.
- /20/ Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Sleep, B., og Edwards, E., 2001. Variability in carbon isotopic fractionation during biodegradation of chlorinated ethenes: implications for field applications. Environ. Sci. Technol., 35, 901-907.
- /21/ Chu, K-H., Mahendra, S., Song, D.L., Conrad, M.E., og Alvarez-Cohen, L., 2004. Stable carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of chlorinated ethenes. Environ. Sci. Technol., 38, 3126-3130.
- /22/ Barth, J.A.C., Slater, G., Schuth, C., Bill, M., Downey, A., Larkin, M., og Kalin, R.M., 2002. Carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of trichloroethene by Burkholderia cepaca G4: a tool to map degradation mechanisms. Appl. Environ. Microbiol., 68(4), 1728-1734.
- /23/ Brungard, K., Mandernack, K.W., Munakata-Marr, J., og Johnson, C., 1999. Fractionation of carbon isotopes during the degradation of dichloroethylene by methanothrophic bacteria. Abstract presented at: In

Situ and On-Site Bioremediation, the $\mathbf{5}^{^{th}}$ international symposium, San Diego, CA.

- /24/ Chartrand, M.M.G., Waller, A., Mattes, T.E., Elsner, M., Lacrampe-Couloume, G., Gosset, J.M., Edwards, E.A., og Lollar, B.S., 2005. Carbon isotopic fractionation during aerobic vinyl chloride degradation. Environ Sci. Technol., 39, 1064-1070.
- /25/ Kirtland, B.C., Aelion, C.M., Stone, P.A., og Hunkeler, D., 2003. Isotopic and geochemical assessment of in situ biodegradation of chlorinated hydrocarbons. Environ. Sci. Tech., 37, 4205-4212.
- /26/ Slater, G.F., Lollar, B.S., Lesage, S., og Brown, S., 2003. Carbon isotope fractionation of PCE and TCE during dechlorination by vitamin B12. GWMR, 23(4), 59-67.
- /27/ Dayan, H., Abrajano, T., Stuchio, N.C., og Winsor, L., 1999. Carbon isotopic fractionation during reductive dehalogenation of chlorinated ethenes by metallic iron. Organic geochem., 30, 755-763.
- /28/ Schüth, C., Bill, M., Barth, J.A.C., Slater, G.F., og Kalin, R.M., 2003. Carbon isotope fractionation during reductive dechlorination of TCE in batch experiments with iron samples from reactive barriers. J. Contam. Hydrol., 66, 25-37.
- /29/ Hunkeler, D., Aravena, R., Parker, B.L., Cherry, J.A., og Diao, X., 2003. Monitoring oxidation of chlorinated ethenes by permanganate in groundwater using stable isotopes: Laboratory and field studies. Environ. Sci. Technol., 37(4), 798-804.
- /30/ Poulson, S.R., og Naraoka, H., 2002. Carbon isotope fractionation during permanganate oxidation of chlorinated ethylenes (cDCE, TCE, PCE). Environ. Sci. Technol., 36, 3270-3274.
- /31/ Hirschorn, S.K., Dinglasan, M.J., Elsner, M., Mancini, S.A., Lacrampe-Couloume, G., Edwards, E.A., og Lollar, B.S., 2004. Pathway dependent isotopic fractionation during aerobic biodegradation of 1,2dichloroethane. Environ. Sci. Technol., 38, 4775-4781.
- /32/ Elsner, M., Haderlein, S.B., Kellerhals, T., Luzi, S., Zwank, L., Angst, W., og Schwarzenbach, R.P., 2004. Mechanisms and products of surface-mediated reductive dehalogenation of carbon tetrachloride by Fe(II) on goethite. Environ. Sci. Tech. 38, 2058-2066.
- /33/ Heraty, L.J., Fuller, M.E., Huang, L. Abrajano, T., og Sturchio, N.C., 1999. Isotope fractionation of carbon and chlorine by by microbial degradation of dichloromethane. Organic Geochem., 30, 793-799.
- /34/ Nikolausz, M., Nijenhuis, I., Ziller, K., Richnow, H:H:, og Kästner, M., 2005. Stable carbon isotope fractionation during degradation of dichloromethane by methylothrophic bacteria. Environ. Microbiol., 8(1), 156-164(9).
- /35/ Hunkeler, D., Aravena, R., og Cox, E., 2002. Assessment of degradation pathways at sites with complex contaminant mixtures using isotopes. In A.R. Gavaskar and A.S.C. Chen (Eds.), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey, CA. Batelle Press, Columbus, OH.

- /36/ Griebler, C., Adrian, L., Meckenstock, R.U., og Richnow, H.H., 2004. Stable carbon isotope fractionation during aerobic and anaerobic transformation of trichlorobenzene. FEMS Microbiol. Ecol., 48, 313-321.
- /37/ Hunkeler, D, og Aravena, R., 2000. Evidence of substantial carbon isotope fractionation among substrate, inorganic carbon, and biomass during aerobic mineralization of 1,2-dichloroethane by Xanthobacter autotrophicus. Appl. Environ. Microbiol., 66(11), 4870-4876.
- /38/ Vieth, A., Kästner, M., Schirmer, M., Weiβ, H., Gödeke, S., Meckenstock, R.U., og Richnow, H.H., 2005. Monitoring In Situ biodegradation of benzene and toluene by stable carbon isotope fractionation. Environ. Toxicol. Chem., 24(1), 51-60.
- /39/ Morasch, B., Richnow, H.H., Vieth, A., Schink, B., og Meckenstock, R.U., 2004. Stable isotope fractionation caused by glycyl radical enzymes during bacterial degradation of aromatic compounds. Appl. Environ. Microbiol., 70(5), 2935-2940.
- /40/ Morasch, B., Richnow, H.H., Schink, B., Vieth, A., og Meckenstock, R.U., 2002. Carbon and hydrogen stable isotope fractionation during aerobic bacterial degradation of aromatic compounds. Appl. Environ. Microbiol., 68(10), 5191-5194.
- /41/ Morasch, B., Richnow, H.H., Schink, B., og Meckenstock, R.U., 2001. Stable hydrogen and carbon isotope fractionation during microbial toluene degradation: Mechanistic and ebnironmental aspects. Appl. Environ. Microbiol., 67(10), 4842-4849.
- /42/ Hunkeler, D., Andersen, N., Aravena, R., Bernasconi, S.M., og Butler, B.J., 2001. Hydrogen and carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of benzene. Environ. Sci. Technol., 35, 3462-3467.
- /43/ Richnow, H.H., Annweiler, E., Michaelis, W., og Meckenstock, R.U., 2003. Microbial in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer monitored by carbon isotope fractionation. J. Contam. Hydrol., 65, 101-120.
- /44/ Steinbach, A., Seifert, R., Annweiler, E., og Michaelis, W., 2004. Hydrogen and carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons – A field study. Environ. Sci. Technol., 38, 609-616.
- /45/ Ahad, J., Lollar, B.S., Edwards, E.A., Slater, G.F., og Sleep, B.E., 2000. Carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of toluene: implications for intrinsic bioremediation. Environ. Sci. Technol., 34, 892-896.
- /46/ Meckenstock, R.U., Morasch, B., Kästner, M, Vieth, A., og Richnow, H.H., 2002. Assessment of bacterial degradation of aromatic hydrocarbons in the environment by analysis of stable carbon isotope fractionation. Water, Air and Soil Pollut., 2, 141-152.
- /47/ Peter, A., Steinbach, A., Liedl, R., Ptak, T., Michaelis, W., og Teutsch, G., 2004. Assessing microbial degradation of o-xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analysis. J. Contam. Hydrol., 71, 127-154.

- /48/ Riis, C.E., Mygind, M.M., Christensen, A.G., Olsen, F.H., og Hunkeler, D., 2005. Isotopfraktionering som beslutningsværktøj i moniteret naturlig nedbrydning af olieforurening. ATV Vintermøde om jord- og grundvandsforurening. Vingstedcentret, marts 2005.
- /49/ Griebler, C., Safinovski, M., Vieth, A., Richnow, H.H., og Meckenstock, R.U., 2004. Combined application of stable isotope analysis and specific metabolites determination for assessing in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a tager oil-contaminated aquifer. Environ. Sci. Technol., 38, 617-631.
- /50/ Richnow, H.H., Meckenstock, R.U., Reitzel, L.A., Baun, A., Ledin, A., og Christensen, T.H., 2003. In situ biodegradation determined by carbon isotope fractionation of aromatic hydrocarbons in an anaerobic landfill leachate plume (Vejen, Denmark). J. Contam. Hydrol., 64, 59-72.
- /51/ Somsamak, P., Richnow, H.H., og Häggblom, M.M., 2005. Carbon isotopic fractionation during anaerobic biotransformation of methyl tertbutyl ether and tert-amyl methyl ether. Environ. Sci. Technol., 39, 103-109.
- /52/ Hunkeler, D., Butler, B.J., Aravena, R., og Barker, J.F., 2001. Monitoring biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) using compoundspecifik carbon isotope analysis. Environ. Sci. Technol., 35, 676-681.
- /53/ Sturchio, N.C., Hatzinger, P.B., Arkins, M.D., Suh, C. og Heraty, L.J., 2003. Chlorine isotope fractionation during microbial reduction of perchlorate. Environ. Sci. Technol., 37, 3859-3863.
- /54/ Ward, J.A.M., Ahad, J.M.E., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G.F., Edwards, E.A., og Lollar, B.S., 2000. Hydrogen isotope fractionation during methanogenic degradation of toluene: Potential for direct verification of bioremediation. Environ. Sci. Technol., 34,4577-4581.
- /55/ Knöller, K., Vogt, C., Richnow, H.H., og Weise, S.M., 2006. Sulfur and oxygen isotope fractionation during benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene degradation by sulfate-reducing bacteria. Environ. Sci. Technol., 40, 3879-3885.
- /56/ Van Breukelen, B.M., Hunkeler, D., og Volkering, F., 2005. Quantification of sequential chlorinated ethene degradation by use of a reactive transport model incorporating isotope fractionation. Environ. Sci. Technol., 39,4189-4197.
- /57/ Morrill, P.L., Sleep, B.E., Slater, G.F., Edwards, E.A., og Lollar, B.S., 2006. Evaluation of isotopic enrichment factors for the biodegradation of chlorinated ethenes using parameter estimation model: Toward an improved quantification of biodegradation. Environ. Sci. Technol., 40, 3886-3892.
- /58/ Elsner, M., Zwank, L., Hunkeler, D., og Schwarzenbach, R.P., 2005. A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants. Environ. Sci. Technol., 39(18), 6896-6916.

- /59/ Shouakar-Stash, O., Drimmie, R.J., Zhang, M., og Frape, S.K., 2006. Compound-specific chlorine isotope ratios of TCE, PCE and DCE isomers by direct injection using CF-IRMS. Appl. Geochem., 21, 766-781.
- /60/ Jeannotat, S., 2006. Chlorinated ethenes biodegradation isotopic and geochemical approach and simulation on the site of Rødekro (Denmark). M.Sc.-projekt. Centre for Hydrogeology. University of Neuchatel.
- /61/ Christensen, H., Bjerg, P.L., Banwarth, S.A., Jakobsen, R., Heron, G., og Albrechtsen, H.-J., 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. J. Contam. Hydrol., 45, 165-241.
- /62/ Appelo, C.A.J., og Postma, D., 2005. Geochemistry, groundwater and pollution. 2. edition. A.A. Balkema publishers. 649pp.
- /63/ Lee, W., og Batchelor, B., 2002. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 1. Pyrite and Magnetite. Environ Sci. Technol., 36(23): 5147-5154.
- /64/ Lee, W., og Batchelor, B., 2002. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 1. Green rust. Environ Sci. Technol., 36(24): 5348-5354.
- /65/ Weerasooriya, R., og Dharmasena, B., 2001. Pyrite-assisted degradation of trichloroethene (TCE). Chemosphere, 42: 389-396.
- /66/ Butler E.C., og Hayes, K.F., 2001. Factors influencing rates and products in the transformation of trichloroethene by iron sulfide and iron metal. Environ. Sci. Tech., 35(19): 3884-3891.
- /67/ Scheutz, C., Hansen, M.M., og Bjerg, P.L., 2006. Naturlig og stimuleret nedbrydning af 1,1,1-TCA. Danmarks Tekniske Universitet. ISBN: 87-91855-21-7. <u>sara.er.dtu.dk</u>
- /68/ Morrill, P.L., LaCrampe-Coulome, G., Slater, G.F., Sleep, B.E., Edwards, E.A., McMaster, M.L., Major, D.W., og Lollar, B.S., 2005. Quantifying chlorinated ethane degradation during reductive dechlorination at Kelly AFB using stable carbon isotopes.
- /69/ Scheutz, C., Begtrup, E., og Bjerg, P.L., 2006. Udbredelse af Dehalococcoider i danske grundvandsakviferer. Danmarks Tekniske Universitet. ISBN: 87-91855-23-3. <u>sara.er.dtu.dk</u>
- /70/ Hansen, M., 2005. redoxprocessors betydning for in situ oprensning af klorerede opløsningsmidler i grundvand. Eksamensprojekt ved Institut for Miljø og Ressourcer. Danmarks Tekniske Universitet.
- /71/ Bradley, P.M., og Chapelle, F.H., 1999. Methane as a product of chloroethene biodegradation under methanogenic conditions. Environ. Sci. Technol., 33(4), 653-656.
- /72/ Bradley, P.M., Chapelle, F.H., 1999. Role for acetothrophic methanogens in methanogenic biodegradation of vinyl chloride. Environ. Sci. Technol., 33(19), 3473-3476.
- /73/ Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., og Larsen, F., 1991. Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: Water chemistry, reduction

processes, and geochemical modeling. Water Resour. Res., 27(8), 2027-2045.

- /74/ Bælum, J., Henriksen, T., Hansen, H.C.B., og Jacobsen, C.S., 2006. Degradation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid in top- and subsoil is quantitatively linked to the class III *tid*A gene. Appl. Environ. Microbiol. 72(2): 1476-1486.
- /75/ Lee, P.K.H., Conrad, M.E., og Alvarez-Cohen, L., 2007. Stable carbon isotope fractionation of chloroethenes by dehalorespiring isolates. Environ. Sci. Technol. 41(12): 4277-4285.
- /76/ Van Breukelen, B.M., 2007. Quantifying the degradation and dilution contribution to natural attenuation of contaminants by means of an open system Raileigh Equation. Environ. Sci. Technol., 41, 4980-4985.
- /77/ JAGG-model fra Miljøstyrelsen, www.mst.dk
- /78/ Abe, Yumiko (2007). Use of stable isotope analyses to assess natural attenuation of chlorinated ethenes in groundwater. Ph.D. thesis. University of Neuchatel.
- /79/ Munch, M., Jacobsen, C.S. (2007). Rapport. Kvantificering af DNA I miljøprøver fra Rødekro. GEUS.