

# Vurdering af naturlig nedbrydning af tjærestoffer i grundvand. Ringe Tjære- og Asfaltfabrik, Ringe, Fyn

Mette M. Broholm<sup>1,2</sup>, Mette M. Christophersen<sup>3</sup>,  
Claus Westergaard<sup>2</sup>, Hans C. L. Hansen<sup>2</sup>,  
Dorthe L. Baun<sup>4</sup>, Lizzi Andersen<sup>4</sup>, Nis Hansen<sup>5</sup>,  
Daniel Hunkeler<sup>6</sup>, Knud E. Klint<sup>7</sup> og Hans Skou<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Institut for Vand- og Miljøteknologi,  
Danmarks Tekniske Universitet (DTU Miljø)

<sup>2</sup>Orbicon,

<sup>3</sup>Region Syddanmark

<sup>4</sup>DHI Vand og Miljø

<sup>5</sup>Eurofins,

<sup>6</sup>University of Neuchatel, Schweiz

<sup>7</sup>Danmarks Geologiske Undersøgelse

Miljøprojekt Nr. 1267 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 AND CONCLUSIONS	11
1 INDLEDNING	17
1.1 FORMÅL	18
1.2 STRATEGI	18
2 LOKALITETEN	21
2.1 BESKRIVELSE AF LOKALITETEN	21
2.2 GEOLOGI OG HYDROGEOLOGI	22
2.3 JORD- OG GRUNDEVANDSFORURENING	24
2.3.1 <i>Konceptuel model</i>	24
2.3.2 <i>Jordforurening</i>	25
2.3.3 <i>Grundvandsforurening</i>	29
3 LITTERATURSTUDIE AF TRANSPORT OG NEDBRYDNING AF TJÆREKOMPONENTER I JORD OG GRUNDEVAND	35
3.1 SAMMENSÆTNING, TRANSPORT OG OPLØSNING AF TJÆRE	35
3.1.1 <i>Sammensætning af tjære</i>	35
3.1.2 <i>Transport og fordeling af tjære</i>	40
3.1.3 <i>Opløsning af tjærestoffer</i>	41
3.2 TRANSPORT OG NEDBRYDNING AF TJÆRESTOFFER I MORÆNELER	47
3.2.1 <i>Tilbageholdelse ved sorption samt matrixdiffusion i sprækket moræneler</i>	47
3.2.2 <i>Nedbrydning i sprækket moræneler</i>	53
3.3 TRANSPORT OG NEDBRYDNING AF TJÆRESTOFFER I GRUNDEVANDSMAGASIN	55
3.3.1 <i>Tilbageholdelse ved sorption i sandmagasin</i>	55
3.3.2 <i>Nedbrydning i sandmagasin under forskellige redoxforhold</i>	57
4 UNDERSØGELSESMETODER FOR VURDERING/DOKUMENTATION AF NATURLIG NEDBRYDNING	65
4.1 UDVIKLING I STOFSAMMENSÆTNING OG PÅVIRKNING AF REDOXFORHOLD	65
4.2 SPECIFIKKE NEDBRYDNINGSPRODUKTER	66
4.3 ISOTOPFRAKTIONERING	67
4.4 NEDBRYDNINGSFORSØG	68
4.5 STOFTRANSPORTMODELLERING	69
5 FELTUNDERSØGELSER AF NATURLIG NEDBRYDNING	71
5.1 UNDERSØGELSER	71
5.2 REDOXFORHOLD	72
5.3 UDVIKLING I STOFSAMMENSÆTNING	78

5.3.1	<i>Ændringer af den andel af det totale indhold af tjærestoffer, der udgøres af de enkelte stofgrupper</i>	78
5.3.2	<i>Ændringer i andel af enkeltstoffer i gruppen BTEX og naphthalener.</i>	81
5.3.3	<i>Ændringer i sammensætningen af phenoler i forureningsfanen i grundvandet.</i>	86
5.3.4	<i>Ændring af sammensætning af NSO-forbindelser i grundvand.</i>	90
5.3.5	<i>Problemstoffer</i>	93
5.4	SPECIFIKKE NEDBRYDNINGSPRODUKTER	95
5.5	ISOTOPFRAKTIONERING	96
5.6	SAMLET VURDERING AF NATURLIG NEDBRYDNING UD FRA FELTUNDERSØGELSER	99
<b>6</b>	<b>NEDBRYDNINGSFORSØG</b>	<b>101</b>
6.1	PRØVETAGNING AF AKVIFERMATERIALE OG GRUNDVAND	101
6.2	DESIGN, OPSÆTNING OG GENNEMFØRELSE AF NEDBRYDNINGSFORSØG	102
6.2.1	<i>Design</i>	102
6.2.2	<i>Gennemførelse af nedbrydningsforsøg</i>	105
6.3	FORSØGSOVERSIGT	107
6.4	RESULTATER	107
6.5	VURDERING AF NEDBRYDNINGSRATER	114
6.6	VURDERING AF NEDBRYDNING I ZONER I GRUNDVANDSMAGASINET	118
<b>7</b>	<b>STOFTRANSPORTMODELLERING</b>	<b>121</b>
7.1	MODELOPSÆTNING	121
7.2	ZONERING AF GRUNDVANDSMAGASIN OG VALG AF SCENARIER	122
7.3	SIMULERINGSRESULTATER	124
7.4	VURDERING AF SIMULEREDE SCENARIER	132
7.5	VURDERING AF PÅVIRKNING AF GRUNDVANDSRESSOURCEN	134
<b>8</b>	<b>VURDERING AF NATURLIG NEDBRYDNING I FORURENINGSFANEN VED RTA</b>	<b>139</b>
<b>9</b>	<b>VURDERING AF PÅVIRKNINGEN AF GRUNDVANDSRESSOURCEN OG RISIKOEN FOR PÅVIRKNING AF VANDFORSYNINGEN</b>	<b>141</b>
<b>10</b>	<b>VURDERING AF METODERNES ANVENDELIGHED</b>	<b>143</b>
10.1	UDVIKLING I STOFSAMMENSÆTNING	143
10.2	REDOXPARAMETRE	143
10.3	SPECIFIKKE NEDBRYDNINGSPRODUKTER	143
10.4	ISOTOPFRAKTIONERING	144
10.5	NEDBRYDNINGSFORSØG	144
10.5.1	<i>Nedbrydningsrater</i>	145
10.6	STOFTRANSPORTMODELLERING	146
10.7	"LINE OF EVIDENCE"	147
	<b>REFERENCELISTE</b>	<b>149</b>

# Forord

Ringe Tjære- og Asfaltfabrik (RTA) har anvendt lokaliteten, registreret som depot nr. 473-14, i årene 1929-1962. Som følge af RTAs aktiviteter på grunden er jord og grundvand forurenet med tjære eller tjærekomponenter. Ved undersøgelser af forureningen på lokaliteten er konstateret udbredt forurening med tjære i fyld og moræner på grunden. I den sydlige ende af grunden optræder særlig kraftig tjæreforurening, og en fane med høje koncentrationer af tjærekomponenter udbreder sig mere end 100 m mod sydvest i den nedre del af sandmagasinet.

Der er foretaget en lang række undersøgelser og vurderinger af forureningsudbredelse, risiko og oprensningmuligheder for denne lokalitet. Blandt disse adskillige med relation til vurdering af naturlig nedbrydning af tjærestoffer. Samlet set er der tale om meget grundige vurderinger på basis af nye/innovative såvel som traditionelle metoder.

I denne rapport er litteraturstudie, undersøgelsesresultater og vurderinger med relation til transport og nedbrydning sammenfattet. Resultater fra den igangværende supplerende undersøgelse er medtaget i denne rapport, hvor disse giver en nærmere afklaring omkring nedbrydningsforholdene.

Rapporten omhandler en vurdering af fordeling, transport og nedbrydning af tjærestoffer ved lokaliteten samt risikovurdering for grundvandsressourcen baseret på:

- Litteraturstudie baseret på tidligere forskningsprojekter på lokaliteten /1/
- Feltundersøgelser, herunder analyser for isotopfraktionering og specifikke nedbrydningsprodukter for udvalgte tjære stoffer /4/
- Laboratorieforsøg til vurdering af nedbrydning af udpegede problemstoffer under naturlige forhold og ved stimulering af nedbrydning /5/
- Stoftransportmodellering med nedbrydning /6/
- Risikovurdering /7/

Rapporten er sammenfattet af Mette M. Broholm, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet (DTU Miljø) og Mette Christophersen, Region Syddanmark. Sammenskrivningen er finansieret af Miljøstyrelsen.

De undersøgelser som ligger til grund for rapporten er udført i samarbejde mellem Orbicon (ved Claus Westergaard, Mette M. Broholm og Hans C. L. Linderoth), DTU Miljø (tidligere M&R, DTU, ved Mette M. Broholm) og Danmarks Geologiske Undersøgelse (GEUS, ved Knud E. Klint). Endvidere har DHI Vand og Miljø (ved Dorte L. Baun og Lizzi Andersen) bidraget ved udførelse af anaerobe nedbrydningsforsøg, Eurofins (ved Nis Hansen) med udvikling af metode og analyse for specifikke nedbrydningsprodukter og University of Neuchatel (ved Daniel Hunkeler) med analyser for isotopfraktionering for BTEX. Undersøgelserne er udført for Fyns Amt / Region Syd-

danmark (ved Mette Christophersen og Hans Skou), som har betalt for alle undersøgelserne.

# Sammenfatning og konklusioner

Ringe Tjære- og Asfaltfabriks (RTA) aktiviteter på grunden har ført til jord- og grundvandsforurening med tjære eller tjærekomponenter. Ved undersøgelser af forureningen på lokaliteten er konstateret udbredt forurening med tjære i fyld og moræneler på grunden. I den sydlige ende af grunden optræder særlig kraftig tjæreforurening, og en fane med høje koncentrationer af tjærekomponenter udbreder sig mere end 100 m mod sydvest i den nedre del af sandmagasinet.

Der er foretaget en lang række undersøgelser og vurderinger af forureningsudbredelse, risiko og oprensningmuligheder for denne lokalitet. Blandt disse adskillige med relation til vurdering af naturlig nedbrydning af tjærestoffer. Samlet set er der tale om meget grundige vurderinger på basis af nye/innovative såvel som traditionelle metoder.

Formålet med denne rapport er, at foretage en sammenfattende beskrivelse af:

- fordeling, transport og naturlig nedbrydning af tjærestoffer ved lokaliteten baseret på litteraturstudie, resultater af feltundersøgelser og laboratorieforsøg samt stoftransportmodellering
- risikovurdering for grundvandsmagasinet
- mulighed for stimulering af nedbrydning
- anvendeligheden af naturlig eller stimuleret nedbrydning som afværget metode
- vurdering af de anvendte metoder og "line of evidence"

Da det i denne sag er meget vigtigt at få sikkerhed i vurderingen af naturlige nedbrydning er der anvendt flere forskellige metoder med henblik på at opnå dokumentation "line of evidence" for nedbrydningen. Disse har omfattet:

- Litteraturgennemgang af forskningsprojekter omkring transport og nedbrydning af tjærestoffer, med fokus på forsøg udført på eller i relation til lokaliteten
- Kortlægning og karakterisering af jordforurening med tjære i kildeområdet med henblik på vurdering af udvaskning (specielt stofsammensætning)
- Kortlægning af forureningsfane og karakterisering af grundvandsforurening (stofsammensætning) samt redoxforhold til vurdering af nedbrydningsforhold
- Analyser af isotopfraktionering for specifikke stoffer i grundvandsprøver til dokumentation af nedbrydning
- Analyser for specifikke nedbrydningsprodukter i grundvandsprøver til dokumentation af nedbrydning

- Anaerobe nedbrydningsforsøg for problemstoffer (med og uden stimulering) til vurdering af nedbrydelighed af problemstoffer, mulighed for stimulering af nedbrydning samt bestemmelse af nedbrydningsrater
- Stoftransportmodellering for forskellige scenarier mht. naturlig nedbrydning for kalibrering af nedbrydningsrater i forhold til observeret forureningsudbredelse og med henblik på vurdering af fremtidig udvikling i forureningsudbredelsen.

På den sydlige del af kildegrunden findes kraftig forurening med tjære ned til mere end 17 m u.t. Tjæren er som fri fase trængt ned under det primære grundvandsspejl i et område, hvor moræneleren dykker ned under grundvandsspejlet.

Den fri tjærefase nær ved og under grundvandsspejlet medfører en kraftig lokal påvirkning af grundvandet med opløste tjærekompener. De dominerende stofgrupper i grundvandet er aromatiske kulbrinter (BTEX og naphthalener), phenoler og NSO-forbindelser. Koncentrationsniveauet i grundvandet i kildeområdet for disse grupper er på 1-100 mg/l. En smal forureningsfane med meget høje koncentrationer af tjærestoffer udbreder sig fra kildeområdet i det primære grundvandsmagasin - først i vestlig retning samtidig med at fanen dykker og derefter i sydlig retning. Forureningsfanen følger en nord-sydgående erosionskanal i moræneleren. Fanen kan følges ca. 150 m nedstrøms kildegrunden og den afgrænses af boringer udført i en igangværende undersøgelse ca. 170 m nedstrøms kilden.

Naturlig nedbrydning kan belyses ved traditionelle analyser for forureningskomponenter og redoxfølsomme parametre. Specielt for de sværest nedbrydelige stoffer er det imidlertid ikke muligt at vurdere, om de nedbrydes, alene ud fra viden om koncentrationer af disse og de øvrige forureningskomponenter. Påvirkningen af de redoxfølsomme parametre kan ofte relateres til nedbrydningen af lettere nedbrydelige forureningskomponenter og i forureningsfanen, hvor stofkoncentrationer er fortyndet, ses ofte ingen påvirkning af redox.

Isotopfraktionering og bestemmelse af specifikke nedbrydningsprodukter er metoder, som kan dokumentere nedbrydningen af specifikke stoffer i felten. Disse teknikker er foruden traditionelle undersøgelser anvendt for vurdering af nedbrydningen ved RTA.

Endelig kan potentialet for naturlig nedbrydning af specifikke problemstoffer undersøges i lokalitetsspecifikke laborieforsøg. I sådanne forsøg kan effekten på koncentrationen af stoffet ved nedbrydning adskilles fra effekter på koncentrationerne fra andre processer som opløsning og fortynding.

Stoftransportmodellering giver mulighed for at sammenholde modelresultater for udbredelsen/koncentrationsfordelingen af problemstofferne ved forskellige scenarier med forskellige zoner (f.eks. redoxbestemte) med og uden nedbrydning eller med forskellige nedbrydningsrater med de målte koncentrationer i fanen. Endelig giver modellering mulighed for efterfølgende at vurdere omfanget af påvirkning af grundvandsressourcen nu og i fremtiden ved de forskellige relevante scenarier.

Centralt i kildeområdet optræder samtlige tjærestoffer fra stofgrupperne BTEXN, phenoler og NSO-forbindelser i betydelige koncentrationer og i andele som afspejler sammensætningen i tjærefasen. Men allerede indenfor kil-



deområdet sker der betydelige ændringer i sammensætningen. Således øges andelen af benzen blandt BTEXN'erne, 2,4-, 2,5- og 2,6-xylenol blandt phenolerne og thiophen, benzothiophen og methylbenzofuraner blandt NSO'erne. I starten af fanen forstærkes udviklingen, og 2,6-xylenol bliver helt dominerende blandt phenolerne. I den yderste del af fanen aftager andelen af thiophen og benzen i forhold til indholdet af total tjærestoffer i grundvandet, og 2,6-xylenol, benzothiophen og methylbenzofuraner bliver de helt dominerende stoffer. Ændringerne i stofsammensætningen er i fin overensstemmelse med, at de under anaerobe forhold tungest nedbrydelige (eller persistente) stoffer stiger i andel, når de andre stoffer nedbrydes. Resultaterne indikerer betydelig nedbrydning af en stor del af tjærestofferne allerede i selve kildeområdet og starten af fanen.

Dette bekræftes af forekomst af specifikke nedbrydningsprodukter af toluen, ethylbenzen og xylener. Ligeledes ses betydelig isotopfraktionering for disse stoffer i starten af fanen, hvorimod der ikke ses væsentlig isotopfraktionering for benzen. Denne nedbrydning i kildeområdet kan have medvirket til øget opløsning af de lettest nedbrydelige stoffer fra tjærefasen.

Længst ude i fanen ses yderligere isotopfraktionering af xylen sideløbende med aftagende andel af thiophen og benzen. Der ses imidlertid ikke isotopfraktionering af benzen i fanen, hvilket indikerer, at der for benzens vedkommende ikke er tale om nedbrydning indenfor ca. 90 m nedstrøms kilden. I større afstand var koncentrationen af benzen ikke tilstrækkelig til bestemmelse af isotopfraktionering.

Sammenfattende tyder resultaterne af feltundersøgelserne på at problemstofferne 2,6-xylenol, benzothiophen og methylbenzofuraner er persistente (eller meget tungt nedbrydelige) i det stærkt reducerede område i grundvandsmagasinet og nedstrøms herfor. Der er indikationer på at problemstofferne thiophen og benzen nedbrydes længst ude i fanen, dvs. nedstrøms det stærkt reducerede område (mere end 90 m nedstrøms lokaliteten). Den igangværende undersøgelse bekræfter dette og viser tillige nedbrydning af benzothiophen og methylbenzofuran ca. 130-150 m nedstrøms lokaliteten og af 2,6-xylenol mellem mere end 130 og 170 m nedstrøms lokaliteten, hvor fanen tvinges opad, og forholdene skifter til nitratreducerende.

Koncentrationerne af problemstofferne i kildeområdet vil med tiden aftage, efterhånden som de er udvasket fra tjærefasen. Det vil på sigt føre til faldende koncentrationer i fanen. Udviklingen ses allerede, idet koncentrationsniveauet af 2,6-xylenol i fanen omkring 130 m nedstrøms er højere end i kildeområdet, og koncentrationsniveauerne af benzothiophen og methylbenzofuraner her er sammenlignelige med dem i kildeområdet på trods af formodet fortynding i fanen.

Der er udført nedbrydningsforsøg for problemstofferne benzen, 2,6-xylenol, thiophen, benzothiophen og methylbenzofuraner (i spikede forsøg 2-methylbenzofuran) under naturlige og stimulerede forhold. Forsøgene har omfattet fire serier: En serie (nr. 3) med høje koncentrationer af tjærestoffer og stærkt jernreducerende forhold er antaget at repræsentere nedbrydningen i fanen, mens en anden serie (nr. 1) med middel koncentrationer af tjærestoffer og svagt jernreducerende forhold er antaget at repræsentere nedbrydningen i periferien af fanen. I en serie (nr. 2) undersøges om NSO'erne har en inhiberende effekt på nedbrydningen, og en serie (nr. 4) er tilsat nitrat og antages at repræsenterer forholdene i de nitratreducerende dele af magasinet.

Resultaterne af de anaerobe nedbrydningsforsøg indikerer, at der udenfor den mest reducerede centrale del af forureningsfanen er et godt potentiale for nedbrydning af problemstofferne, samt at det er muligt at stimulere nedbrydningen ved at tilføre nitrat. NSO-forbindelserne har tilsyneladende ingen inhiberende effekt for nedbrydningen af benzen men muligvis for 2,6-xylenol i grundvandsmagasinet

Der er opstillet en stoftransportmodel og udført simulering for 3 af problemstofferne (benzen, 2,6-xylenol og benzothiophen) observeret i fanen fra RTA. Problemstofferne repræsenterer de under anaerobe forhold sværest nedbrydelige stoffer fra hver sin gruppe af tjærestoffer. På basis af observerede redoxforhold i kildeområde, fane og magasinet i øvrigt, er foretaget en inddeling i 3 zoner med forskelligt nedbrydningspotentiale. En stærkt jernreducerende zone i kildeområdet og fanetraceet og udenfor denne zone øverst nitratreducerende og nederst svagt jernreducerende forhold.

Baseret på nedbrydningsforsøgene vurderes scenarier uden nedbrydning i fanen frem til zonegrænsen omkring 100 m nedstrøms lokaliteten og derefter med nedbrydningsrater svarende til de laveste rater for svagt jernreducerende hhv. nitratreducerende forhold bestemt i nedbrydningsforsøgene for de mest realistiske scenarier for stofferne.

Modelsimuleringer med anvendelse af de forventede mest realistiske nedbrydningsrater for de 3 problemstoffer (2,6-xylenol, benzothiophen og methylbenzofuraner) indikerer, at koncentrationsniveauet for disse stoffer vil ligge indenfor et acceptabelt niveau godt 200 m nedstrøms lokaliteten. Modelsimuleringerne sandsynliggør desuden, at benzen og thiophen næppe er spredt mere end ca. 100 m nedstrøms kildeområdet. Der er en fin overensstemmelse mellem disse simuleringer og resultaterne fra den igangværende undersøgelse. Der vurderes ikke at være risiko for påvirkning af Ringe Vandværk beliggende 1,4 km nedstrøms RTA.

Den samlede undersøgelse viser, at fanen som følge af naturlig nedbrydning er mindre end 200 m lang og kan forventes at aftage over tid. Moniteret naturlig nedbrydning vurderes således at være en passende strategi for at sikre mod uacceptabel påvirkning af ressourcen fra denne lokalitet på sigt. Hurtigere reduktion af fanen kan opnås ved stimulering af nedbrydningen.

Metoderne til vurdering af naturlig nedbrydning anvendt ved denne lokalitet er hver især stærke kort i vurderingen. Ingen af dem kan dog stå alene, styrken består i at anvende dem sammen og interaktivt. Specielt for en kompleks forurening og geologi som ved RTA er der behov for alle metoderne for at opnå "line of evidence" for den rette tolkning af betydningen af den naturlige nedbrydning og dermed udbredelsen af forureningen, som ligger til grund for risikovurdering og vurdering af behovet for yderligere tiltag.

# Summary and conclusions

Ringe Tar and Asphalt Factory's (RTA) activities have led to severe contamination of soil and groundwater with coal-tar or coal-tar components at the site. The investigation at the site has revealed widespread contamination with coal-tar in fill/topsoil and the clayey till subsurface. Particularly strong coal-tar contamination occurs at the southern end of the site, and a concentrated plume of coal-tar compounds spreads more than 100 m to the southwest in the lower part of a sand groundwater reservoir.

A long series of investigations and evaluations of the contamination and risks associated with it have been performed. Among these several with relation to evaluation of natural attenuation of coal-tar compounds. In all very thorough evaluations have been performed based on new/innovative as well as traditional methods.

The purpose of this report is, to give a summarized description of:

- distribution, transport and natural attenuation of coal-tar compounds at RTA based on a literature review, results of field investigations, laboratory tests and contaminant transport modeling
- risk evaluation for the groundwater reservoir
- possibilities for the stimulation of natural degradation
- the use of natural attenuation as a remediation technology
- evaluation of the methods used and of the line of evidence.

As it is of great importance in this case to gain certainty in the evaluation of natural attenuation, several methods have been used in order to gain documentation by "line of evidence" for the degradation of the coal-tar compounds:

- Literature review of research projects concerning transport and degradation of coal-tar compounds, focusing on experiments conducted at or in relation to the RTA site
- Mapping and characterization of soil contamination with coal-tar in the source area in order to evaluate the dissolution of coal-tar compounds from the source (particularly with respect to compound composition)
- Mapping of the plume and characterization of the groundwater contamination (compound composition) and redox conditions for evaluation of the degradation potential
- Analysis of stable isotope fractionation for specific compounds in groundwater samples for documentation of compound degradation

- Analysis for specific degradation products in groundwater samples for documentation of compound degradation
- Anaerobic degradation batch experiments for compounds of special concern (with and without stimulation) for evaluation of the degradability of these compounds, the possibility for stimulation of degradation and determination of degradation rates
- Contaminant transport modeling of different scenarios with respect to natural degradation for calibration of degradation rates in relation to the observed spreading of contaminants and in order to evaluate the future development of the contaminant plume.

Severe coal-tar contamination has been observed in the southern part of the RTA site, at more than 17 m bgs. The coal-tar has penetrated the water table of the primary groundwater as free phase (NAPL) in an area, where the clayey till dips down under the water table in the sand groundwater reservoir.

The NAPL coal-tar found near and below the water table has resulted in severe local contamination of the groundwater with dissolved coal-tar compounds. The dominant compound groups in the groundwater are aromatic hydrocarbons (BTEX and naphthalenes), phenols and NSO-compounds. The concentration level in the groundwater in the source area for these groups is 1-100 mg/l. A narrow contaminant plume with very high concentrations of coal-tar compounds migrates downstream from the source area in the primary groundwater aquifer – at first in a westerly direction concomitantly with the plume diving deeper into the reservoir - and then in a southerly direction. The plume follows a north-southward erosion channel in the underlying clayey till deposit. The plume can be followed approximately 150 m downgradient of the source area, and it is defined by drillings conducted in an ongoing investigation about 170 m from the source area.

Natural attenuation can be illustrated by traditional analyses for contaminants and redox-sensitive parameters. However, it may not be feasible to evaluate, in particular, for the least degradable compounds if they are degraded, based only on concentration data for these and other compounds. The influence of redox-sensitive parameters may be related to the degradation of the more easily degradable compounds, and in the plume, where compound concentrations are diluted, the effect of redox is often negligible.

Isotopic fractionation and determination of specific degradation products are methods, which can document degradation of specific compounds in the field. These techniques, in addition to traditional techniques, have been used for the field evaluation of the degradation of coal-tar compounds at RTA.

Finally, the potential for natural attenuation of specific compounds of concern can be investigated in laboratory experiments specific to the site/aquifer. In such experiments, the effect on compound concentrations of degradation can be separated from effects from other processes such as dissolution and dilution.

Contaminant transport modeling provides an opportunity to compare simulated contaminant distribution and concentrations for different scenarios including different zones (e.g., redox-based) with or without degradation or with different degradation rates with actual contaminant distribution and concentrations measured in the plume. Finally, modeling provides an opportunity

to evaluate the extent of the influence on the groundwater resource now and in the future for different relevant scenarios.

All of the compounds from the BTEXN, phenols and NSO-compounds groups are present in the center of the source area at significant concentration levels and in a composition reflecting the composition of the coal-tar phase. But even in the source area, significant changes in composition are observed as a result of degradation. Thus, an increase is observed in the fraction of benzene in the BTEXNs, 2,4-, 2,5- og 2,6-xylenol in the phenols, and thiophene, benzothiophene and methylbenzofurans in the NSO-compounds. This development is strengthened a short distance downgradient in the plume where 2,6-xylenol completely dominates the phenols. In the most distant part of the plume, thiophene and benzene fractions of the total dissolved coal-tar compounds decrease, and 2,6-xylenol, benzothiophene and methylbenzofurans dominate. The changes in compound composition correspond well with an increase in the fraction of the anaerobically most slowly degradable (or persistent) compounds, as the other compounds are degraded. The results indicate that a large portion of the coal-tar compounds are degraded in the source area and the initial part of the plume.

This is confirmed for toluene, ethylbenzene and xylenes by the occurrence of specific anaerobic degradation products. Significant isotopic fractionation for these compounds is also observed in the initial part of the plume, whereas no significant isotopic fractionation is observed for benzene. The degradation of compounds in the source area may have contributed to increased dissolution of the most easily degradable compounds in the coal-tar.

At the far end of the plume, isotopic fractionation of xylene increases, whereas the thiophene and benzene fraction of coal-tar dissolved compounds decreases. However, no isotopic fractionation of benzene is observed in the plume. This indicates that benzene is not degraded within about 90 m downgradient of the source area. At a greater distance from the source area, benzene concentrations are too low to determine isotopic fractionation.

In summary, the results of the field investigations indicate that the problematic compounds, 2,6-xylenol, benzothiophene and methylbenzofurans, are persistent (or very slowly degradable) in the strongly reduced part of the aquifer and downgradient of this zone. There are indications that the two problematic compounds, benzene and thiophene, are degraded at the far end of the plume, i.e. downgradient of the strongly reduced area (more than 90 m downgradient of the site). The ongoing investigation confirms this and furthermore shows degradation of benzothiophene and methylbenzofuran about 130-150 m downgradient of the site and of 2,6-xylenol between 130 and 170 m downgradient of the site, where the plume is forced upward, and conditions become nitrate-reducing.

Over time, the concentrations of problematic compounds in the source area will decrease, as they are depleted from the source by dissolution. This will eventually lead to decreasing concentrations in the plume. This development is already being observed, as the concentration level of 2,6-xylenol in the plume about 130 m downgradient is higher than in the source area, and the concentration level of benzothiophene og methylbenzofurans here are comparable to the level in the source area, despite presumed dilution in the plume.

Laboratory degradation experiments were conducted for the problematic compounds benzene, 2,6-xylenol, thiophene, benzothiophene and methylben-

zofurans (in spiked experiments 2-methylbenzofuran) under natural and stimulated conditions. The experiments comprised four series: One series (# 3) with high concentrations of coal-tar compounds and strongly iron-reducing conditions is assumed representative for degradation in the plume, while another series (# 1) with intermediate concentrations of coal-tar compounds and weakly iron-reducing conditions is assumed to represent degradation in the periphery of the plume. One series (# 2) investigates if NSO compounds have an inhibitory effect on degradation. Finally, nitrate was added to one series (# 4). This series (# 4) is assumed representative of the degradation in nitrate-reducing parts of the aquifer.

The results of the anaerobic biodegradation experiments indicate that there is a good potential for degradation of the problematic compounds outside the most reducing central part of the plume, and that it is possible to stimulate degradation by adding nitrate. The NSO-compounds do not appear to inhibit the degradation of benzene but possibly inhibit degradation of 2,6-xylenol in the aquifer.

A reactive transport model has been set up, and simulations have been conducted for 3 of the problematic compounds (benzene, 2,6-xylenol and benzothiophene) observed in the plume from RTA. The selected problematic compounds represent the least degradable compounds under anaerobic conditions from their respective groups of coal-tar compounds. Based on observed redox conditions in the source area, the plume and the aquifer, the area has been divided into 3 zones with different degradation potential. A strongly reducing zone in the source area and the central plume, an upper zone with nitrate-reducing conditions and a lower zone with weak iron-reducing conditions.

Based on the degradation experiments, the most realistic scenarios for the compounds are believed to be the following scenarios: without degradation in the plume until the zone boundary (about 100 m downgradient of the site) and with degradation rates corresponding to the lowest degradation rates observed under weak iron-reducing (lower part) and nitrate-reducing conditions (upper part) after the boundary.

Model simulations of the expected most realistic degradation rates for the 3 problematic compounds (2,6-xylenol, benzothiophene and methylbenzofurans) indicate that the concentration level for these compounds will be within an acceptable level within about 200 m downgradient of the site. Model simulations imply that it is unlikely that benzene and thiophene are present at more than approximately 100 m downgradient of the source area. These simulations correspond well with the results of the ongoing investigation. The contamination is not expected to pose any risk for the contamination of the Ringe Waterworks situated 1.4 km downgradient of RTA.

The complete investigation shows that as a result of natural degradation, the plume is less than 200 m long and can be expected to decrease in length over time. Therefore, monitored natural degradation is found to be a suitable strategy to ensure that contamination from this site does not result in unacceptable effects on the drinking water resource. The size of the plume length can be reduced faster by stimulation of the degradation in the plume.

Each of the methods used for evaluation of natural degradation at this site constitutes an important card in the evaluation. None of these can stand alone, the strength lies in the combined interactive use of all of them. Particu-

larly for a complex contamination and geology, as found at RTA, all methods are needed in order to obtain a line of evidence for the correct evaluation of the effect of natural attenuation, on which the risk assessment and the evaluation of the need for additional measures is based.





# 1 Indledning

Ringe Tjære- og Asfaltfabrik (RTA) har anvendt lokaliteten, registreret som depot nr. 473-14, i årene 1929-1962. Som følge af RTAs aktiviteter på grunden er jord og grundvand forurenede med tjære eller tjærekomponenter. Der er i 1990 foretaget afværgeforanstaltninger i form af nedbrydning af tanke og opgravning af tjæreforurenede jord. Der optræder fortsat kraftig tjæreforurening i såvel umættet som mættet zone i jord og grundvand.

Ved undersøgelser af forureningen på lokaliteten er konstateret udbredt forurening med tjære i fyld og moræneler på grunden. I den sydlige ende af grunden optræder særlig kraftig tjæreforurening, og en fane med høje koncentrationer af tjærestoffer udbreder sig mere end 100 m mod sydvest i den nedre del af sandmagasinet.

Transport og nedbrydning af tjærestoffer i sprækket moræneler er undersøgt i forbindelse med et omfattende forskningsprojekt udført på DTU i samarbejde med GEUS og DMU i 1993-1995. Med udgangspunkt i forskningsresultaterne, nyere litteratur samt resultater fra undersøgelserne på lokaliteten er i 2005 foretaget en samlet vurdering af transport og naturlig nedbrydning af tjærekomponenter i jord og grundvand og dermed af risikoen for påvirkning af vandindvindingen i området /1/. I rapporten er der peget på mulige metoder til at foretage en nærmere vurdering af naturlig nedbrydning af tjærestoffer.

En konceptuel model for forureningen på lokaliteten blev opstillet i 2005 /2/. Den gav en oversigt over forureningssituationen og manglende viden i relation til vurdering af afværgemuligheder. Specielt blev der lagt en strategi for vurdering/dokumentation af den naturlige nedbrydning ved "line of evidence". På basis af ovennævnte oversigt blev givet et forslag til undersøgelser, herunder forslag til udførelse af et udviklingsprojekt omfattende 1) specialanalyser af vandprøver fra lokaliteten til nærmere vurdering af naturlig nedbrydning og 2) laboratorieforsøg til belysning af naturlig og stimuleret nedbrydning og til udførelse af stoftransportmodellering med henblik på nærmere vurdering af den naturlige nedbrydning samt risikovurdering for grundvandsmagasinet.

Undersøgelserne er gennemført i 2005-2006 og rapporteret i individuelle delrapporter /3-6/ på basis af hvilke, der er skrevet en sammenfattende hovedrapport /7/. Endelig er iværksat undersøgelser i 2007 for supplerende dokumentation.

Det omtalte litteraturstudie og undersøgelserne på RTA-lokaliteten udgør et eksempel på en yderst grundig undersøgelse og vurdering af transport og naturlig nedbrydning for en kompleks forurening med tjæreforbindelser. For at opnå større sikkerhed i vurderingen af naturlig nedbrydning er der anvendt flere forskellige metoder med henblik på at opnå dokumentation "line of evidence" for nedbrydningen. Ved undersøgelserne har således både været anvendt nye/innovative metoder og traditionelle undersøgelsesmetoder.

## 1.1 Formål

Det overordnede formål med undersøgelserne har været at forbedre beslutningsgrundlaget for afværgeprojektet, som skal beskytte grundvandsressourcen og vandindvindingen, herunder at:

- Vurdere om der sker naturlig nedbrydning af især problemstofferne i magasinet
- Vurdere om naturlig nedbrydning kan stimuleres
- Vurdere om naturlig nedbrydning er anvendelig som afværget metode

Formålet med denne rapport er, at foretage en sammenfattende beskrivelse af:

- fordeling, transport og naturlig nedbrydning af tjærestoffer ved lokaliteten baseret på litteraturstudie, resultater af feltundersøgelser og laboratorieforsøg samt stoftransportmodellering
- risikovurdering for grundvandsmagasinet
- mulighed for stimulering af nedbrydning
- anvendeligheden af naturlig eller stimuleret nedbrydning som afværget metode
- vurdering af de anvendte metoder og "line of evidence"

## 1.2 Strategi

Der er, som nævnt, konstateret kraftig forurening med tjære på lokaliteten. Nedstrøms træffes en forureningsfane med høje koncentrationer (mg/l niveau) af opløste tjærestoffer, som truer vandressourcen. Fanen træffes overvejende i anaerob zone i det primære magasin. Sammensætningen af tjærestoffer i fanen indikerer, at der sker naturlig nedbrydning af en del af stofferne. Ved de udførte undersøgelser er bl.a. fokuseret på vurdering af naturlig nedbrydning af udpegede problemstoffer under anaerobe forhold.

- Det overordnede formål med undersøgelserne har været at forbedre beslutningsgrundlaget for afværgeprojektet, jf. afsnit 1.1.

Da det i denne sag er meget vigtigt at få sikkerhed i vurderingen af naturlige nedbrydning er der anvendt flere forskellige metoder med henblik på at opnå dokumentation "line of evidence" for nedbrydningen. Disse har omfattet:

- Litteraturgennemgang for forskningsprojekter omkring transport og nedbrydning af tjærestoffer, med fokus på forsøg udført på eller i relation til lokaliteten
- Kortlægning og karakterisering af jordforurening med tjære i kildeområdet med henblik på vurdering af udvaskning (specielt stofsammensætning)

- Kortlægning af forureningsfane og karakterisering af grundvandsforurening (stofsammensætning) samt redoxforhold til vurdering af nedbrydningsforhold
- Analyser af isotopfraktionering for specifikke stoffer i grundvandsprøver til dokumentation af nedbrydning
- Analyser for specifikke nedbrydningsprodukter i grundvandsprøver til dokumentation af nedbrydning
- Anaerobe nedbrydningsforsøg for problemstoffer (med og uden stimulering) til vurdering af nedbrydelighed af problemstoffer, mulighed for stimulering af nedbrydning samt bestemmelse af nedbrydningsrater
- Stoftransportmodellering for forskellige scenarier mht. naturlig nedbrydning for kalibrering af nedbrydningsrater i forhold til observeret forureningsudbredelse og med henblik på vurdering af fremtidig udvikling i forureningsudbredelsen.





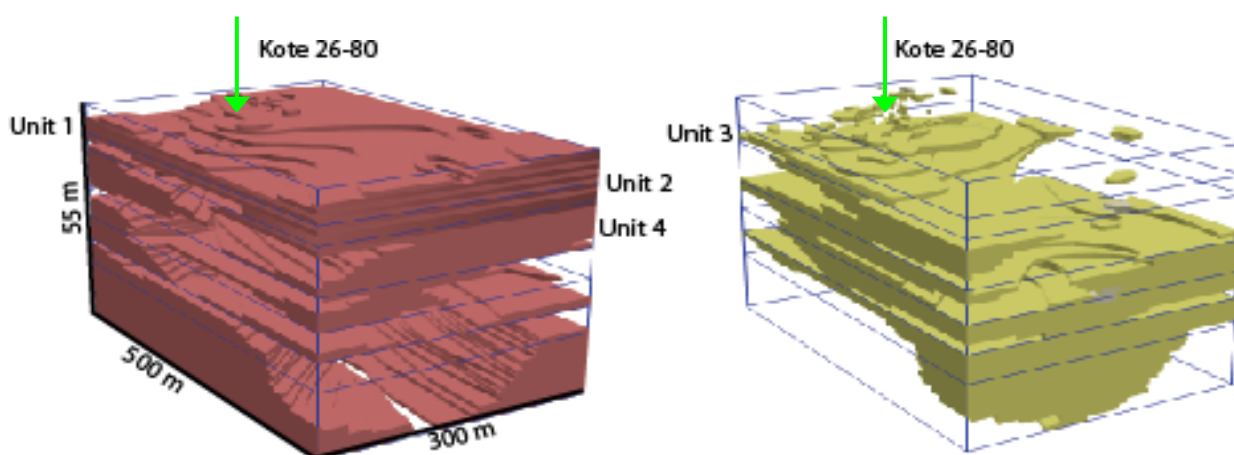
RTAs anvendelse af grunden har ført til kraftig forurening af jord og grundvand med tjære eller tjærekomponenter.

Der er i 1990 foretaget afværgeforanstaltninger i form af nedbrydning af tanke og opgravning af tjæreforurenet jord. Der optræder fortsat kraftig tjæreforurening i såvel umættet som mættet zone i jord og grundvand.

Den sydligste del af grunden (bag Villavej 13 og 15) anvendes i dag som parkeringsareal, mens den øvrige del af grunden ligger ubenyttet hen.

## 2.2 Geologi og hydrogeologi

Geologien og hydrogeologien i området ved den tidligere tjære- og asfaltfabrik er meget kompleks, jf. GEUS' 3-D geologiske model af kildeområdet og forureningsfanen, figur 2.2 /8/.



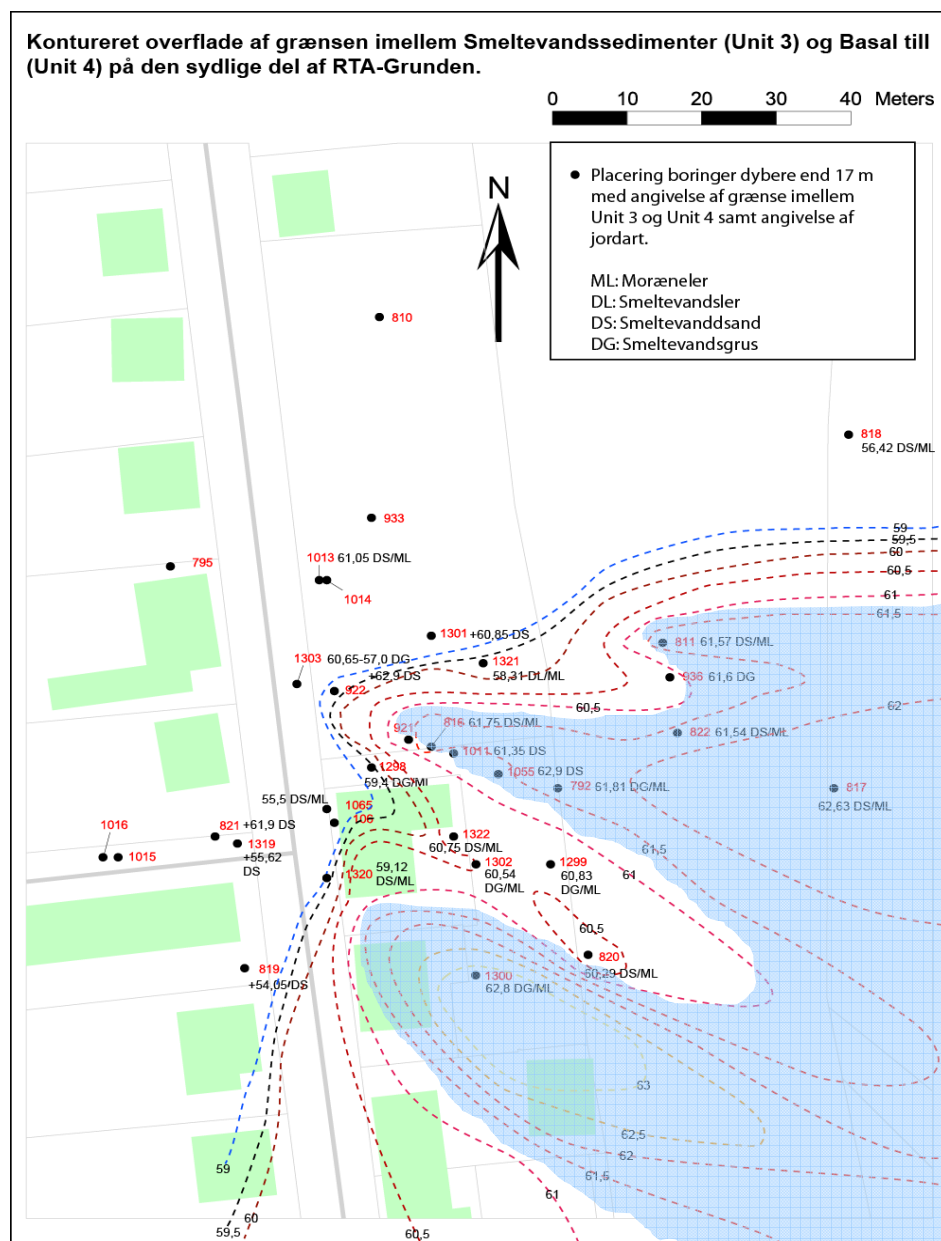
Figur 2.2  
3-d model af fordelingen af lerede (venstre del af figuren) og sandede (højre del af figuren) områder omkring RTA (beliggenhed indikeret med grøn pil), fra /8/. Unit refererer til specifikke morænelers og sand enheder i lagserien, unit 1,2 og 4 er morænelerslag, mens unit3 er et smeltvandssandlag.

Ved kildeområdet træffes under fylldlaget ned til ca. 5-6 m's dybde en øvre morænelersenhed, som er stærkt opsprækket. Fra 5-10 m u. t. træffes spredte glaciofluviale aflejringer af sand, grus og silt i morænen. Flere sandforekomster i moræneleren under den centrale del af kildegrunden udgør sekundære magasiner med frit vandspejl 8-9 m u. t. Nogle sandaflejringer i moræneleren er tørre og formodes derfor at have god kontakt til det underliggende primære magasin. Under 10 m's dybde bliver sandaflejringerne mere og mere dominerende, og fra 14-15 m's dybde starter et udbredt dække af sand, som 16-19 m u. t. formodes at strække sig under stort set hele kildegrunden.

Fra omkring 19 m's dybde domineres den sydlige og østlige del af området af moræneler. Mod nord og vest træffes derimod udbredte sand- og grusaflejringer, som udgør det primære sandmagasin i området. Vest for kildegrunden træffes sand- og grusaflejringerne i en ca. 60 m bred og 30-40 m dyb erosionskanal, der strækker sig mod syd.

En konturering af moræneoverfladen ved kildeområdet er vist på figur 2.3.

Det ses af figuren, at moræneleren under den sydlige del af kildeområdet skyder frem som en nordvest-sydøst gående forhøjning med overflade omkring kote +61 til +62 m DVR90, svarende til 18-19 m u. t. Moræneleren udgør i dette område den nedre afgrænsning af det primære magasin. Idet forhøjningen i morænelersoverfladen ligger over grundvandspejlet i det primære magasin, skiller den kildeområdet i en nordlig og en sydlig del.

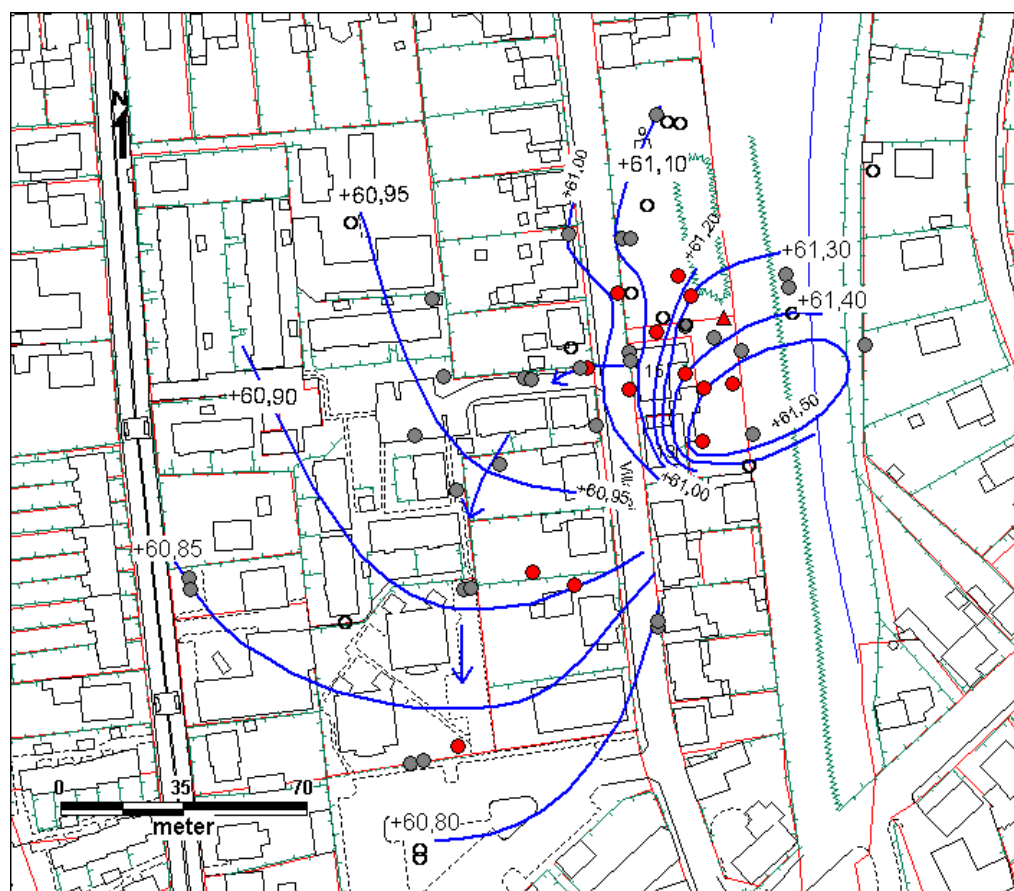


Figur 2.3  
Konturering af moræneoverfladen (Basal till unit 4, jf. figur 2.2), fra /8/.

Grundvandspejlet i det primære magasin træffes 17-18 m u. t. Et potentialekort for det primære magasin er vist på figur 2.4.

Under kildegrunden er strømningsretningen i det primære magasin generelt rettet mod vest. Under den sydlige del af kildeområdet er strømningsretningen dog nordvestlig, styret af lavningen i morænelersoverfladen.

Vest for kildegrunden, hvor det primære magasin antager en stor mægtighed, sker grundvandsstrømningen i sydlig retning med en gradient på ca. 0,14 %. Strømningen formodes her at følge den sydgående erosionskanal i moræneaflejringerne.



Figur 2.4  
Grundvandspotentialer i det primære magasin (november, 2005), fra /7/.

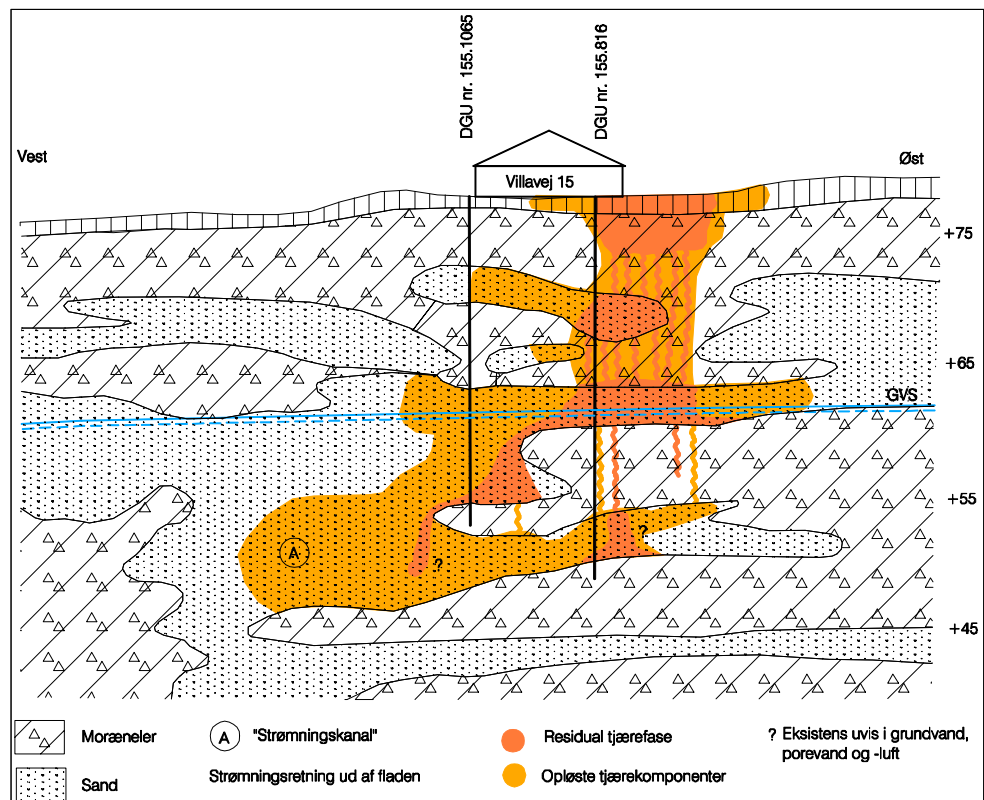
På grundlag af slug- og pumpetest er den hydrauliske ledningsevne i det primære sandmagasin bestemt til overvejende at ligge i intervallet  $1,3 \cdot 10^{-4}$  m/s til  $1,0 \cdot 10^{-3}$  m/s. Dette er i overensstemmelse med, at der under borearbejdet generelt er truffet mellem- til grovkornede aflejringer af smeltevandssand med stedvise indslag af grus og sten.

## 2.3 Jord- og grundvandsforurening

### 2.3.1 Konceptuel model

Med udgangspunkt i viden om type/sammensætning af tjæreforurening på lokaliteten og om forureningsudbredelsen fra eksisterende undersøgelser blev udarbejdet en konceptuel model /2/. Den konceptuelle model er illustreret i figur 2.5. Resultater fra de senere undersøgelser understøtter generelt den konceptuelle model. I de følgende afsnit (2.3.2-2.3.3) gennemgås såvel den viden, der lå til grund for den konceptuelle model, som viden fra senere undersøgelser (2005-2006) med relation til den konceptuelle model.





Figur 2.5  
Illustration af konceptuel model for lokaliteten, fra /2/.

### 2.3.2 Jordforurening

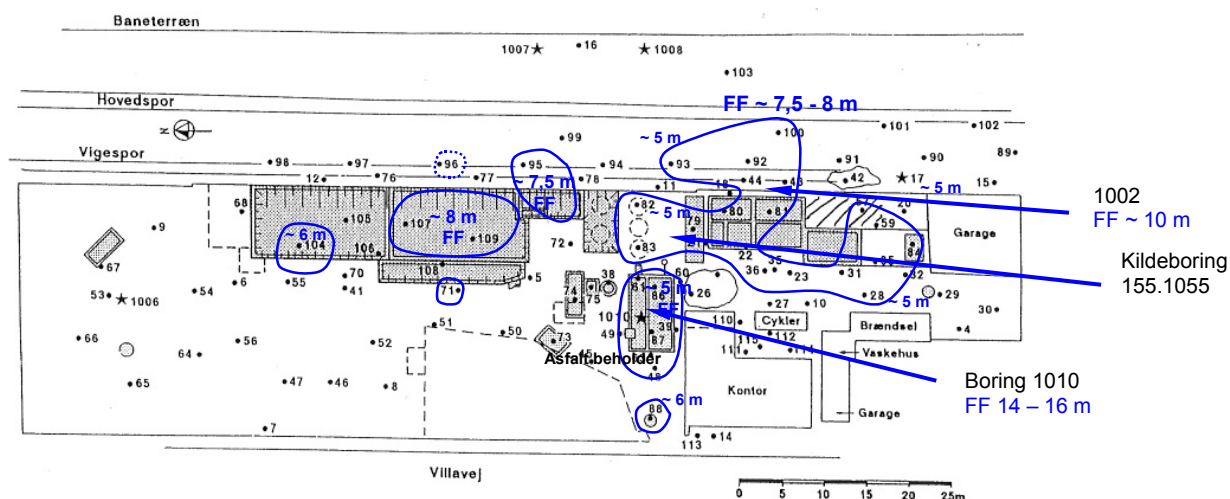
De kraftigste, tidligere kortlagte jordforureninger med tjære, som ikke er afgrænset indenfor 5-8 m u. t., er vist i figur 2.6 med angivelse af undersøgelsesdybde. Observationer af en egentlig tjærefase i prøver fra områderne er markeret med FF (fri fase).

Baseret på beskrivelser af tankindhold og analyser af bortgravet og efterladt tjæreforurenet jord ved tankene ses en tydelig forskel i type/sammensætning. Ved de nordlige tanke er der tale om et meget tyktflydende tjæreprodukt med ringe indhold af BTEX, phenoler og naphthalen, og med høje indhold af PAH'erne pyren og benz(a)pyren. Ved de sydlige tanke er der tale om mindre tyktflydende tjæreprodukter med højt indhold af naphthalen og phenoler samt indhold af BTEX (trods mulig fordampning).

I overensstemmelse hermed observeres overvejende høje PID-udslag og høje indhold af tjære til bund af borerigerne ved de sydlige tanke (~8 m u. t.), hvorimod der typisk kun er observeret høje PID-udslag og betydelige indhold af tjære til mindre end 3-5 m u. t. ved de nordlige tanke. Bemærk at kun områder, hvor forurening ikke er afgrænset i dybden, er markeret på figur 4.2.

Området med tjære til 3-5 m u. t. træffes i det resterende tankområde i det nordlige område. I det sydlige område er truffet residual/fri fase tjære i sandslirer i moræneleren ned til 8 m u. t. i flere boreriger ved de sydlige tanke og i en enkelt boring ned til 10 m u. t. I sandlag i en boring (1010, DGU 155.816) ved en af de sydlige tanke er truffet residual/fri fase tjære 14-16 m u. t. I området ved de nordlige tanke er der derimod alene truffet residual/fri fase umiddelbart omkring tankene. Ved overgangen mellem det sydlige og nordlige

området er i en tidligere boring (kildeboring, DGU 155.1055) konstateret lugt af tjære i sandaflejringer 10-20 m u. t. og i underliggende moræneler.



Figur 2.6. Omtrentlige områder med uafgrænset forurening i dybden samt observationer af fri fase, FF, fra /7/.

Den residuale/fri tjære truffet i sandlag 14-16 m u. t. træffes over den moræneler, som på den sydlige og østlige del af grunden dominerer aflejringerne under 19 m's dybde.

Hvor den overfladenære udbredelse af tjæreforurening i jorden var velkendt, var viden om udbredelsen af tjære i større dybde stort set ikke belyst. Som illustreret i figur 2.5 er tjæren ved boring 1010 (DGU 155.816) muligvis trængt ned under vandspejlet.

De nye borer (K1-K9, DGU nr. se tabel 2.1) i kildeområdet er derfor udført med henblik på dels at afklare, om tjære er trængt ned under grundvandspejlet, og dels at afgrænse dybereliggende tjæreforurening, samt om muligt at belyse sammensætningen af tjæren.

På den sydlige del af grunden træffes overfladen af en morænelersknold omkring grundvandspejlet i sandmagasinet, se figur 2.7. Da tjære, der spredes som NAPL, vil følge hældningen af overfladen af moræneleren, kan tjæren forventes at sive ned under grundvandspejlet de steder, hvor morænelers overflade går ned under grundvandspejlet. Det er derfor tilstræbt at placere borerne (K1-K9, DGU nr. se tabel 2.1) i kildeområdet, der hvor morænelersoverfladen dykker ned under grundvandspejlet. Analyseresultater for totaltjære (bestemt som totalkulbrinter) og hovedgrupperne af tjæreforbindelser er givet i tabel 2.1.

Tabel 2.1

Indhold af total tjære (bestemt som total kulbrinter) og hovedgrupperne af tjæreforbindinger i jordprøver (mg/kgTS) udtaget i 2005, fra /3/.

Boring, DGU nr. 165.xxxx	Dybde (m u.t.)	BTEX'er	Naphthalener	PAH'er (sum 5 MST)	PAH'er (sum 16 EPA)	Phenoler	NSO'er	Totalkulbrinter / Tjære <sup>1</sup>
K1, 1298	12,5	<0,1	0,54	<0,005	i.a.	0,0086	0,156	1
	18	46,18	357	150	i.a.	1,548	40,93	3.900
	19,9	0,85	17,2	3,7	i.a.	i.a.	i.a.	110
K2, 1299	6,5	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	32,446	i.a.
	7	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	51,5	i.a.	i.a.
	7,5	70,01	1.992	19	i.a.	i.a.	i.a.	3.000
	14,5	0,48	19,6	0,54	i.a.	i.a.	i.a.	64
	15,5	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	0,482	i.a.
	16	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	0,055	i.a.
K4, 1301	18,5	9,77	61,9	69	i.a.	1,553	5,633	1.000
K5, 1302	7	15,73	50,2	0,34	i.a.	10,3	12,97	210
	14	1,09	31,34	<0,005	i.a.	0,164	1,87	63
K8, 1321	11,5	90,75	648	157	1.200	12,53	77	3.300
	13	100,25	426	25	520	5,59	6,86	1.700
	15	238	1.288	497	3.100	19,11	99,74	10.000
	19	1,37	4,01	1,2	7,9	3,34	0,559	22
K9, 1322	8	49	630	14	60	0,6	24	1.100
	14,5	<0,1	4	0,04	0,1	0,02	0,2	5
F5, 1319	23	<0,1	0,3	0,03	0,5	0,01	0,2	6

1: I K1 og K2 (øvre prøve) er kulbrinteforureningen beskrevet som tjære, mens den i K2 nedre og K4 er beskrevet som nedbrudt olie. I K5 og K8 er den beskrevet som benzin (eller aromatiske kulbrinter) og smøreolie. I K9 er den beskrevet som nedbrudt benzin (eller aromatiske kulbrinter).  
i.a.: Ikke analyseret.

Forureningen i prøverne fra K1 og øvre del af K2 er beskrevet som tjære.

Prøverne fra K5, K8 og K9 viser ikke ligeså entydigt en forurening med tjære, som NAPL. Flere prøver fra relativt stor dybde er dog meget kraftigt forurenede. Eurofins har beskrevet kulbrintefraktionerne som en blanding af benzin og smøreolie, men der er formodentlig tale om en blanding af forvitret (delvist nedbrudt) tjære og stoffer opløst fra tjære og diffunderet ind i morænelermatrix.

K4 er beliggende nær en tidligere observeret forurening med petroleum nord for kildeområdet med tjæreforurening. Sammensætningen i prøven fra K4 svarer til nedbrudt petroleum.

Høje PID-udslag (ikke vist) i 2-8 m u. t. i K2 og K5 samt højt indhold af tjærestoffer i prøverne fra 6,5-7,5 m u. t. i K2 er i overensstemmelse med de tidligere observationer af tjære i jorden i det sydlige område.

K8 og K9 ligger lidt udenfor de tidligere undersøgte tankområder. Her træffes forureningen overvejende i lidt større dybde. I K8 når forureningen ned til vandspejlet.

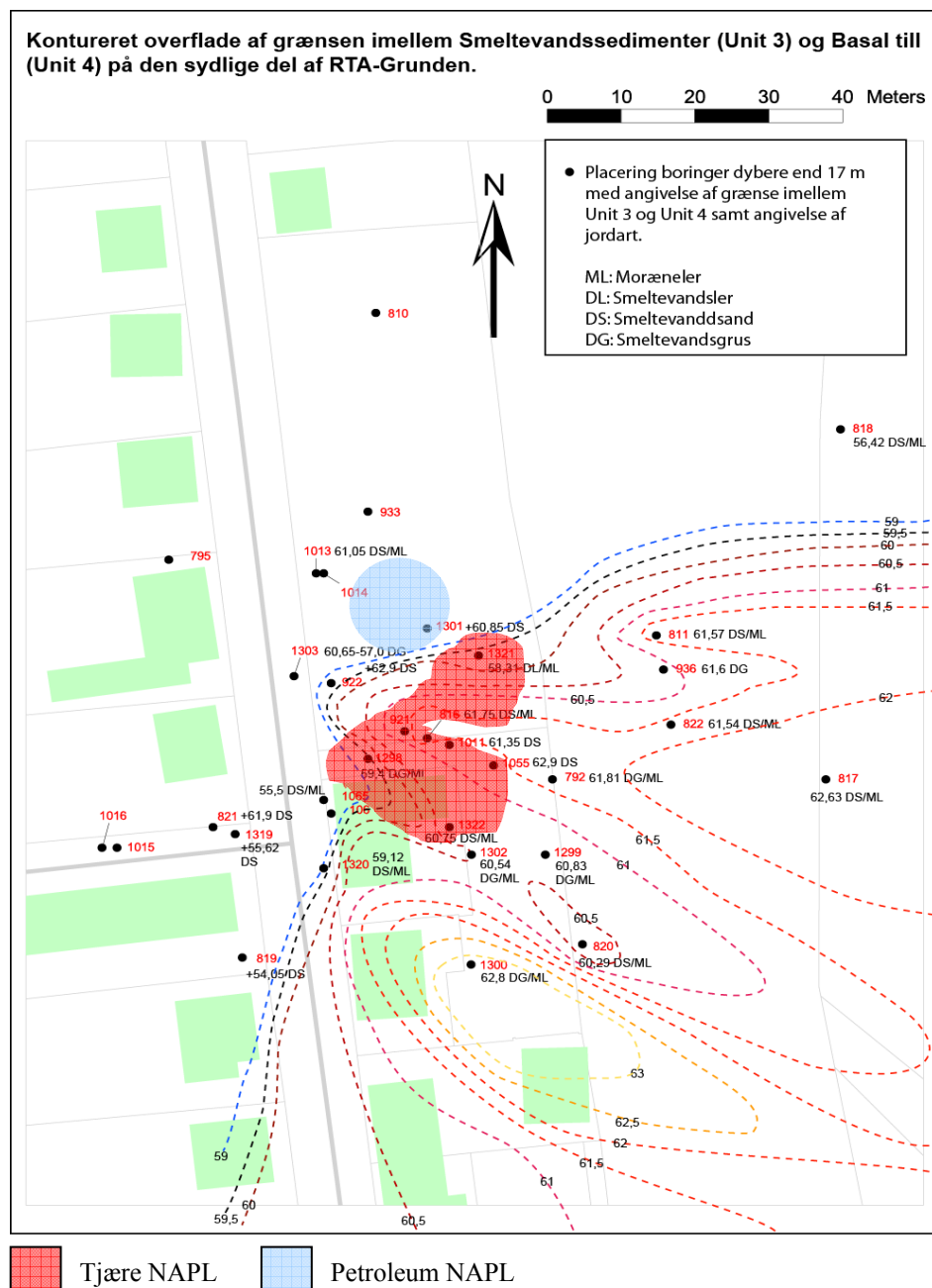
I K1 er der observeret tjære i størst dybde, helt ned under grundvandspejlet. Kraftig tjæreforurening i prøverne udtaget mere end 17 m u. t. i K1 dokumenterer, at tjære er trængt ned under vandspejlet.

Høje koncentrationer af tjærestoffer i grundvand kan, hvis disse er på niveau med eller højere end forventede effektive opløselighed af tjærestofferne fra tjærefasen, være dokumentation for tjære som NAPL under vandspejlet i nærheden af eller opstrøms for en boring. Målte koncentrationer af tjærestoffer i vandprøver fordelt på hovedgrupper er givet i tabel 2.2 i afsnit 2.3.3. I afsnit 3.1 er foretaget en vurdering af effektiv opløselighed af tjærestoffer fra tjære baseret på resultaterne fra jordprøverne, som er sammenholdt med koncentrationsniveauet i vandprøverne.

I K1, K8, K4 og K9 er konstateret meget høje koncentrationer, som ved sammenligning med sammensætningen af tjære eller petroleum i jordprøverne indikerer tilstedeværelse af NAPL under eller nær vandspejlet nær disse boringer. Desuden indikerer resultaterne for F5, at boringen ligger nedstrøms området med tjære.

Sammenfattende vurderes det område, hvor tjære som NAPL er trængt ned nær og stedvis ned under vandspejlet, at omfatte K1, K8 og K9 (DGU 155.1298, 155.1321 og 155.1322) samt de tidligere udførte boringer 1010 (DGU 155.816) og kildeboring (DGU 155.1055). Området er skitseret på figur 2.7.

Petroleumsforureningen ved K4 er også angivet på figur 2.7. Udbredelsen er meget usikker.



Figur 2.7

Skønnet udbredelse af tjære hhv. petroleum som NAPL nær og stedvis under vandspejlet, fra //, angivet på kontureret overflade af moræneler (unit3) jf. figur 2.3 og 2.2.

### 2.3.3 Grundvandsforurening

Ved udarbejdelse af den konceptuelle model forudsås det, at der ville være tale om en smal fane med høje koncentrationer fra et kildeområde med tjære under vandspejlet. Samt at fanen følger en sammenhængende strømningskanal i sandmagasinet først mod vest og derefter mod syd, figur 2.5. Endeligt vurderedes det sandsynligt, at fanen ville passere mellem boring 2000-2 (155.1052) og Villavej syd for den kendte forureningsudbredelse ved boring 9911 (155.1062).

Totalindholdet af opløste tjærestoffer i grundvandsprøver fordelt på hovedgrupper er vist for en samlet prøvetagningsrunde af alle eksisterende boringer/filtre foretaget i 2005 i tabel 2.2. Der er generelt konstateret god overensstemmelse med den konceptuelle model.

Tabel 2.2

Totalindhold af opløste tjærestoffer i grundvandsprøver fordelt på hovedgrupper (µg/l) for en samlet prøvetagningsrunde af alle eksisterende boringer/filtre i 2005, fra /3/.

Boring, DGU nr. 155.	Filterinterval (m u.t.)	BTEX'er	Naphthalener	Phenoler	NSO'er	Total
K1-2, 1298	15,9-19,9	27.550	10.580	1.262	416	39.808
K1-1, 1298	22,4-23,4	10.250	3.781	17.268	917	32.216
K2, 1299	14-19	0,32	0,07	0,18	0,07	0,64
K3, 1300	13,5-15,5	0,079	0	0	0	0,079
K4, 1301	14,5-18,5	1.967	2.349	i.a.	i.a.	4.316
K5,1302	15-19	1,9	1,8	0,23	0,03	3,9
K6, 1303	15-20	92,2	2,4	15,9	23,3	133,9
K7-2, 1320	16-20	19,6	2,8	47,6	13,5	83,5
K7-1, 1320	20,9-23,9	6,5	3,0	34,2	7,0	50,7
K8-2, 1321	12,5-14,5	1.119	741	45.700	3.756	51.316
K8-1, 1321	16-22	12.130	11.840	11.060	2.139	37.169
K9-2, 1322	12,7-14,7	1.367	1.941	88,4	425,5	3.821
K9-1, 1322	15,4-18,4	274	407	16,2	9,5	706,6
F1, 1304	18,5-20,5	0,48	1,2	0,87	0,43	3,0
F2-2, 1305	21-25	4,1	2,2	3,4	2,0	11,7
F2-1, 1305	35-39	0,5	0,05	22,5	0,15	23,2
F3-3, 1317	22,5-25,5	0,22	0,11	6,6	0,094	7,1
F3-2, 1317	28-31	0,73	0,34	250,6	79,9	331,6
F3-1, 1317	36,5-39,5	0,34	0,07	4,5	0,41	5,3
F4-3, 1318	17,5-20,5	0	0,08	0,1	0,047	0,23
F4-2, 1318	28-33	0	0	0,76	0	0,76
F4-1, 1318	37-42	0	0	0,2	0	0,2
F5-2, 1319	19-21	2,0	1,2	15,7	3,4	22,4
F5-1, 1319	22,5-23,5	96,8	9,2	94,8	35,8	236,6
1001, 819	20-25,3	0,04	0	0	0	0,04
1002, 792	18,8-24,6	0	0	0,46	29,4	29,9
1003, 793	16,3-21,1	0	0	0	0	0
1004, 794	16,9-24,7	0	0	0	0	0
1005, 795	16,7-24,3	0,19	0	0	0,037	0,23
1006, 810	20,6-25,6	0	0	0	0	0
1007, 811ne	17,2-20,2	1,6	1,3	0,84	0,04	3,8
1009, 812	14-20	0	0	0	0	0
1010, 816	24-28	670,1	7,4	435,5	59,0	1172
1011, 817	23-24	0,09	1,1	0	0	1,2
1017, 820	17,4-19,4	0	0	0,049	0	0,049
1021, 821	17,1-22	29,8	1,4	29,8	11,8	72,7
1100, 998	18-25	0	0	0	0	0
						fortsættes

Boring, DGU nr. 155.	Filterinterval (m u.t.)	BTEX'er	Naphtha- lener	Phenoler	NSO'er	Total
9810A, 1014A	16,1-21,1	85,3	0,43	41,2	6,5	133,4
9810, 1014	22,9-25,9	194,6	3,4	99,3	19,0	316,0
9811, 1015	26,8-29,8	3,4	0,19	16,2	4,6	24,4
9811A-bund, 1016	15,8-20,8	1,3	0	0,28	0,86	2,4
9911, 1062	30,2-36,2	63,5	22,8	75,0	113,1	274,3
9911B, 1063	17-23	0,15	0,21	0,047	0,32	0,73
9912, 1064	20,8-23,8	392,5	12,6	271,6	135,3	812,0
9912A, 1065	16,5-19,5	3,0	1	0,56	0,68	5,2
2000-2, 1051	37,6-42,6	0	0	0	0	0
2000-2A dyb, 1052	32,2-34,2	0	0	0	0	0
2000-2A lav, 1052	20,3-24,3	0,15	0,02	0	0	0,17
2000-3, 1053	23,8-28,8	0	0	0	0	0
2000-3A dyb, 1054	35-37	0	0	0	0	0
2000-3A lav, 1054	19-21-	0	0	0	0	0
Pumpeboring, 1056	26-42	88,1	3,8	51,0	37,4	180,3
2000-1 dyb, 1049N	32,6-35,6	0	0	0	0	0
2000-1 lav, 1049Ø	14,6-17,6	0	0	0	0	0
2000-1A, 1050	21,7-26,7	0	0	0	0	0

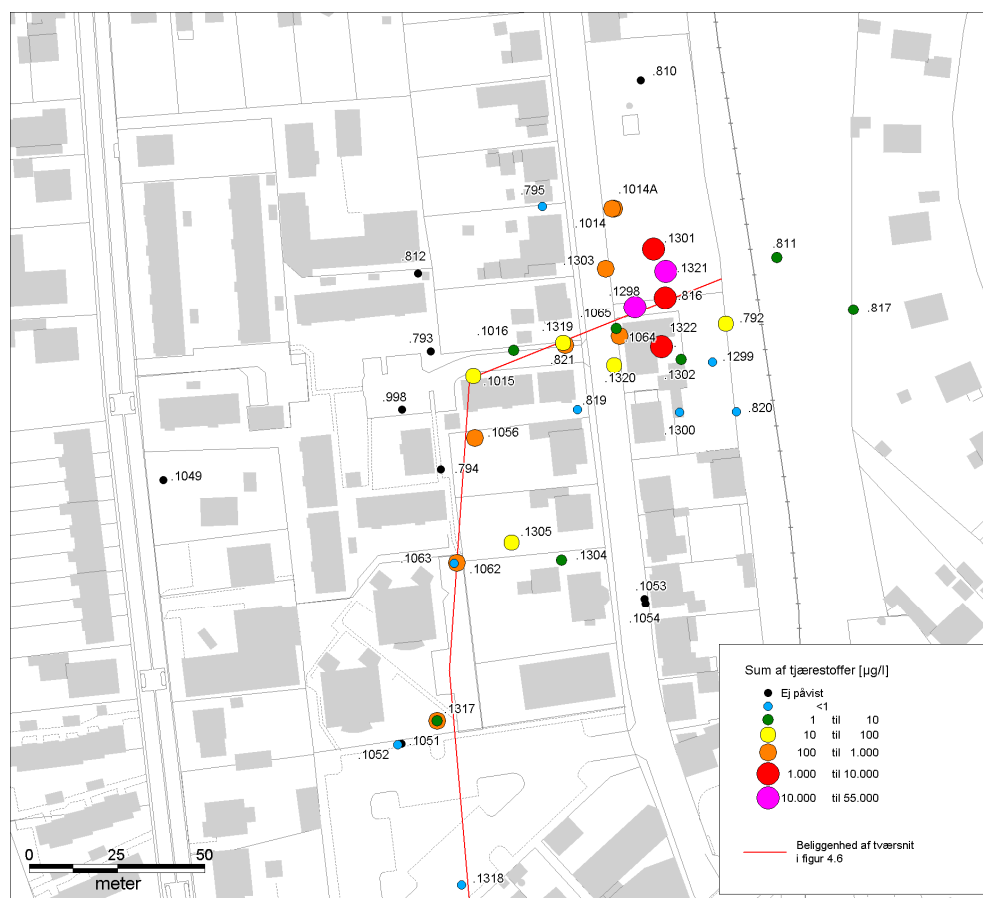
0: Ingen af de enkelte stoffer i gruppen er detekteret. For eksisterende boringer, hvor der ved tidligere undersøgelser ikke er konstateret indhold af tjærestoffer, er de nye vandprøver ikke analyseret for indhold af phenoler og NSO-forbindelser. K4 er ikke analyseret for indhold af phenoler og NSO-forbindelser på grund af lav vandtilstrømning. i.a.: Ikke analyseret.

Nedstrøms kildeområdet ved K1, K8 og K9 (lokal vestlig strømning), hvor tjære som NAPL optræder nær/under vandspejlet, træffes kraftig påvirkning med tjærestoffer i grundvandet i boring 9912 (155.1064), F5-1 (155.1319) og K6 (155.1303), tabel 2.2 og figur 2.8. K6 er formodentlig ikke tilstrækkelig dyb til at nå de maksimale koncentrationer.

Fra kildeområdet udbreder en smal forureningsfane med meget høje koncentrationer af tjærestoffer sig i nedstrøms retning, først mod vest og derefter drejende mod syd følgende boringerne pumpeboring (155.1056), 9911 (155.1062) og F3-2 (155.1317), figur 2.8. Strømningen følger et trace, hvor den overliggende sandaflejring skærer sig ned i/gennem morænelersaflejringen, i vestlig og derefter sydlig retning i fin overensstemmelse med den lokale geologiske model. Fanen dykker tilsyneladende ca. 10 m fra kildeområdet mod vest, mens den træffes i rimeligt samme dybde ved den videre udbredelse mod syd, figur 2.9.

En lidt anderledes sammensætning af tjærestoffer i de øvre filtre kan indikere, at de lave koncentrationer i disse ikke alene skyldes, at fanen dykker, men at der muligvis også sker en hurtigere nedbrydning i den øvre del af magasinet.

Koncentrationsniveauet aftager ca. 2 størrelsesordener fra K1 (155.1298) i kildeområdet til boring F5 (155.1319), hvorefter det er relativt ensartet ud gennem resten af fanen til F3 (155.1317).



Figur 2.8 Grundvandspåvækning med tjærestoffer, fra /3, 4/. Rød linie angiver tværsnit ud gennem forureningsfanen.

Der er i F4 (155.1318) beliggende syd for den ret kraftigt påvirkede F3 (155.1317) ikke konstateret påvirkning med de i forureningsfanen dominerende forureningskomponenter. F4 (155.1318) vurderes derfor ikke at have truffet fanen. Den svage påvirkning med phenol i de 2 nedre filtre og med phenol, naphthalener og thiophen samt dibenzofuran i det øvre filter (over forventet fanedybde) formodes at stamme fra en anden mere lokal kilde og/eller at være falsk positive resultater.

Ved en igangværende undersøgelse er etableret 3 boringer (F6-F8) syd for F3 og øst for F4. Totalindholdet af opløste tjærestoffer i grundvandsprøver fra disse boringer fordelt på hovedgrupper er givet i tabel 2.3.



Tabel 2.3

Total indhold af opløste tjærestoffer i grundvandsprøver fordelt på hovedgrupper ( $\mu\text{g/l}$ ) for boringer/filtre etableret og prøvetaget i 2007 (igangværende undersøgelse).

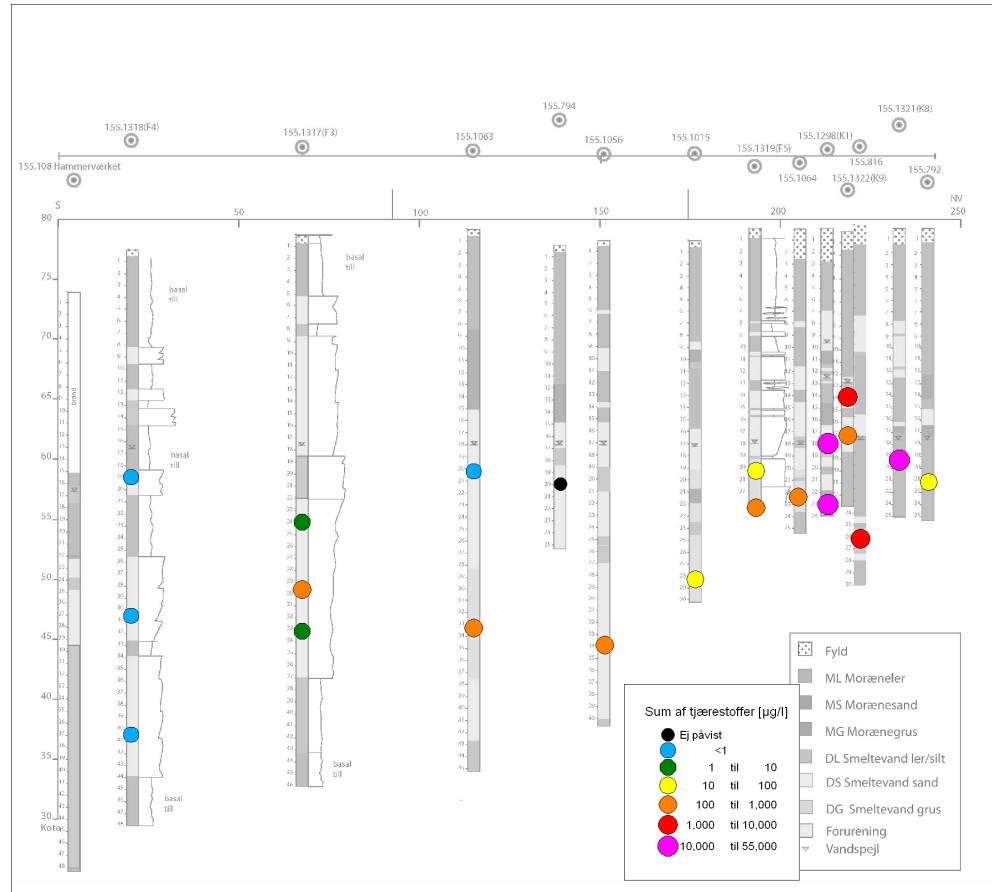
Boring, DGU nr. 155.	Filterinterval (m u.t.)	BTEX'er	Naphthalener	Phenoler	NSO'er	Total
F6-3, 1355	27-29	0	0	0,4	0	0,4
F6-2, 1355	34,3-36,3	0	0	0	0	0
F6-1, 1355	39-42	0,023	0	0	0	0,023
F7-3, 1359	24-27	0,26	0,74	39,3	0	40,3
F7-2, 1359	28,5-31,5	0	0	3,2	0	3,2
F7-1, 1359	33-36	0,028	0	0,75	0	0,778
F8-4, 1360	20-23	0,092	0	0	0	0,092
F8-3, 1360	24,2-27,2	0,097	0	0	0	0,097
F8-2, 1360	28,7-30,7	0,154	0	0,1	0	0,254
F8-1, 1360	32,5-34,5	0,138	0	0	0,01	0,148

0: Ingen af de enkelte stoffer i gruppen er detekteret.

Boring F7 (155.1359) udført i den igangværende underøgelse dokumenterer, at fanen spredes mod sydøst fra F3 (155.1317), men viser tillige at fanen presses op efter i denne afstand. Samtidig dokumenteres det, at koncentrationerne aftager, specielt for NSO forbindelserne, som ikke træffes i nogen af de nye boringer. Boringerne F4 (155.1318), F8 (155.1360) og F6 (155.1355) beliggende sydøst, syd og sydvest for F7 (155.1359) afgrænser tilsyneladende fanen.

Forureningsfanen er, som forventet, meget smal. Eksempelvis aftager koncentrationeniveauet fra boring 9911 (155.1062) til boring F2 (155.1305) 15 m mod øst med en størrelsesorden og mellem F3 (155.1317) og 2000-2A (155.1052) ca. 15 m mod vest mere end 3 størrelsesordener til under detektionsniveau.

For boringer som er prøvetaget flere gange ses betydelig variation. Forskelle mindre end en størrelsesorden mellem koncentrationer målt i etableringsåret for eksisterende boringer og de seneste analyser er således ikke nødvendigvis udtryk for en ændring af koncentrationeniveauet over tid. Aftagende koncentrationeniveau af visse tjærestoffer i boringerne i forureningsfanen kan til dels relateres til ændringer i kildesammensætning som følge af udvaskning og nedbrydning. Et mere generelt fald i koncentrationeniveau kan, den smalle fane taget i betragtning, skyldes selv mindre variation i strømningsretning.



Figur 2.9  
Grundvandspåviking med tjærestoffer, tværsnit gennem fanen. Beliggenheden af tværsnittet fremgår af figur 2.8 /3, 4/.

Nedstrøms petroleumforureningen ved K4 (155.1301) træffes kraftig påvirkning med kulbrinter i grundvandet i 9810 (155.1014) og 9810A (155.1014A), figur 2.8. Forureningspåvirkningen med kulbrinter aftager tilsyneladende hurtigt mod vest (hertil skal bemærkes at der kun findes få boringer i området, som formodentlig ikke når ned til dybden for maksimalkoncentration).

Forureningssammensætningen i fanen beskrives nærmere i kapitel 6, hvor der foretages en vurdering af nedbrydningen af tjærestoffer.

# 3 Litteraturstudie af transport og nedbrydning af tjærekomponenter i jord og grundvand

Litteraturstudiet er udført forud for opstillingen af den konceptuelle model og gennemførelsen af de seneste undersøgelser. Det har således dannet en del af grundlaget for den konceptuelle model og opstillingen af strategi for undersøgelserne mht. fordeling, transport og naturlig nedbrydning af tjærestoffer. I dette kapitel er litteraturstudiet og vurderinger baseret herpå sammenfattet.

Resultater fra de efterfølgende undersøgelser er her medtaget, hvor de bidrager til den konceptuelle forståelse for lokaliteten.

## 3.1 Sammensætning, transport og opløsning af tjære

### 3.1.1 Sammensætning af tjære

Tjære er et biprodukt fra fremstilling af gas og/eller koks ved forgasning af stenkul. Tjære er en viskos væske, som er lidt tungere end vand og som ikke er blandbar med vand. Tjære består af hundredevis af organiske stoffer, som kondenserer i vandfasen ved køling af gassen med vand. Sammensætningen af tjære afhænger af gassifikationsprocessen, specielt af processtemperaturen. Tjære (ofte kaldet creosot) kan også stamme fra forgasning af den tunge fraktion af råolie.

Identificerede forbindelser fra tjære opdeles gerne i 5 grupper:

- Polyaromatiske kulbrinter (PAH)
- Naphthalener
- Phenoler
- Heterocycliske forbindelser med nitrogen (N), svovl (S) eller ilt (O) i ringstrukturen (NSO)
- Monoaromatiske kulbrinter (BTEX/MAH)

Der eksisterer relativt få detaljerede undersøgelser af stofsammensætningen i tjære. PAH'er og naphthalener udgør op til 85%, phenoler 1% - 10%, NSO'er 5% - 13% og BTEX < 1% - nogle få % (/11/, /12/ og referencer citeret deri). Forgasning ved lav temperatur (koks-fremstilling) resulterer typisk i højere indhold af phenoler. Tjære fra forgasning af olie indeholder (praktisk talt) ikke BTEX'er. Eksempler på stoffer fra hver af grupperne, som er truffet i tjære, er givet i tabel 3.1. Udvalgte stoffer fra hver gruppe er illustreret i figur 3.1, og kemisk fysiske konstanter for udvalgte forbindelser fremgår af tabel 3.2.

Tabel 3.1  
 Eksempler på tjærestoffer konstateret ved analyse af tjære /11, 12, 13 og 14/.

PAH'er	Naphthalener	Phenoler	NSO'er	MAH'er
phenanthren	naphthalen	phenol	quinolin	benzen
anthracen	2-methyl-naphthalen	o-cresol	iso-quinolin	toluen
fluoren	1-methyl-naphthalen	m-cresol	2-methyl-quinolin	ethylbenzen
acenaphthen	2,3-dimethyl-naphthalen	p-cresol	4-methyl-quinolin	o-xilen
fluranthen	2,6-dimethyl-naphthalen	2,5-xylenol	dimethyl-quinoliner	m-xilen
chrysen	(biphenyl)	3,5-xylenol	hydroxy-quinoliner	p-xilen
pyren	(naphthylamine)	2,3-xylenol	pyridin	isopropyl-benzen
anthraquinon		2,4-xylenol	2,4-dimethyl-pyridin	butylbenzen
2-methyl-anthracen		2,6-xylenol	acridin	
2,3-benzo-fluoren		3,4-xylenol	anilin	
benzo(a)pyren		2,3,5-tri-methylphenol	carbazol	
		2-Naphthol	pyrrol	
			pyrrolidin	
			indole	
			benzothiophen	
			dibenzothiophen	
			benzofuran	
			alkylbenzofuran	
			dibenzofuran	

Tjæren anvendt på RTA formodes at stamme fra gasværker med produktion af bygas, hvor der er foretaget forgasning af stenkul ved relativt høj temperatur. Tjæren må således forventes at have indeholdt alle 5 grupper af forbindelser.

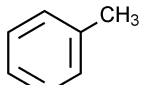
Forud for udarbejdelsen af litteraturstudiet var kun få jordprøver fra RTA med indhold af tjære analyseret for enkeltstoffer såvel som total-tjæreindhold (data fra 1992 og 1995, fra /15, 16/). I disse prøver udgjorde naphthalen og methyl-naphthalener 4-17% af total-tjære indholdet i de kraftigst forurenede jordprøver fra lokaliteten. Der blev ikke konstateret indhold af benzen (<0,1% af total-tjære). Toluene og xylen blev konstateret i indhold svarende til <0,1% – 0,2% hhv. 0,4% – 3% af total-tjære indhold. Et vist tab af de flygtige stoffer ved prøvetagning og opbevaring af prøver er ikke usandsynligt. Der var ikke foretaget analyse for indhold af phenoler i jordprøverne. Den totale stoff sammensætning i tjære fra RTA var således ukendt.

Ved de efterfølgende undersøgelser (prøver fra 2005, se afsnit 2.3.2 tabel 2.1) er foretaget analyser for enkeltstoffer fra alle stofgrupper såvel som for total-tjære.

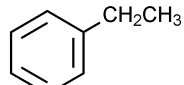
### BTEX



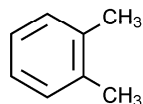
Benzen



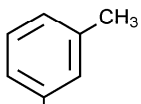
Toluen



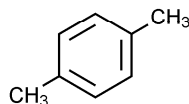
Ethylbenzen



o-Xylen

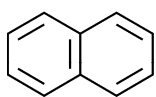


m-Xylen

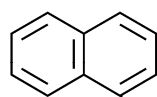


p-Xylen

### Naphthalener

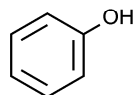


Naphthalen

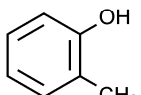


1-Methylnaphthalen

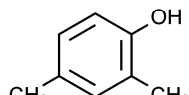
### Phenoler



Phenol



o-Cresol



2,4-Dimethylphenol

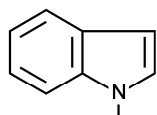
### NSO



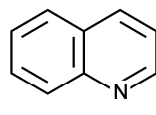
Pyrrol



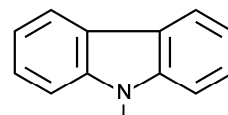
1-Methylpyrrol



Indol



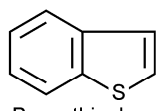
Quinolin



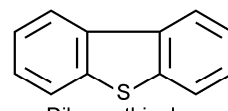
Carbazol



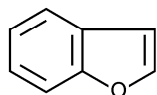
Thiophen



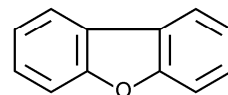
Benzothiophen



Dibenzothiophen



Benzofuran



Dibenzofuran

Figur 3.1  
Molekylformler for udvalgte tjærestoffer, fra /17/.

Tabel 3.2  
Kemisk-fysiske parametre for udvalgte tjærestoffer fra /18/.

Stof	Molvægt (g/mol)	Opløselighed (mg/L)	pK <sub>a</sub>	logK <sub>ow</sub>
benzen	78,1	1780	-	2,13
toluen	92,13	515	-	2,69
ethylbenzen	106,2	152	-	3,13
o-xylen	106,2	215	-	3,15
p-xylen	106,2	220	-	3,18
phenol	94,1	88360	9,89	1,46
o-cresol	108,13	26000	10,26	1,98
2,4-xylenol	122,17	8795	10,6	2,35
2,6-xylenol	122,17	6230	10,6	2,36
3,5-xylenol	122,17	5500	10,2	2,35
naphthalen	128,19	31	-	3,37
1-methyl-naphthalen	142,2	28	-	3,87
fluoren	166,2	1,9	-	4,18
phenanthren	178,2	1,1	-	4,57
pyrrol	67,09	58800	-	0,75
1-methylpyrrol	81,12		-	
indol	117,15	1875	-	2,00
quinolin	129,16	6330	4,94	2,03
2-methylquinolin	143,19		5,41	2,59
carbazol	167,21	1,2	-	3,72
acridin	179,22	46,6	5,6	3,4
thiophen	84,13	3600	-	1,81
benzothiophen	134,2	130	-	3,12
dibenzothiophen	184,26	1	-	4,38
furan	68,08	28600	-	1,34
benzofuran	118,14		-	2,67
dibenzofuran	168,2	4,75	-	4,31

I jordprøven fra K1 (18 m u.t.), hvor der visuelt er observeret tjære, udgjorde BTEX'er 1%, Naphthalener 9 %, phenoler 0,4%, NSO'er 1% og PAH'er samt resterende fraktion 88%, se tabel 3.3. I de 6 jordprøver med de højeste indhold af tjære udgjorde BTEX'er 1-6%, naphthalener 9-58%, phenoler 0,4-17%, NSO'er 0,4-2,3%, og PAH'er samt resterende fraktion 28-88%. Sammensætningen i jordprøverne fra lokaliteten er sammenlignelige med den publicerede sammensætning af tjærestoffer i frisk tjære. For K1 viste chromatogrammet et typisk tjære" billede". Chromatogrammerne for de øvrige prøver indikerede snarere en sammenblanding af forvitret (delvist nedbrudt) tjære og stoffer opløst fra tjære og diffunderet ind i morænelermatrix, hvilket også er et mere sandsynligt scenarium for en ældre forurening som denne.

Tabel 3.3  
Sammensætning af tjære i udvalgte jordprøver udtaget på RTA i 2005, fra /3, 4/.

Boring, dybde		K1, 18 m u.t.		K8, 15 m u.t.	
Stofgruppe	Stof	Koncentration (mg/kgTS)	Vægtandel (%)	Koncentration (mg/kgTS)	Vægtandel (%)
BTEX	Benzen	2,4	0,06	35	0,35
	Toluen	7,3	0,19	72	0,72
	Ethylbenzen	0,48	0,01	11	0,11
	o-Xylen	13	0,33	80	0,80
	m- og p-Xylen	23	0,59	40	0,40
	<b>BTEX i alt</b>		<b>46</b>	<b>1,2</b>	<b>240</b>
Naphthalener	Naphthalen	320	8,21	1.200	12
	1-Methyl-naphthalen	37	0,95	88	0,88
	<b>Naphthalener ialt</b>	<b>357</b>	<b>9,2</b>	<b>1300</b>	<b>12,9</b>
PAH	Fluoranthren	81	2,08	270	2,7
	Benz(b+k+j)fluoranthren	34	0,87	120	1,2
	Benzo(a)pyren	20	0,51	69	0,69
	Indeno(1,2,3-cd)pyren	9,1	0,23	31	0,31
	Dibenzo(a,h)anthracen	2,4	0,06	7,4	0,07
	Acenaphthylen	i.a.	i.a.	180	1,8
	Acenaphthen	i.a.	i.a.	54	0,54
	Fluoren	i.a.	i.a.	140	1,4
	Phenanthren	i.a.	i.a.	420	4,2
	Anthracen	i.a.	i.a.	150	1,5
	Pyren	i.a.	i.a.	210	2,1
	Benzo(a)anthracen	i.a.	i.a.	99	0,99
	Crysen/triphenylen	i.a.	i.a.	81	0,81
	Benzo(g,h,i)perylen	i.a.	i.a.	33	0,33
	PAH (5 MST)	150	3,85	500	4,97
	<b>PAH (16 EPA - naphthalen)</b>	<b>i.a., <sup>2</sup>anslået til 600</b>	<b>15,4<sup>2</sup></b>	<b>1.900</b>	<b>19</b>
Phenoler	Phenol	0,019	0,00	2,7	0,03
	o-Cresol	0,028	0,00	2,2	0,02
	m-Cresol	0,007	0,00	2,1	0,02
	p-Cresol	0,006	0,00	0,78	0,01
	2,3-Xylenol	0,12	0,00	0,84	0,01
	2,4-Xylenol	0,21	0,01	4	0,04
	2,5-Xylenol	0,4	0,01	2,2	0,02
	2,6-Xylenol	0,23	0,01	1,1	0,01
	3,4-Xylenol	0,028	0,00	0,89	0,01
	3,5-Xylenol	0,5	0,01	2,3	0,02
	<b>Phenoler ialt</b>	<b>2</b>	<b>0,04</b>	<b>19</b>	<b>0,2</b>

fortsættes

NSO	Benzofuran	1,5	0,04	11	0,18
	Dibenzofuran	20	0,51	39	0,03
	Benzothiophen	6,1	0,16	18	0,11
	Carbazol	8,5	0,22	18	0,39
	Quinolin	0,73	0,02	2,6	0,11
	Thiophen	<0,01	0,00	0,14	0,00
	Methylbenzofuraner	4,1	0,11	11	0,18
	<b>NSO i alt</b>	<b>41</b>	<b>1,1</b>	<b>100</b>	<b>1,0</b>
Resterende <sup>3</sup>			73,1	64,5	
PAH'er + resterende			88,5	83,5	
Total-tjære <sup>1</sup>		3.900	100	10.000	100

1: Total-tjære er bestemt som ekstraherbare kulbrinter. Der er desuden en fraktion af tjære som ikke er ekstraherbar. 2: Data for MST PAH'er er multipliceret med 4, idet indholdet af EPA PAH'er (eksklusiv naphthalen) i de prøver, som er analyseret for disse, var ca. 4 gange (3,4-4,4) så højt som indholdet af MST PAH'er. Hvor MST PAH'er lave er EPA PAH'er sandsynligvis reelt højere. 3: Restindholdet består formodentlig overvejende af PAH'er. i.a.: ikke analyseret.

Sammensætningen for 2 prøver med højt indhold af tjærestoffer og en sammensætning karakteriseret som tjære (K1 18 mu.t. og K8 15 m u.t.) er gengivet i tabel 3.3. Indholdet af phenoler og de lettere opløselige NSO'er i prøven fra K1 er forholdsvis lave, hvilket er i overensstemmelse med, at der gennem tiden er sket en udvaskning af de lettest opløselige stoffer.

### 3.1.2 Transport og fordeling af tjære

På RTA formodes tjære at være spildt på terræn eller sivet ud fra nedgravede betontanke. En del tjære vil være tilbageholdt i fyldjord, mens resten er spredt via sprækker og andre makroporer i moræneleren. Det er eksperimentelt vist, at tjære kan trænge ned i både større og mindre sprækker i moræneler (under normalt jordtryk) ved en væskehøjde < 2 m /20/. En del af tjæren er tilbageholdt i sprækkerne, men lokalt kan tjære være trængt ned i grundvandsmagasinet i sandlaget under moræneleren. Der kan således optræde tjære (som residual/fri fase) i både fyld, moræneler og sandlag. Dette er illustreret i den konceptuelle model i figur 2.5 i kapitel 2.

Ovenstående ledte til begrundet mistanke om, at tjære kunne være trængt ned til/under grundvandspejlet (17-18 m u. t.) i dele af kildeområdet. Boringer i kildeområdet (K1-K9 (DGU nr. 155.1298-155.1303 og 155.1320-155.1322)) blev ved de seneste undersøgelser udført med henblik på dels at afklare om tjære er trængt ned under grundvandspejlet og dels at afgrænse dybereliggende tjæreforurening, samt om muligt at belyse sammensætningen af tjæren.

På den sydlige del af grunden træffes overfladen af en morænelersknold omkring grundvandspejlet i sandmagasinet. Da tjære, der spredes som NAPL, vil følge hældningen af overfladen af moræneleren, kan tjæren forventes at sive ned under grundvandspejlet de steder, hvor morænelerens overflade går ned under grundvandspejlet. Det er derfor tilstræbt at placere boringerne i kildeområdet, hvor morænelersoverfladen dykker ned under grundvandspejlet.

I boringerne K1, K2, K5, K8 og K9 er der, som tidligere omtalt, observeret kraftig forurening med tjærestoffer i betydelig dybde, og for K1, K4 og K8 er dette også tilfældet under grundvandspejlet. I K1 er der observeret tjære i be-



tydelig dybde, og ved/under grundvandspejlet /3/. Resultaterne bekræfter mistanken om, at tjære er trængt ned under vandspejlet 17- 18 m u.t. i kildeområdet som NAPL.

Ved tilstedeværelse af tjære som NAPL vil sammensætningen af tjæren være af betydning for opløsningen og dermed koncentrationerne af de enkelte tjæreforbindelser i porevand i kontakt med tjæren. Ved tilstedeværelse af tjære som NAPL i grundvandszonen (eller nær denne) vil sammensætningen her være mest betydende for koncentrationerne i grundvandszonen.

### 3.1.3 Opløsning af tjærestoffer

Koncentrationen af tjærestoffer i porevand i ligevægt med tjære (NAPL) kan estimeres ud fra sammensætningen af tjære og stoffernes opløselighed. Hvis Raoult's lov er gældende udtrykkes koncentrationen i vandfasen (den effektive opløselighed) ved stoffets molfraktion i tjæren gange stoffets vandopløselighed. Da tjære består af en meget komplekst blanding af stoffer må der forventes en afvigelse på estimatet på op til faktor ca. 3 (formodentlig større ved meget lav mol-fraktion af et stof). Da den komplette sammensætning af tjæren ikke er kendt anvendes i stedet vægtfraktioner, hvilket resulterer i en mindre afvigelse. Da det ikke er muligt at tage egentlige tjæreprøver på lokaliteten, er resultater fra analyserne af jordprøver anvendt til estimering af koncentrationniveau i porevand i kontakt med tjære.

Som følge af de høje opløseligheder (tabel 3.2) af phenoler og de fleste NSO-forbindelser sammenholdt med PAH'er består stofferne i den vandige fase i kontakt med en tjærefase af størrelsesordenen 45% phenoler, 30-40% NSO-forbindelser og blot 15-20% naphthalener og PAH'er (/11/- beregnet ved Raoult's lov med udgangspunkt i tjære uden BTEX). Det skønnes, at BTEX i vandfasen for typisk tjære vil være af størrelsesordenen 2% (baseret på sammensætning fra afsnit 3.1.1 og forholdet mellem opløseligheder af BTEX og phenoler). Broholm et al. /13, 14/ fandt, at fordelingen af tjærekomponenter i ammoniakvand (fra kontakt med tjære) fra gasværk med koks fremstilling var helt domineret af phenoler (99,6%) med små indhold af BTEX (0,38%) og naphthalen (0,02%). Gmoets et al. /21/ nævner, at især tjæretyper med lav til middel viskositet (fra hollandske gasværker) indeholdt høje koncentrationer af NSO'er.

For de jordprøver, hvor det totale indhold af tjære er begrænset vil opløste stoffer i porevand for nogle stoffer bevirke, at indholdet af enkeltstoffet i tjære overestimeres, hvilket fører til urealistisk høje koncentrationer i vandfasen for de lettest opløselige stoffer. De mest troværdige estimater vurderes at hidrøre fra K1 (18 m u.t.), hvor tjære er observeret, og de kraftigt påvirkede prøver fra K8. De estimerede porevandskoncentrationer af de enkelte målte tjærestoffer og af stofgrupperne totalt for K1 (18 m u.t.) og K8 (15 m u.t.) er givet i tabel 3.4.

Tabel 3.4

Estimerede porevandskoncentrationer af tjærestoffer baseret på sammensætning i udvalgte jordprøver (se tabel 4.3) og stoffernes opløselighed (se tabel 3.2) udtaget på RTA i 2005, fra /3, 4/.

Boring, dybde		K1, 18 m u.t.	K8, 15 m u.t.
Stofgruppe	Stof	Koncentration (µg/L)	Koncentration (µg/L)
BTEX	Benzen	1100	6200
	Toluen	960	3700
	Ethylbenzen	20	170
	o-Xylen	720	1700
	m- og p-Xylen	1400	950
	<b>BTEX i alt</b>	<b>4200</b>	<b>13000</b>
Naphthalener	Naphthalen	14000	20000
	1-Methyl-naphthalen	270	250
	<b>Naphthalener i alt</b>	<b>14000</b>	<b>20000</b>
PAH	Fluoranthren	49	64
	Benz(b+k+j)fluoranthren	0,6	0,8
	Benzo(a)pyren	1,0	1,4
	Indeno(1,2,3-cd)pyren	6	8
	Dibenzo(a,h)anthracen	0,2	0,2
	Acenaphthylen	i.a.	510
	Acenaphthen	i.a.	150
	Fluoren	i.a.	340
	Phenanthren	i.a.	410
	Anthracen	i.a.	87
	Pyren	i.a.	98
	Benzo(a)anthracen	i.a.	5
	Crysen/triphenylen	i.a.	6
	Benzo(g,h,i)perylen	i.a.	0,5
	PAH (5 MST)	57	74
	<b>PAH (16 EPA - naphthalen)</b>	<b>i.a.</b>	<b>1700</b>
Phenoler	Phenol	950	53000
	o-Cresol	310	9500
	m-Cresol	42	4900
	p-Cresol	65	3300
	2,3-Xylenol	650	1800
	2,4-Xylenol	710	5300
	2,5-Xylenol	1500	3300
	2,6-Xylenol	940	1700
	3,4-Xylenol	140	1800
	3,5-Xylenol	2800	5100
	<b>Phenoler i alt</b>	<b>8200</b>	<b>89000</b>

fortsættes

Boring, dybde		K1, 18 m u.t.	K8, 15 m u.t.
Stofgruppe	Stof	Koncentration (µg/L)	Koncentration (µg/L)
NSO	Benzofuran	86	400
	Dibenzofuran	150	8
	Benzothiophen	350	240
	Carbazol	780	1400
	Quinolin	1200	7000
	Thiophen	0	50
	Methylbenzofuraner	60	100
	<b>NSO i alt</b>	<b>2600</b>	<b>9200</b>
<b>Total ekskl. PAH'er</b>		<b>29000</b>	<b>130000</b>

For naphthalen, phenoler og PAH'er samt nogle NSO'er, som er faste stoffer ved 10°C, er anvendt underafkølet væske opløselighed ved beregningerne. Der kan være variation i rapporterede opløseligheder i litteraturen. Ved estimerne af porevandskoncentrationer er overvejende anvendt opløseligheder fra /18/, se tabel 3.2, suppleret med data fra /22, 23/, for benzofuran og methylbenzofuraner er opløseligheden skønnet.

Det fremgår tydeligt, at PAH'erne, som er dominerende i tjæren, kun vil udgøre en mindre del af påvirkningen af vandfasen, mens BTEX'er, phenoler og NSO'er, som kun udgjorde beskedne dele af tjæren, bliver ligeså betydende i vandfasen som naphthalener.

### 3.1.3.1 Stofgrupper i grundvand i kildeområder på tjæreforurenedede grunde

Stofsammensætningen i grundvand fra boringer nær kildeområderne på 3 tjæreforurenedede lokaliteter i Danmark (/12/, RTA, Fredericia GV, Holte GV) er givet i tabel 3.5. Boringen (1010) prøvetaget i undersøgelsen for RTA var relativt svagt påvirket med tjærestoffer. Derfor er nyere data for samme boring og for 2 andre mere påvirkede boringer (K1 og K8) i kildeområdet medtaget i tabellen. Yderligere grundvandsdata for RTA ses i tabel 2.2 i kapitel 2.

Tabel 3.5: Stofsammensætning (%) i grundvand i boringer ved kildeområde på 3 danske grunde /12/, samt nyeste data (2005) for boring 1010, K1 og 9912 på RTA /3/.

Lokalitet Årstal	RTA 1997	RTA 2005	RTA 2005	RTA 2005	Holte GV1997	Fredericia GV 1997
Boring (DGU 155.)	1010 (816)	1010 (816)	K1-2 (1298)	K8-1, -2 (1321)	36	4
Reference	/12/	/3/	/3/	/3/	/12/	/12/
PAH'er	i.p.	i.a.	i.a.	i.a.	<1	3
Naphthalener	1	1	21	27, 1	41	12
Phenoler	94	28	3	28, 89	19	37
NSO'er	5	5	<1	5, 7	<1	26
MAH'er, primært BTEX	i.p.	67	77	40, 3	39	22

Selvom der er tale om boringer nær kildeområdet, kan sammensætningen være påvirket af tidligere udvaskning, samt retardation og nedbrydning af stofferne – eksempelvis for RTAs vedkommende under nedsivning gennem morænelerslaget over magasinet. På nogle af grundene kan tillige have været andre kilder til nogle af stofferne, f.eks. BTEX fra vandforseglede gastanke på gasværkerne.

Johansen et al. /12/ sammenholder endvidere NSO koncentrationer i grundvand ved 2 andre danske (Østre GV og Thrige Asfalt) og 4 amerikanske lokaliteter med koncentrationer af benzen, phenol og naphthalen. På alle lokaliteterne optræder NSO'er i koncentrationsniveauer der er sammenlignelige med koncentrationerne af de 3 stoffer, som udgør typiske hovedkomponenter indenfor stofgrupperne MAH'er, phenoler hhv. naphthalener.

I grundvandet ved et tysk gasværk (Testfeld Süd) observerede Zamfirescu et al. /24/ følgende fordeling i grundvandet nær kildeområdet MAH'er 38%, Naphthalener 5%, PAH'er 38% og NSO'er 19% (ikke analyseret for phenoler og quinoliner). Ved et engelsk tjære-destillationsværk (Four Ashes) bestod vandforureningen stort set udelukkende af phenoler /25/. Gemoets et al. /21/ fandt ved undersøgelser på 11 hollandske gasværksgrunde at NSO'er optrådte i grundvand i koncentrationer svarende til BTEX og naphthalener.

De relativt store variationer i fordelingen mellem forskellige stofgrupper i vandfasen (reflekterende forskellig tjæresammensætning) for forskellige grunde skyldes formodentlig, at tjæren stammer fra forskellige processer, og at det anvendte kul/olie er af forskellig oprindelse.

Der er generelt meget lave niveauer af de tungtopløselige PAH'er i grundvandet. De øvrige stofgrupper kan alle udgøre væsentlige andele af påvirkningen af grundvandet. NSO'er udgør tilsyneladende en mindre andel i vandfasen ved RTA sammenholdt med andre lokaliteter i både Danmark og udlandet.

*3.1.3.2 Enkeltkomponenter i grundvand i kildeområder på tjæreforurenede grunde*  
Nedenfor er givet en generel beskrivelse baseret på den ovennævnte litteratur for stofsammensætningen indenfor hovedgrupperne fulgt af resultater fra RTA (seneste undersøgelser). Sammensætningen af enkeltkomponenter i stofgrupperne og andel af stofgruppen i totale indhold af målte tjærestoffer for udvalgte boringer på RTA er givet i tabel 3.6 – 3.9. Til sammenligning er de på basis af estimerede porevandskoncentrationer (tabel) forventede sammensætning også angivet i tabellerne.

#### MAH'er:

BTEX og C3- og C4-alkylbenzener findes typisk i koncentrationsniveauer af samme størrelsesorden i kildeområder. Der er altså ikke et/nogle af enkeltkomponenterne i gruppen, som typisk dominerer.

Tabel 3.6. Sammensætning (%) af stoffer i BTEX gruppen i grundvand fra udvalgte boringer på RTA (2005) /3,4/ sammenholdt med den på grundlag af estimerede porevandskoncentrationer forventede fordeling.

	Grundvand målt	Porevand estimeret	Grundvand målt	Grundvand målt	Porevand estimeret
	K1-2	K1, 18 m u.t.	K8-1	K8-2	K8, 15 m u.t.
Benzen/BTEX	52	26	42	77	50
Toluen/BTEX	34	22	34	11	29
Ethylbenzen + Xylen/BTEX	14	52	25	12	21
BTEX/total opløste tjærestoffer*	77	14	40	3	10

\*: excl. PAH'er

På basis af den estimerede sammensætning i porevand i kildeområdet på RTA (primært på basis af K1 18 m u.t.) ville også forventes ensartede koncentrationniveauer af enkeltstofferne i BTEX gruppen.

BTEX gruppen udgør reelt en større andel af den samlede mængde opløste tjærestoffer end estimeret. Sammenholdt med de estimerede andele af enkeltstofferne i BTEX i grundvandet, er der reelt en større andel af benzen.

#### Naphthalener:

Naphthalen og methylnaphthalener dominerer i gruppen af naphthalener. Koncentrationerne kan være meget høje, da naphthalener udgør en stor andel af tjæren.

Da der alene er målt for naphthalen og den dominerende methylnaphthalen er det valgt at relatere andelen af disse stoffer til den samlede gruppe af BTEX og naphthalener.

Tabel 3.7. Sammensætning (%) af stoffer i gruppen af BTEX og naphthalener (BTEXN) i grundvand fra udvalgte boringer på RTA (2005) /3,4/ sammenholdt med den på grundlag af estimerede porevandskoncentrationer forventede fordeling.

	Grundvand målt	Porevand estimeret	Grundvand målt	Grundvand målt	Porevand estimeret
	K1-2	K1, 18 m u.t.	K8-1	K8-2	K8, 15 m u.t.
Benzen/BTEXN	42	6	25	54	19
Toluen/BTEXN	27	5	20	8	11
Ethylbenzen + Xylen/BTEXN	11	12	15	8	9
Naphthalen	20	76	38	29	61
Methylnaphthalen	1	1	3	1	1
Naphthalener/total opløste tjærestoffer	21	48	27	1	16
BTEXN/total opløste tjærestoffer*	98	63	67	4	25

\*: excl. PAH'er

I overensstemmelse med forventningen ud fra sammensætning af tjære generelt viser de estimerede andele af naphthalen, at naphthalen er det dominerende af enkeltstofferne fra BTEX og naphthalener gruppen i porevand i kontakt med tjæren. I grundvandet i kildeområdet udgør naphthalen en noget mindre andel.

#### PAH'er:

Phenanthrene, anthracene og acenaphthene træffes oftest, men koncentrationniveauet af PAH'er er typisk meget lavt i grundvandet – også i kildeområder.

Baseret på bestemmelse af enkelt-PAH'er og totaltjære i jordprøver fra RTA er koncentrationniveauet af de enkelte PAH-forbindelser i porevand i kontakt med tjæren vurderet maksimalt at være af størrelsesordenen 100-1000 µg/l (se tabel 3.4), og andelen af PAH'er ud af de samlede opløste tjærestoffer at udgøre < 2%. Phenanthrene og acenaphthylene forventes her at være de dominerende PAH'er i porevandet. Ved RTA er generelt ikke truffet PAH'er i grund-

vandet (ved tidligere undersøgelser, ikke omfattet af analyseprogrammet for vandprøver ved de seneste undersøgelser).

### Phenoler:

Phenol, methylphenoler og dimethylphenoler dominerer gruppen af phenoler. I frisk tjære dominerer phenol fulgt af cresolerne. Koncentrationerne kan være meget høje, da vandopløseligheden af stofferne er meget høj. På grunde, hvor forureningen har været udsat for en betydelig udvaskning, kan koncentrationerne være aftaget dramatisk.

Tabel 3.8. Sammensætning (%) af stoffer i gruppen af Phenoler i grundvand fra udvalgte boringer på RTA (2005) /3,4/ sammenholdt med den på grundlag af estimerede porevandskoncentrationer forventede fordeling.

	Grundvand målt	Porevand estimeret	Grundvand målt	Grundvand målt	Porevand estimeret
	K1-2	K1, 18 m u.t.	K8-1	K8-2	K8, 15 m u.t.
Phenol/Phenoler	6	12	10	17	59
o-Cresol/Phenoler	7	4	15	21	11
m-Cresol/Phenoler	6	1	10	17	5
p-Cresol/Phenoler	2	1	4	6	4
2,3-Xylenol/Phenoler	8	8	4	3	2
2,4-Xylenol/Phenoler	7	9	20	12	6
2,5-Xylenol/Phenoler	22	19	12	8	4
2,6-Xylenol/Phenoler	12	11	7	4	2
3,4-Xylenol/Phenoler	8	2	5	3	2
3,5-Xylenol/Phenoler	25	35	15	10	6
Phenoler/total opløste tjærestoffer*	3	28	28	89	68

\*: excl. PAH'er

Ved RTA udgør xylenolerne i dag en større andel af phenolerne end forventet ved frisk tjære.

### NSO'er:

NSO'er er en meget komplekst sammensat gruppe, bestående af stoffer (quinoliner m.fl.) med høje opløseligheder, på linie med phenoler, såvel som stoffer (dibenzothiophen f.eks.) med relativt lave opløseligheder, omtrent på niveau med nogle af de mindre PAH'er. De særligt letopløselige N-forbindelser quinoliner, indoler og pyridiner kan på nogle lokaliteter være helt dominerende (f.eks. Østre GV). Men også S-forbindelserne thiophener og benzothiophener og O-forbindelserne benzofuraner samt N-forbindelsen carbazol kan udgøre betydelige andele af forureningen i vandfasen. Pyrroler (særligt letopløselige N-forbindelser) er i de relativt få tilfælde, hvor der har været analyseret for dem, kun truffet i mindre koncentrationer. Ligesom for phenolerne kan de særligt letopløselige N-forbindelser være aftaget dramatisk, hvis udvaskningen har været stor.

Tabel 3.9. Sammensætning (%) af stoffer i gruppen af NSO'er i grundvand fra udvalgte boringer på RTA (2005) /3,4/ sammenholdt med den på grundlag af estimerede porevandskoncentrationer forventede fordeling.

	Grundvand målt	Porevand estimeret	Grundvand målt	Grundvand målt	Porevand estimeret
	K1-2	K1, 18 m u.t.	K8-1	K8-2	K8, 15 m u.t.
Quinolin/NSO'er	15	45	1	1	76
Carbazol/NSO'er	21	30	8	4	15
Benzofuran/NSO'er	27	3	51	69	4
Methylbenzofuraner /NSO'er	11	2	15	10	1
Dibenzofuran/NSO'er	3	6	5	1	0
Thiophen/NSO'er	4	0	2	3	1
Benzothiophen/NSO'er	18	13	19	12	3
NSO'er/ total opløste tjærestoffer <sup>*</sup>	0,7	9	5	7	7

\*: excl. PAH'er

Ved RTA udgør den letopløselige N-forbindelse quinolin relativt små andele i grundvandet sammenholdt med estimerede porevandskoncentrationer og forventningerne for frisk tjære. S-forbindelserne består overvejende af thiophen og benzothiophen og udgør omkring 20% af NSO'erne i grundvandet. O-forbindelserne domineres af benzofuran og udgør 41-80% af NSO'erne. Indholdet af letopløselige N-forbindelser er (i det omfang der er målt for dem) umiddelbart overraskende lave i grundvandet ved kildeområdet på RTA, som fortsat indeholder høje koncentrationer af meget letopløselige phenoler.

### 3.2 Transport og nedbrydning af tjærestoffer i moræneler

Transport og nedbrydning af tjærestoffer i sprækket moræneler er undersøgt i forbindelse med et omfattende forskningsprojekt udført på DTU i samarbejde med GEUS og DMU og finansieret af Det Strategiske Miljøforskningsprogram (SMP 1). Resultaterne er publiceret af M. M. Broholm et al. /26, 27 og 28/ og K. Broholm et al. /18, 19 og 29/.

Den eksperimentelle del blev udført på RTA eller med materialer (ler, grundvand) fra RTA. Der er som udgangspunkt arbejdet på og med materialer fra minimalt forurenede områder på RTA og forurening er tilført i form af udvalgte tjærekompontener opløst i vand. De udvalgte tjærekompontener repræsenterede alle de tidligere omtalte grupper i koncentrationsforhold svarende rimeligt til den forventede sammensætning i vand i ligevægt med tjære (se afsnit 3.1). Dette afsnit er primært baseret på resultater fra forskningsprojektet og observationer fra undersøgelser på RTA.

#### 3.2.1 Tilbageholdelse ved sorption samt matrixdiffusion i sprækket moræneler

##### 3.2.1.1 Sorption til moræneler

Sorptionen af udvalgte enkeltstoffer i vandig opløsning til ler fra den nedre (6,05 m u.t.) uforvitrede morænelersaflejring ved RTA blev undersøgt i batchforsøg ved ler:vand forhold på 15 g : ca. 30 ml (højt) for svagt sorberende og 6 g : ca. 30 ml (lavt) for stærkt sorberende stoffer. Sorptionen af flere tjærestoffer i en kompleks blanding af tjæreforbindelser blev tilsvarende un-

dersøgt for samme ler ved begge ler-vand forhold /27/. De svagt sorberende stoffers sorption kunne ikke måles ved det lave ler-vand forhold. Blandingen omfattede følgende stoffer:

- MAH'er: benzen, toluen, p- og o-xylen
- Phenoler: phenol, 2-methylphenol, 2,4- og 3,5-dimethylphenol
- Naphthalener: naphthalen, 2-methylnaphthalene
- PAH'er: fluorene, phenanthrene
- NSO'er: quinoline, 2-methylquinoline, acridine, pyrrol, 1-methylpyrrol, indole, carbazole, furan, benzofuran, dibenzofuran, benzothiophene og dibenzothiophene

Sorptionen af stoffer fra den komplekse blanding (højt ler-vand forhold) var lavere end sorptionen bestemt for de respektive enkeltstoffer, hvilket indikerer konkurrence mellem stofferne.

Sorptionsisothermerne for de mest polære stoffer (phenoler og N-forbindelser) og de svagt sorberede hydrophobe stoffer (BTEX) var non-lineære og bedst beskrevet ved Freundlich isothermer. Sorptionsisothermerne for de stærkt sorberende stoffer (PAH'er, 3-ringede S- og O-forbindelser) ved højt ler-vand forhold var omtrent lineære men bedst beskrevet med Freundlich isothermer. Selvom afvigelserne fra linearitet var statistisk signifikante er det af mindre betydning. De lineære sorptionskoefficienter ( $K_d$ -værdier) fremgår af tabel 3.10. Ved lave koncentrationer afveg sorptionen ved lavt ler-vand forhold ikke væsentligt fra sorptionen ved højt ler-vand forhold.

Tabel 3.10. Lineære sorptionskoefficienter ( $K_d$ ) for tjærestoffer i moræneler (fra Ringe 6,05 m u.t.) bestemt for enkeltstoffer og i en kompleks blanding af tjærestoffer /26, 27/.

Stof	$K_d$ (l/kg) kompleks blanding	Stof	$K_d$ (l/kg) kompleks blanding	$K_d$ (l/kg) enkeltstof
Benzen	0,23	Pyrrol	(1,81)	
Toluen	0,32	1-Methylpyrrol	(3,12)	
Ethylbenzen	0,46	Indol	1,14	
p-Xylen	0,4	Quinolin	0,45	0,66
o-Xylen	0,38	2-Methylquinolin	1,58	
Phenol	(0,08)	Carbazol	2,92	
o-Cresol	0,12	Acridin	1,52	
2,4-Xylenol	0,43	Thiophen	i.a.	
3,5-Xylenol	0,2	Benzothiophen	0,59	0,95
Naphthalene	0,63	Dibenzothiophen	12,3	19
1-Methylnaphthalene	1,61	Benzofuran	1,4	2,0
Fluoren	4,38	Dibenzofuran	4,53	7,0
Phenanthren	14			

( ): Usikker som følge af lav ekstraktionseffektivitet ved analyse, i.a.: ikke analyseret.



Af langt større vigtighed er afvigelserne observeret ved lavt ler-vand forhold og høje koncentrationer. Her blev observeret en kraftig stigning i sorptionen af følgende stoffer ved høje koncentrationer ( $> 0,02-1$  mg/l for de enkelte stoffer i vandfasen i ligevægt med ler): Fluorene, phenanthrene, dibenzofuran, dibenzothiophen og carbazol samt 2-methylquinolin. Sorptionsisothermerne kunne beskrives med BET type 2 isothermer for multilagssorption af gasser, baseret på kondensationsteori. Isothermerne stiger mod en asymptote svarende til den effektive opløselighed af stofferne ved ligevægt med en organisk fase svarende i sammensætning til de sorberede stoffer, hvilket kunne indikere en form for kondensation af en "tjærefase" på (ler)mineralerne ved høje koncentrationer. For 2-methylquinolin var isothermen mere S-formet.

Sorptionen af hydrophobe stoffer beskrives ofte ved lineære  $K_{oc} - K_{ow}$  sammenhænge, f.eks. Karickhoff et al. /30/:

$$\log K_{oc} = 1 \cdot \log K_{ow} - 0,21$$

hvor  $K_{oc}$  er  $f_{oc}$  normaliserede  $K_d$ -værdier for forskellige jorde,  $f_{oc}$  er andelen af organisk kulstof i jord, og  $K_{ow}$  er octanol-vand fordelingskoefficienten for stof-fet.

Sorptionen af de fleste af de hydrophobe tjærestoffer (PAH'er, xylener, de fleste S- og O-forbindelser) syntes domineret af deres hydrophobe karakter, idet de normaliserede  $K_d$ -værdier (tabel 3.10), højt ler-vand forhold) for disse stoffer lå indenfor rimelig størrelseorden og viste samme lineære trend som  $K_{oc} - K_{ow}$  sammenhængen.

De polære phenoler sorberes formodentlig i deres neutrale form, som er dominerende ved pH i leren. De hydrophobe stoffer benzen og toluen såvel som phenolerne havde som ventet den laveste sorption, men de divergerede fra den lineære trend observeret for de andre hydrophobe stoffer (PAH'er, xylener, m.fl.). Isothermerne var non-lineære og sorptionen stærkere end indikeret af den hydrofobe trend. De syntes således påvirket af sorption til uorganiske overflader, hvilket var i overensstemmelse med forventninger baseret på beregnede kritiske  $f_{oc}$ , højere end morænelerens  $f_{oc}$ , for de mindre hydrophobe stoffer.

N-forbindelserne og benzofuran afveg mere fra det hydrophobe trend i form af kraftigere sorption. De N-forbindelser, som er baser (quinolin, 2-methylquinolin og acridine), er sandsynligvis delvis sorberet ved kat-ionbytning til lerminerale, som har relativt sure overflader, og de andre N-forbindelser (pyrroler, indol og carbazol) og muligvis benzofuran er sandsynligvis delvist sorberet ved dipol-dipol tiltrækning.

Den observerede kraftige stigning i sorption af hydrophobe stoffer kan muligvis være induceret af sorptionen af kat-ioniske (basiske) N-forbindelser.

Sorptionsforsøgene har således vist, at N-forbindelserne – specielt de basiske – tilbageholdes mere ved sorption i ler end andre tjæreforbindelser med tilsvarende hydrophobicitet og opløselighed. De har således en mindre mobilitet i ler. Sorptionsforsøgene har tillige vist, at ved høje koncentrationer af tjærestoffer i kompleks blanding, som forventes, hvor tjærefase optræder i sprækker og/eller sandslirer i ler, kan sorptionen af de mest sorberende stoffer være meget kraftigere. Mobiliteten er således kraftigt nedsat for PAH'er og 3-ringede S- og O-forbindelser samt for de kraftigst sorberede basiske N-forbindelser (methylquinolin, acridin).

Betydningen for rækkefølgen af stoffernes gennembrud til magasin under morænersaflejringer er beskrevet i afsnit 3.1.4.

Desorptionsforsøg viste delvis irreversibilitet eller hysteri, eller også afspejlede resultaterne opløsning af en kondenseret fase på lermineral-overflader.

### 3.2.1.2 Matrix-diffusion i moræner

Diffusionen af tjæreforbindelser i moræner blev undersøgt ved eksponering af den ene ende af 2 intakte ler-kerner for den komplekse blanding af tjærestoffer i vandig opløsning i 6 måneder efterfulgt af prøvetagning og analyse [28]. Lerkernerne var udtaget sammesteds som prøverne til sorptionsforsøg, og tjærestofferne var de samme, men pyrroler, indol og acridin kunne ikke kvantificeres.

De målte diffusionsprofiler blev sammenholdt med en analytisk 1D-diffusionsmodel med lineær sorptionskoefficient.  $K_d$ -værdier bestemt i ovennævnte sorptionsforsøg ved højt ler-vand forhold blev anvendt. Det var ikke muligt at anvende non-lineær sorptionskinetik i den analytiske model.

Diffusionen af tjæreforbindelserne i lermatrixen var tilsyneladende påvirket af betydelig non-lineær sorption.

Stærkt øget sorption i matrix ved høje koncentrationer i vandfasen blev observeret for PAH'er (phenanthrene og fluorene), 3-ringede S- og O-forbindelser (dibenzothiophen og dibenzofuran), samt en basisk N-forbindelse (2-methyl-quinolin) og en polær N-forbindelse (carbazol). Disse observationer er i overensstemmelse med data fra sorptionsforsøgene, som kunne fittes med BET-isothermer. Dette tolkes som multi-lags sorption eller kondensation på mineraloverflader.

Resultaterne fra diffusionsforsøgene indikerede, meget lav sorption af phenoler, BTEX, og naphthalener samt en basisk N-forbindelse (quinolin) og en S-forbindelse (benzothiophen) i matrix ved høje koncentrationer af tjærestoffer i vandfasen. For nogle af stofferne var sorptionen tilsyneladende forsvindende ved høje koncentrationer. Dette indikerer kompetitiv eksklusion af stofferne (med lav hydrophobicitet) fra sorptionspladser, muligvis som følge af kondensation i den sorberede fase på mineraloverflader.

Tilbageholdelsen af stoffer under transport i sprækker afhænger af massetabet af stofferne ved matrixdiffusion. Massetabet ved matrixdiffusion afhænger af diffusions- og sorptionsegenskaberne. Massen af de enkelte stoffer i de eksponerede kerner normaliseret med reservoirkoncentrationen blev sammenholdt med forventet massetab baseret på hydrophobicitet af stoffer og sorptionsdata bestemt ved højt ler-vand forhold.

Massetabet af de neutrale stoffer (BTEX, naphthalener, PAH'er og S- og O-forbindelser) ved matrixdiffusion var korreleret med hydrophobiciteten, men massetabet var langt mindre end forventet for stofferne med lav hydrophobicitet (lav Kow, BTEX) og langt større end forventet for stofferne med høj hydrophobicitet (høj Kow, PAH'er, 3-ringede S- og O-forbindelser). Massetabet af de polære (phenoler og polære N-forbindelser (carbazol)) og specielt af de basiske (kat-ioniske) N-forbindelser (quinolin, 2-methyl-quinolin) var højere end massetabet af de neutrale stoffer, men hver gruppe fulgte samme trend i forhold til hydrophobicitet. Massetabet af phenolerne (meget lav Kow) var således lavere end forventet, men ikke ligeså meget lavere som BTEX. Og

massetabet af den basiske N-forbindelse 2-methyl-quinolin og den polære N-forbindelse carbazol (relativt høj  $K_{ow}$ ) var meget højere end forventet.

Sammenfattende fås at forskellene i massetab forårsaget af stoffernes forskellige sorptionskarakteristika ved sorption til lerminerale medfører en anden rækkefølge for stoffernes mobilitet i (sprækkede) leraflejringer end forventet f.eks. i sand/grus aflejringer. Dette bevirker naturligvis en anden rækkefølge for gennembrud til underliggende aflejringer (se afsnit 3.1.4).

Forskellene i massetab forårsaget af meget høje koncentrationer af kompleks blanding medfører en langt større tilbageholdelse af PAH'er, 3-ringede S- og O-forbindelser og visse N-forbindelser ved høje koncentrationer og en langt mindre tilbageholdelse af specielt BTEX men også af phenoler.

### *3.2.1.3 Stort søjleforsøg*

Et forsøg med transport af en kompleks blanding af vandopløste tjærestoffer i makroporer (rodhuller, sprækker, mv.) i en stor intakt moræneler søjle udtaget på RTA blev udført af K. Broholm et al. /18/. Nedbrydning var inhiberet med azid. Forsøget viste meget hurtig transport af BTEX, forholdsvis hurtig transport af phenoler, naphthalener og nogle NSO-forbindelser, og endelig forholdsvis langsom transport PAH'er, 3-ringede NSO-forbindelser samt N-baserne 2-methylquinolin og acridin.

### *3.2.1.4 Rækkefølge for ankomst til grundvandsmagasinet*

Rækkefølgen af tjærestoffers ankomst til et grundvandsmagasin under en morænelersaflejring baseret på hydrophobicitet ( $K_{ow}$ ), resultater for sorption ved højt ler-vand forhold ( $K_d$ ), resultater for massetab ved matrixdiffusion ( $Mt^*$ ) og observationer fra stort søjleforsøg er givet i tabel 3.11.

Det observeres at specielt de basiske N-forbindelser (quinolin og 2-methyl-quinolin) men også de polære phenoler og N-forbindelse (carbazol) tilbageholdes relativt til de neutrale stoffer (BTEX, naphthalener og PAH'er) med tilsvarende hydrophobicitet i sprækket moræneler. Dette skyldes forskelle i sorptionskarakteristika for stoffernes sorption til lerminerale. I søjleforsøget observeredes også tilbageholdelse af de polære N-forbindelser pyrrol, methylpyrrol og indol (ikke kvantificeret i sorptions- og diffusionsforsøg) relativt til neutrale stoffer.

Samme trend er også observeret ved søjleforsøg med tjæreforbindelser i saprolite (stærkt forvitret lersten) af Vulava et al. /31/. Her var tilbageholdelsen af de basiske N-forbindelser endnu kraftigere i forhold til de andre tjærekomponenter. Gennembrud af quinolin og 2-methyl-quinolin skete således efter gennembrud af de 3-ringede S- og O- forbindelser og PAH-forbindelsen acenaphthylene.

Udover at rækkefølgen af stofferne er anderledes i ler, er tilbageholdelsen og dermed gennembrudet til magasinet af stofferne i ler ved høje koncentrationer også påvirket. Sammenholdt med geologiske medier uden lerminerale vil gennembrud af BTEX, phenoler, naphthalen og de mindre NSO-forbindelser ske hurtigere, hvorimod gennembrud af PAH'er, 3-ringede NSO-forbindelser og 2-methylquinolin vil ske langt senere (om nogensinde) end ved mere moderate koncentrationer.

Tabel 3.11: Rækkefølge for tjærestoffers gennembrud via sprækket moræneler til underliggende magasin baseret på forskellige parametre/forsøg. Det ses, at de kationiske (eksemplificeret ved **quinolin**) og polære (eksemplificeret ved **o-cresol**) stoffer tilbageholdes relativt til de neutrale (eksemplificeret ved **toluen**) stoffer med sammenlignelig hydrophobicitet, fra /14/.

Hydrophobicitet ( $K_{ow}$ )	Sorptionsforsøg højt ler-vand forhold ( $K_d$ )	Diffusionsforsøg ( $M_t^*$ )	Stort intakt søjle forsøg
phenol	phenol	benzen	benzen
<b>o-cresol</b>	<b>o-cresol</b>	<b>toluen</b>	<b>toluen</b>
<b>quinolin</b>	3,5-xylenol	benzofuran	xylenere og ethylbenzen
benzen	benzen	phenol	phenol
3,5-xylenol	<b>toluen</b>	xylenere og ethylbenzen	naphthalen
2,4-xylenol	xylenere og ethylbenzen	<b>o-cresol</b>	benzofuran
<b>2-methyl-quinolin</b>	2,4-xylenol	3,5-xylenol	benzothiophen
benzofuran	<b>quinolin</b>	2,4-xylenol	1-methyl-naphthalene
<b>toluen</b>	benzothiophen	benzothiophen	<b>o-cresol</b>
benzothiophen	naphthalen	naphthalen	<b>quinolin</b>
xylenere og ethylbenzen	1-methyl-naphthalene	<b>quinolin</b>	3,5-xylenol
naphthalen	<b>2-methyl-quinolin</b>	1-methyl-naphthalene	2,4-xylenol
carbazol	benzofuran	carbazol	carbazol
1-methyl-naphthalen	carbazol	fluoren	<b>2-methyl-quinoline</b>
fluoren	fluoren	dibenzofuran	fluoren
dibenzofuran	dibenzofuran	<b>2-methyl-quinolin</b>	dibenzofuran
dibenzothiophen	phenanthren	phenanthren	phenanthren
phenanthren	dibenzothiophen	dibenzothiophen	dibenzothiophen

### 3.2.1.5 Sammenligning med observationer i grundvand ved RTA

Ved RTA træffes grundvandsmagasinet i sand under et morænelerslag. Der forventes at være trængt tjære ned i sprækker i moræneleren og muligvis ned i magasinet. Ved monitoringen i magasinet er praktisk talt ikke detekteret PAH'er eller 3-ringede NSO-forbindelser ved kildeområdet. Ved undersøgelsen udført af Johansen et al. /12/ blev ikke konstateret methyl-quinolin ved kildeområdet. Derimod er der konstateret høje koncentrationer af BTEX og phenoler og mindre koncentrationer af de mindre S- og O-forbindelser. Dette er i god overensstemmelse med de forskningsmæssige resultater vedr. transport af tjærestoffer (i høje koncentrationer) på vandopløst form i moræneler. Den gode overensstemmelse kan være indikation på at tjære (som fri fase) fortrinsvis træffes i sprækkerne i den øvre del af moræneleren og stofferne er transporteret ned til magasinet på vandopløst form.

### 3.2.2 Nedbrydning i sprækket moræneler

#### 3.2.2.1 Stor intakt søjle- og batchforsøg

Nedbrydningen af tjærestoffer under transport i sprækket moræneler er undersøgt for komplekse blandinger i vandig opløsning i et stort intakt søjleforsøg udført af K. Broholm et al. /19/.

I søjleforsøget var forholdene i starten nitrat-reducerende. Under disse forhold skete nedbrydning af toluen, ethylbenzen, xylener, phenol, o-cresol, indol og quinolin. Derefter blev tilført ilt, så der opstod aerobe forhold. Under de aerobe forhold skete nedbrydning af alle tjærestofferne bortset fra pyrroler og benzen.

Observationerne fra søjleforsøget var i god overensstemmelse med observationer fra batch forsøg med nedbrydning af udvalgte NSO-forbindelser udført af Dyreborg et al. /32 og 34/ med grundvand fra RTA. Dyreborg et al. /33/ observerede også inhibering af benzen nedbrydning under aerobe forhold ved tilstedeværelse af pyrroler. Både pyrroler og benzen blev dog nedbrudt efter en længere lag-fase.

Under mere reducerede forhold (sulfat-reducerende og methanogene) i batchforsøg var quinolin den eneste NSO-forbindelse, som blev nedbrudt /34/.

#### 3.2.2.2 Feltforsøg

Nedbrydningen af tjærestoffer blev tillige undersøgt i et feltforsøg udført af K. Broholm et al. /29/ med infiltration af vand tilsat tjærestofferne. Det infiltrerende vand i feltforsøget var aerobt.

Tabel 3.12: Nedbrydelighed af tjærestoffer under aerobeforhold i et feltforsøg i morænelersaflejringer på RTA /29/. Tallene angiver gennemsnitlig massefjernelse i forskellig dybde i moræneleren.

Stof	2,5 m	4,0 m	5,5 m
Toluen	0,12	0,51	0,95
Phenol	0,37	0,75	0,98
o-Cresol	0,49	0,76	0,99
2,6-Xylenol	0,69	0,79	1
3,5-Xylenol	0,29	0,52	0,97
Naphthalen	0,18	0,65	0,99
1-Methylnaphthalene	0,17	0,64	1,00
Indol	-	-	-
Quinolin	0,29	0,62	0,97
Acridin	-	-	-
Benzothiophen	0,22	0,66	0,99
Dibenzofuran	-	-	-

∴ Utilstrækkelig massebalance.

Der skete en betragtelig reduktion (95-100%) af massen af de enkelte kvantificerbare tjærestoffer normaliseret med massen af traceren bromid under nedrivningen til et lokalt sandlag 5,5 m u.t. Reduktionen i forskellige dybder er angivet i tabel 3.12. De kvantificerbare tjærestoffer omfattede toluen, phenol,

o-cresol, 2,6- og 3,5-dimethylphenol, naphthalene, 1-methyl-naphthalene, quinoline og benzothiophene. Resultaterne er i overensstemmelse med observationerne fra søjleforsøget under aerobe forhold. Benzen, pyrroler og methylquinolin blev ikke tilsat ved feltforsøget.

### 3.2.2.3 Forventede problemstoffer

De stoffer som på grund af deres mobilitet (uden hensyntagen til nedbrydning) i moræneler udgør et potentielt grundvandsproblem på RTA er BTEX, phenoler, naphthalen og de mindre af de polære NSO-forbindelser samt de mindre af de basiske N-forbindelser (pyridiner og quinolin).

I det kraftigst forurenede område på RTA forventes nedbrydning af de lettest nedbrydelige stoffer, at have ført til anaerobe (nitrat-reducerende) forhold, muligvis kan nitrat tillige være opbrugt. Under nitrat-reducerende forhold kan toluene, ethylbenzen, xylene, phenol, o-cresol, indol og quinoline nedbrydes, men hvis nitrat tillige er opbrugt er det kun quinolin, som det vides kan nedbrydes i moræneler. Quinolin er kun truffet i grundvandet centralt i kildeområdet ved RTA, hvilket må antages at skyldes nedbrydning under nedsivningen og i magasinet. Pyridiner er ikke undersøgt i forskningsprojekterne, og der har ikke været analyseret for det ved RTA. Pyridiner forventes imidlertid lige så nedbrydelige som quinolin, hvorfor de ikke forventes at træffes i grundvandet ved RTA.

Potentielt udgør BTEX, phenoler, naphthalen og de mindre NSO-forbindelser således problemstoffer. Det er da også disse stoffer som er truffet i grundvandet ved RTA. Særligt benzen og pyrroler synes at være svært nedbrydelige.

I boringer nær kildeområdet er det i god overensstemmelse med at phenoler (især xylenoler) og BTEX (især benzen) dominerer. Naphthalen er også blandt de dominerende enkeltkomponenter, og NSO-forbindelserne, som udgør en mindre andel, består primært af benzofuran, thiophen og benzothiophen. Der er ikke analyseret løbende for pyrroler. Ved undersøgelsen udført af Johansen et al. /12/ samt ved analyser af de kraftigst forurenede boringer i januar 2005 blev ikke konstateret pyrroler. Pyrroler vurderes således ikke at udgøre problemstoffer ved RTA.

Selvom tjære fortrinsvis optræder i sprækker i moræneleren (jvf. afs. 3.1.5) er tjære trængt ned i sandlaget under moræneleren i det kraftigst forurenede område. Der er derfor sket en opløsning af tjærekompener i selve magasinet i et delområde. De estimerede porevandskoncentrationer (tabel 3.4) illustrerer at methylnaphthalener, flere PAH-forbindelser og nogle NSO-forbindelser med meget lille mobilitet i moræneler kan forventes at optræde i grundvand i kontakt med tjæren i sandlaget. Stofferne carbazol, 1-methylnaphthalen og dibenzofuran, som har en meget lille mobilitet i moræneler, er konstateret i grundvand i/ved kildeområdet i forholdvis lave koncentrationer og detekteret i enkelte andre boringer. Dette indikerer, at der optræder tjære i sandlaget i selve kildeområdet. Hvilket også er dokumenteret ved de seneste undersøgelser. Potentielt kan der således også optræde methylquinoliner og de mest opløselige af PAH-forbindelserne samt dibenzothiophen (detekteret ved enkelte udførte målinger), som der ikke er analyseret for løbende. Ved undersøgelsen af Johansen et al. /12/ blev 2-methylquinolin, dibenzothiophen og pyrene (men ikke de mindre PAH'er) detekteret. Ved analyse af udvalgte kraftigt forurenede prøver i 2004, blev ikke detekteret 2-methylquinolin. Der blev ikke analyseret for PAH'er eller dibenzothiophen.

De stoffer, som vurderes at udgøre problemstoffer ved nedsivning af vandig fase, som har været i direkte kontakt med tjære, gennem sprækket moræneler, er givet i tabel 3.13. De yderligere stoffer, som vurderes at udgøre problemstoffer ved tilstedeværelse i sandlaget, er givet i tabel 3.14.

Tabel 3.13: Problemstoffer ved nedsivning af vandig fase, som har været i kontakt med tjære, gennem sprækket moræneler, fra /1/.

Stofgruppe	Stof
MAH	benzen
	toluen
	ethylbenzen og xylener
	C9-aromater
Phenoler	phenol
	cresoler
	xylener
Naphthalener	naphthalen
NSO-forbindelser	benzofuran
	methylbenzofuraner <sup>1</sup>
	thiophen
	benzothiophen
	pyrrol <sup>2</sup>
	methylpyrroler <sup>2</sup>

1: problemstoffer jf. Zamfirescu og Gratwohl (2001), se senere afsnit, 2: ikke truffet ved RTA, hvor de således ikke udgør problemstoffer.

Tabel 3.14: Yderligere problemstoffer (foruden de i tabel 3.13 nævnte) ved tilstedeværelse af tjære i sandlaget, fra /1/.

Stofgruppe	Stof
Naphthalener	Methylnaphthalener <sup>3</sup>
PAH <sup>2</sup>	fluorene
	phenanthrene
	pyren
NSO-forbindelser	methylquinolin <sup>3</sup>
	dimethylbenzofuraner <sup>1</sup>
	carbazol
	dibenzofuran
	dibenzothiophen

1: problemstoffer jf. Zamfirescu og Gratwohl (2001), se senere afsnit, 2: eksempler, 3: 2-methylnaphthalen og methylquinolin er ikke truffet ved RTA, hvor de således ikke udgør problemstoffer.

### 3.3 Transport og nedbrydning af tjærestoffer i grundvandsmagasin

#### 3.3.1 Tilbageholdelse ved sorption i sandmagasin

I sandmagasinet forventes sorptionen af tjærestofferne at kunne beskrives som for neutrale stoffer. Indholdet af organisk carbon ( $f_{oc}$ ) i sandmagasiner er typisk lavt (størrelsesordenen 0,0001-0,001). I Kjeldsen og Christensen (1996)

anbefales det at anvende følgende sammenhæng af Piwoni og Banerjee gældende for  $f_{oc} < 0,001$  og  $\log K_{ow} < 3,7$ , som er uafhængig af  $f_{oc}$ , for sandaflejringer med lave  $f_{oc}$ :

$$\log K_d = 1,01 \cdot \log K_{ow} - 3,46$$

Tilbageholdelsen er beskrevet ved retardationsfaktoren (R), hvor  $1/R$  svarer til stoffets transporthastighed i forhold til porevandshastighed ( $V_s/V$ ). Den relative hastighed kan ved typisk densitet og porøsitet af aflejringerne estimeres som /22/:

$$V_s/V = 1/R = 1 / (1 + 5 \cdot K_d)$$

For de forventede potentielle problemstoffer (alle stoffer truffet i grundvandsprøve fra boring 9912 nær kildeområdet er medtaget) er  $K_{ow}$  og de ved ovenstående ligninger beregnede  $K_d$  og  $V_s/V$  værdier angivet i tabel 3.15. Den deraf udledte rækkefølge som stofferne vil ankomme i til vandværket, hvis der ses bort fra nedbrydning, er tillige angivet i tabel 3.15.

Den estimerede transporttid for stofferne til vandværket ved en transporttid for vandmolekyler på 17 år, som er vurderet på basis af modellering af vandtransport i et sammenhængende sandlag som korteste sandsynlige transporttid af WaterTech /35/, er tillige angivet i tabellen. Aktiviteterne på grunden startede i 1929, dvs. for ca. 75 år siden. Den tid, hvor forureningen har strømmet mod vandværket Vandgården, har sandsynligvis været kortere end 75 år, idet fanen frem til ca. 1970 sandsynligvis er indfanget af tidligere vandindvinding nærmere grunden. Den reelle strømningstid mod Vandgården er ca. 30-35 år. Afstanden mellem den tidligere indvinding og Vandgården er noget kortere end afstanden mellem grunden og Vandgården. En del af stofferne (ca. 10) kan således i værste fald have nået vandværket, hvis der ses bort fra nedbrydning.

Fortyndingen er imidlertid ikke velkendt. Koncentrationsniveauet, som ville have nået vandværket er således ukendt. Watertech /35/ vurderer på basis af fluxestimat fra grunden ved indfangning af hele fanen i en indvindingsboring (konservativt) et koncentrationsniveau i indvindingsboringen for benzen på 180 µg/l svarende til 1/10 af de maksimale målte benzenindhold i grundvand ved lokaliteten.

Stofferne carbazol, methylnaphthalen, dimethylbenzofuraner, dibenzofuran, dibenzothiophen og PAH'erne udgør de stoffer blandt de udvalgte, som tilbageholdes mest. Carbazol og dibenzofuran træffes i overensstemmelse hermed ikke i de mest forurenede nedstrøms boringer 9911 og 9811/9811A-bund, og methylnaphthalen udgør < 1% af naphthalener (naphthalen udgør > 99%). Der er ikke analyseret for dibenzothiophen og PAH'er, men de vurderes på grund af den kraftige tilbageholdelse ikke at udgøre et væsentligt problem.

Methylquinoliner er let opløselige og tilbageholdelsen i sandmagasinet er lille (i modsætning til i moræneler). Hvis der optræder fri fase tjære i sandlaget under moræneleren er methylquinoliner potentielle problemstoffer. Methylquinolin er imidlertid ikke konstateret i grundvand ved RTA (se foregående afsnit).



Tabel 3.15:  $K_{ow}$ <sup>1</sup> og beregnede  $K_d$  og  $V_s/V$  værdier for problemstoffer ved RTA, samt den rækkefølge stofferne vil nå frem til f.eks. vandværket på, hvis der ses bort fra nedbrydning, og endelig transporttid for stof ved vandtransporttid på 17 år, fra /1/.

Stofgruppe	Stof	$\log K_{ow}$	$K_d$ (l/kg)	$V_s/V =$ 1/R	Rækkefølge	Transporttid (år)
MAH	benzen	2,13	0,05	0,80	6	21
	toluen	2,69	0,18	0,53	10	32
	ethylbenzen og xylene	3,13-3,18	0,50-0,56	0,26-0,28	12	60-65
	C9-aromater	3,4-3,6	0,94-1,5	0,12-0,18	15	97-144
Phenoler	phenol	1,46	0,01	0,95	3	18
	cresoler	1,98	0,03	0,85	5	20
	xylene	2,35	0,08	0,71	7	24
Naphthalener	naphthalen	3,37	0,88	0,19	14	92
	methylnaphthalen <sup>3</sup>	3,87	2,81	0,07	18	256
PAH <sup>3</sup>	fluorene	4,18	5,78	0,03	19	508
	phenanthrene	4,57	14,31	0,01	20	1234
	pyren	5,22	64,89	0,00	22	5533
NSO-forbindelser	methylquinolin <sup>3</sup>	2,59	0,14	0,58	8	29
	benzofuran	2,67	0,17	0,54	9	32
	methylbenzofuraner <sup>2</sup>	? (3,2) <sup>4</sup>	0,59	0,25	13	67
	dimethylbenzofuraner <sup>2,3</sup>	? (3,8) <sup>4</sup>	2,39	0,08	17	220
	thiophen	1,81	0,02	0,90	4	19
	benzothiophen	3,12	0,49	0,29	11	59
	pyrrol	0,75	0,00	0,99	1	17
	methylpyrroler	? (1,3) <sup>4</sup>	0,01	0,97	2	18
	carbazol <sup>3</sup>	3,72	1,98	0,09	16	186
	dibenzofuran <sup>3</sup>	4,31	7,82	0,02	20	682
	dibenzothiophen <sup>3</sup>	4,38	9,20	0,02	21	799

1: fra tabel 3.10, eller Kjeldsen og Christensen /22/, 2: problemstoffer jf. Zamfirescu og Gratwohl /24/, se senere afsnit, 3: kun potentielle problemstoffer ved fri fase tjære i sandlag under moræner, idet de ellers tilbageholdes i moræneleren ved matrixdiffusion og sorption, 4: værdi baseret på værdi for stof uden/med færre alkylgrupper med addition af gruppebidrag for alkylgrupper (~0,55 per alkylgruppe), 5: baseret på transporttid for vandmolekyler på 17 år, fra WaterTech /35/.

### 3.3.2 Nedbrydning i sandmagasin under forskellige redoxforhold

#### 3.3.2.1 Nedbrydningspotentiale for problemstoffer

For hver af stofgrupperne med de i afsnit 3.1 omtalte problemstoffer er nedenfor givet en beskrivelse af nedbrydningspotentialet. Sidst i afsnittet er nedbrydningspotentialet under forskellige redoxforhold sammenfattet i en tabeloversigt, tabel 3.16.

MAH'er og naphthalener:

I forbindelse med undersøgelserne på RTA er udført laboratorie batchforsøg med grundvand og sand fra magasinet til belysning af nedbrydningen af tjære-

stoffer under aerobe forhold omfattende et sæt (1 test og 1 kontrol) med eksisterende indhold af forureningskomponenter (benzen og naphthalen på µg/l niveau) og et sæt tilsat en blanding af tjærestoffer (VKI /36/). Benzen og naphthalen blev fuldstændig nedbrudt indenfor 7 dage i flasken uden tilsætning af tjærestoffer. Benzen, toluen, naphthalen og methylnaphthalen blev alle nedbrudt i forsøget med tilsætning af tjærestoffer. Grundet de højere koncentrationer og mulige inhiberende virkning fra andre stoffer var nedbrydningen betydeligt langsommere. Efter 26 dage var naphthalen nedbrudt, og efter 56 dage var methylnaphthalen og benzen nedbrudt, og toluen var reduceret til 0,5% af initialkoncentrationen.

Under aerobe forhold er alle MAH'erne og naphthalenerne konstateret ved RTA fundet nedbrydelige i adskillige undersøgelser /22/.

Nedbrydning af BTEX og naphthalen blev observeret af M. Broholm et al. /37, 38/ i laboratorie batchforsøg med en kompleks blanding af tjæreforbindelser domineret af phenoler. Grundvand og materiale fra en sandstensakvifer ved et tidligere gasværk (koks fremstilling) i England blev anvendt. Redoxforholdene var nitrat-jern reducerende. BTEX og naphthalen blev alle nedbrudt, men nedbrydningshastigheden var betydeligt lavere for benzen end for de andre stoffer. Resultaterne var i god overensstemmelse med rapporterede undersøgelser af BTEX nedbrydning under nitrat- og jern-reducerende forhold (referencer citeret i /37, 38/). Benzen udgør således generelt det mest problematiske stof og er i nogle studier sågar vurderet persistent.

Ved undersøgelser af fanen nedstrøms et tysk gasværk /24/ blev det tilsvarende fundet at benzen var den dominerende komponent blandt BTEX og naphthalener i den anoxiske fane. Af disse komponenter aftog benzen mindst i koncentration med afstand fra forureningskilden. Benzen aftog dog betydeligt mere i koncentration end den dominerende PAH forbindelse, og blev således tilsyneladende nedbrudt i fanen om end langsommere end TEX og naphthalener.

Ved undersøgelser af fanen nedstrøms et andet tysk gasværk /39/ blev også observeret nedbrydning af BTEX, naphthalener og PAH'er. Her var benzen også den dominerende BTEX-forbindelse i fanen. Her var nedbrydningshastigheden for benzen mellem 2 tværsnit af fanen højere for benzen end TEX, naphthalen og xylener. Det vil sige at massen af benzen, som var til stede i absolut højest koncentration af BTEX'erne, aftog mere mellem de 2 tværsnit end de øvrige forbindelser.

Nedbrydning af xylene, naphthalene og methylnaphthalene blev også observeret i den anaerobe fane nedstrøms en kilde af residual tjære (creosot) placeret i en aerob sandakvifer af King et al. /40, 41/. Der foreligger ikke data for benzen, toluen og ethylbenzen fra forsøget.

#### Phenoler:

Det omtalte batchforsøg med nedbrydning af tjærestoffer tilsat til grundvand og sand fra RTA (VKI /36/) omfattede phenol og tre dimethylphenoler. De blev alle nedbrudt inden for 26 dage under aerobe forhold, phenol hurtigt.

Nedbrydning af phenoler (omfattende phenol, o- og p-cresol, samt 2,5-, 2,6-, 3,4- og 3,5-xilenol) blev observeret af M.M. Broholm et al. /37, 38/ i microcosms med phenoler (ialt ca. 5 mg/l) alene såvel som med en kompleks blanding af tjæreforbindelser domineret af phenoler. Grundvand og materiale fra

en sandstensakvifer ved et tidligere gasværk (koksremstilling) i England blev anvendt. Forsøg blev udført under aerobe og nitratreducerende forhold såvel som de naturlige nitrat-jernreducerende forhold.

Ved alle forhold blev phenol, o- og p-cresol samt 3,4-xylenol hurtigt nedbrudt. Ved aerobe forhold blev 2,5-xylenol også nedbrudt hurtigt og 2,6- og 3,5-xylenol blev nedbrudt mere langsomt. 3,5-xylenol var ikke nedbrudt helt efter 3 mdr. Under aerobe forhold blev 2,5- og 2,6-xylenol også nedbrudt abiotisk. Under anaerobe forhold blev 3,5-xylenol derimod nedbrudt hurtigt, mens nedbrydningen af 2,5- og 2,6-xylenol var yderst begrænset. Rangordenen under anaerobe forhold indikerer, at ortho-substitution medfører sterisk inhibering af nedbrydningen. Tilsætningen af andre tjærestoffer under anaerobe forhold førte til langsommere nedbrydning af 3,4- og specielt 3,5-xylenol. Ved andre studier af nedbrydning af phenoler under anaerobe forhold har nedbrydningen typisk været langsommere og for xylenolernes vedkommende mere begrænset (referencer citeret af M.M. Broholm et al. /37, 38/).

Ved tilsætning af højere phenolkoncentrationer (ca. 60 mg/l) under anaerobe (nitrat-jern reducerende) forhold blev kun p-cresol nedbrudt helt og phenol og 3,4-xylenol blev nedbrudt delvist, tilsætning af ekstra grundvand førte til fortsat nedbrydning en periode. Ved meget høje koncentrationer (ca. 600 mg/l) blev slet ikke observeret nedbrydning, men Fe(II) i vandfasen indikerede, at en begrænset omsætning var sket.

Nedbrydning af phenoler er også observeret i en fane fra et tjære destillationsfabrik i en sandstensakvifer i England (Four Ashes Site, /42/). Phenoler er totalt dominerende forureningskomponenter i fanen og udgør koncentration på op til 7500 mg/l. Akviferen er aerob, men i fanen er udviklet stærkt anaerobe forhold. Nedbrydning er således sket under aerobe, nitratreducerende, jern/mangan-reducerende, sulfat-reducerende og methanogene forhold. Det er dog vurderet, at 90% af omsætningen er sket med ilt og nitrat i periferien af fanen. Laboratorie-forsøg og S-isotopanalyser /43, 44/ foretaget i forbindelse med projektet har vist at phenol og p-cresol nedbrydes under nitratreducerende forhold, mens o-cresol ikke blev nedbrudt, samt at den påviste sulfatreduktion kun er ansvarlig for en meget lille del af nedbrydningen i fanen. Phenolkoncentrationer > 2000 mg/l var fuldstændigt inhiberende for nedbrydningen af phenoler under sulfatreducerende forhold i fanen.

#### NSO-forbindelser:

Det omtalte aerobe batchforsøg med nedbrydning af tjærestoffer tilsat til grundvand og sand fra RTA (VKI /36/) omfattede quinolin, carbazol, benzofuran, dibenzofuran, thiophen og dibenzothiophen. De blev alle nedbrudt i forsøget. Quinolin, carbazol og dibenzofuran var nedbrudt indenfor 26 dage, benzofuran indenfor 56 dage, og thiophen og dibenzothiophen var reduceret til 3% hhv. ca. 10% af initialkoncentrationerne efter 56 dage.

En betydelig del af forskningen inden for nedbrydning af NSO-forbindelser fra tjæreforurening er udført i forbindelse med projekterne omtalt for nedbrydning i sprækket moræneler i foregående hovedafsnit. Nedbrydningen af NSO forbindelser i grundvandsmagasiner forventes at være tilsvarende ved tilsvarende redoxforhold (se afsnit 3.2.1 og 3.2.2). Under nitrat-reducerende forhold skete nedbrydning af toluen, ethylbenzen, xylenol, phenol, o-cresol, indol og quinolin. Derimod blev benzen, xylenoler, naphthalen og methyl-naphthalen, phenanthrene og fluorene, methylquinoline, acridine, carbazol,

pyrrol og methylpyrrol, benzothiophene og dibenzothiophene, samt benzofuran og dibenzofuran ikke nedbrudt. Under de aerobe forhold skete nedbrydning af alle tjærestofferne bortset fra pyrroler og benzen (K. Broholm /18,19/).

Under aerobe forhold blev naphthalen således nedbrudt hurtigere end benzen, hvilket er i modstrid med andre tidligere undersøgelser (Broholm og Arvin, 2001 /45/, og referencer heri). En mulig forklaring er inhibering af benzen nedbrydning. Pyrrol og methylpyrrol er vist, at inhibere nedbrydning af benzen under aerobe forhold /45, 33/. Thiophen, benzothiophen og benzofuran er også vist at kunne inhibere benzen nedbrydning /33/. Thiophen virkede mest inhiberende. Inhibering af toluen nedbrydning er observeret for pyrrol, methylpyrrol, thiophene og benzofuran samt i mindre grad for phenoler og indol under aerobe forhold /32/.

I forsøg i stor moræneler-søjle observeredes fuldstændig inhibering af nedbrydning af tjærestoffer for 70 mg/l tjærestoffer i vandfasen.

Ved laboratorieforsøg med grundvand fra RTA er det vist at benzothiophene ikke kan nedbrydes som enkeltsubstrat men alene nedbrydes co-metabolsk med f.eks. naphthalen eller methyl-naphthalene under aerobe forhold /32, 33/. I et modelsprækkesystem tydede data på, at phenol, cresol, quinolin og/eller indol var primær substrat for benzothiophene nedbrydning under aerobe forhold /45/.

I andre laboratorieforsøg (aerobe) er vist, at thiophen ikke kan nedbrydes som enkeltsubstrat, men at co-metabolsk nedbrydning forekommer, når der f.eks. er toluen tilstede /46/.

Laboratorieundersøgelser af nedbrydelighed af NSO forbindelser i jord og grundvand fra 11 Hollandske gasværksgrunde under aerobe forhold (ilttilsætning) viste, at størstedelen af NSO-forbindelserne blev nedbrudt hurtigt, men thiophen var forholdsvis persistent /21/. Observationerne er i god overensstemmelse med forventningerne baseret på resultaterne fra nedbrydning i sprækket moræneler omtalt tidligere.

Undersøgelserne af forureningsfanen ved et tysk gasværk /24/ viste en relativ stigning i indholdet af NSO-forbindelser (eksklusiv N-baser) hen gennem fanen. Dimethyl-benzofuraner er fremhævet som de mest persistente forbindelser i fanen (sammen med PAH'en acenaphthene). Der var anaerobe forhold i fanen. Observationerne er i god overensstemmelse med forventningerne baseret på resultaterne fra nedbrydning i sprækket moræneler omtalt tidligere.

Nedbrydning af dibenzofuran og carbazol blev observeret i den anaerobe fane nedstrøms en kilde af residual tjære (creosot) placeret i en aerob sandakvifer af King et al. /40, 41/. I fanen reduceredes forholdene fra aerobe via jern- til sulfatreducerende som følge af nedbrydningen af tjærestoffer. Dibenzofuran dannede en forholdsvis stabil fane (ensartet flux fra kilden), som i løbet af monitoringsperioden tilnærmede sig steady-state, hvor masse-fluxen fra kilden omtrent var i balance med omsætningen af masse i fanen. Carbazol fanen viste aftagende trend i slutningen af monitoringsperioden, hvilket dog i højere grad skyldtes aftagende masse i kilden end nedbrydning i fanen.

I Kjeldsen og Christensen /22/ er givet et review omkring nedbrydningen af NSO-forbindelser, overvejende på grundlag af data fra artikler af ældre dato end ovennævnte. Her blev alle undersøgte NSO forbindelser også bedømt aerobt nedbrydelige, hvorimod kun pyridiner, quinolin og indol var nedbrydeli-

ge under nitratreducerende forhold. Der var ingen oplysninger vedr. nedbrydning under jern-/mangan-reducerende forhold. Under sulfat-reducerende forhold blev foruden nedbrydning af pyridiner, quinolin og indol omtalt nedbrydning af benzothiophen, dibenzothiophen og furan. Under methanogene forhold blev hovedparten af NSO-forbindelserne rapporteret nedbrydelige. Review'et var dog baseret på et meget begrænset antal studier for de enkelte stoffer. Også her blev det påpeget at pyrroler og benzofuran kan virke inhiberende på nedbrydningen af BTEX. Endvidere blev det påpeget at 2-methylquinolin er langt mere persistent end quinolin.

Tabel 3.16: Nedbrydelighed af tjærestoffer, som ovenfor er vurderet at udgøre potentielle problemstoffer ved RTA, fra /1/.

Stofgruppe	Stof	Redoxforhold				
		Aerobe	Nitrat-reduc.	Jern-reduc.	Sulfat-reduc.	Methanogene
MAH	benzen	++/-	+/-	+/-	++/-	+/-
	toluene	+++	++	++	++	++
	ethylbenzen og xylene	+++	++	++	++	++
	C9-aromater	++	++	++	++	++
Phenoler	phenol	+++	+++	+++	+++	+++
	cresoler	+++	+++/-	+++/-	+++/-	+++/-
	xylene	+++/+	+++/-	+++/-	+/-	+/-
Naphthalener	naphthalen	++	++/-	++	++	++
NSO-forbindelser	methylquinolin	+++	-			
	benzofuran (I)	++	-		-	+
	methylbenzofuraner	++	-			
	thiophen (I)	+(C)/-	-		-	+
	benzothiophen (I)	+	-		+	+
	pyrrol (I)	-	-		-	+
	methylpyrroler (I)	-	-			

+++ , ++ , + : let, middel, tungt nedbrydeligt, - : persistent, (I) : inhiberer nedbrydning af andre tjærestoffer (benzen, toluen), (C) : co-metabolsk med f.eks. naphthalen som primær kulstofkilde.

### 3.3.2.2 Nedbrydningskinetik og -koefficienter for udvalgte tjærestoffer

Der er meget få rapporterede nedbrydningsrater for tjæreforbindelser bestemt for komplekse blandinger af tjærestoffer, eller hvor grundvand og/eller geologisk materiale stammer fra lokaliteter, hvor der er sket pre-eksponering med tjæreforbindelser. I de fleste artikler er det slet ikke forsøgt at vurdere nedbrydningsrater for stofferne. Som oftest er rapporteret om en lag-fase (tilvæningstid eller indledende langsom vækst af biomasse) fulgt af meget hurtig nedbrydning for de lettest nedbrydelige stoffer. Dette peger på Monod kinetik, hvilket komplicerer vurderingen af nedbrydningsrater.

I tabel 3.17 er rapporterede 1. ordens nedbrydningshastigheder og beregnede 1. ordens nedbrydningshastigheder for rapporterede halveringstider givet.

Tabel 3.17: Nedbrydningshastigheder for tjærestoffer i tjæreblandinger, samt relativ koncentration efter nedbrydning, fra /1/.

Aerobe forhold					
Stofgruppe	Stof	1. ordens rate ( $10^{-3}$ dage $^{-1}$ )	Halverings-tid (dage)	Referencer	C/C <sub>0</sub> <sup>*</sup>
MAH'er	benzen, enkeltst.	347	<2	1	<10 <sup>-100</sup>
	benzen, inhiberet	0-87	8-a $\infty$	1, 2	<10 <sup>-100</sup> -1
	Xylener	23-35	20-30	2	<10 <sup>-100</sup>
Naphthalener	naphthalen	173	4	2	<10 <sup>-100</sup>
	methylnaphthalen	35-46	15-20	2	<10 <sup>-100</sup>
Phenoler	Phenol	510-780	1	3	<10 <sup>-100</sup>
	o-cresol	33-58	12-21	3	<10 <sup>-100</sup>
	p-cresol	650-720	1	3	<10 <sup>-100</sup>
	2,5-xylenol	11-20	35-61	3	10 <sup>-76</sup> -2·10 <sup>-42</sup>
	2,6-xylenol	0,3-1,2	556-2273	3	3·10 <sup>-5</sup> -7·10 <sup>-2</sup>
	3,4-xylenol	2-8	83-333	3	4·10 <sup>-31</sup> -3·10 <sup>-8</sup>
	3,5-xylenol	4-11	63-167	3	2·10 <sup>-42</sup> -6·10 <sup>-16</sup>
NSO-forb.	dibenzothiophen	46-69	10-15	2	<10 <sup>-100</sup>
	benzothiophen	139	5	2	<10 <sup>-100</sup>
Anaerobe forhold					
Stofgruppe	Stof	1. ordens rate ( $10^{-3}$ dage $^{-1}$ )	Halverings-tid (dage)	Referencer	C/C <sub>0</sub> <sup>*</sup>
MAH'er	benzen	0-130	5-a $\infty$	2, 4, 5, 7	<10 <sup>-100</sup> -1
	toluen	14-35	20-51	2, 4, 5, 7	5·10 <sup>-95</sup> -2·10 <sup>-38</sup>
	xylener	13-46	15-52	2, 4, 5, 7	<10 <sup>-100</sup>
	ethylbenzen	51-69	10-13	2, 4, 5, 7	<10 <sup>-100</sup>
	C9-aromater	30-40	17-23	4	<10 <sup>-100</sup> -1·10 <sup>-81</sup>
Naphthalener	naphthalen	0,6-58	12-1215	5, 6, 7	<10 <sup>-100</sup> -2·10 <sup>-2</sup>
	methylnaphthalen	9	78	6	6·10 <sup>-25</sup>
Phenoler	phenol	7-347 (~50)	2-99 (~14)	2, 3, 4, 6	<10 <sup>-100</sup> -1·10 <sup>-19</sup>
	o-cresol	10-14	51-66	3	2·10 <sup>-38</sup> -1·10 <sup>-27</sup>
	p-cresol	15-42	17-47	3	<10 <sup>-100</sup> -4·10 <sup>-41</sup>
	2,5-xylenol	0,4-1,8	379-1563	3	1·10 <sup>-5</sup> -8·10 <sup>-2</sup>
	2,6-xylenol	<0,03	a $\infty$ , >25000	3	>0,83-1
	3,4-xylenol	1,2-2,5	275-556	3	6·10 <sup>-7</sup> -2·10 <sup>-4</sup>
	3,5-xylenol	2,6-5,3	132-272	3	5·10 <sup>-15</sup> -1·10 <sup>-7</sup>
NSO-forb.	quinolin	<14-17	40->50	2	2·10 <sup>-46</sup> -2·10 <sup>-38</sup>
	carbazol	6-10	71-110	6	1·10 <sup>-27</sup> -7·10 <sup>-17</sup>
	dibenzofuran	40-151	5-17	4, 6	<10 <sup>-100</sup>

	pyrrol	0	$\infty$	2	1
	methylpyrrol	0	$\infty$	2	1

Referencer (søjle 5 i tabellen): 1: Dyreborg et al. /33/ (korte batchforsøg), 2: K. Broholm et al. /19/ (50 dage anaerobt, og 40 dage aerobt stort søjleforsøg), 3: M.M. Broholm et al. /37/ (90 dages batchforsøg ved forskellige redoxforhold), 4: Zamfirescu og Grathwohl /24/ (forureningsfane), 5: M.M. Broholm et al. /38/, (90 dages batchforsøg), 6: King et al. /41/ (in-situ forsøg med tjære - forureningsfane), 7: Bockelmann et al. /39/ (forureningsfane), (-x): størrelsesorden fra ref. 3, \*: for en periode på 17 år (grundvandets transporttid fra RTA til Ringe Vandværk). Fed:  $C/C_0 > 10^{-3}$ .

I de tilfælde, hvor der er rapporteret en maksimal nedbrydningshastighed for monodkinetik eller er vist grafiske data for nedbrydning over tid, er halveringstiden estimeret og en 1. ordens nedbrydningshastighed beregnet på grundlag deraf. Dette er gjort for at opnå operationalitet og sammenlignelighed. Beregnede nedbrydningshastigheder er ligeledes givet i tabel 3.17.

Desuden antages det, at tilvænningsperioden har været lille sammenholdt med den tid, der er sket påvirkning af magasinet ved RTA. Der ses derfor bort fra lag-fasen. Inhibering fra andre stoffer kan have betydning for lag-fasen (dvs. stoffet nedbrydes først, når de inhiberende stoffer er væk eller under en given koncentrationsgrænse) eller for nedbrydningshastigheden af stoffet. I det første tilfælde kan nedbrydningshastigheden være høj, når først de inhiberende stoffer er væk. Eller den kan være 0, hvis de inhiberende stoffer er persistente eller ikke helt nedbrudt indenfor forsøgsperioden. I dette tilfælde bliver nedbrydningshastigheden for de inhiberende stoffer afgørende. Et eksempel er benzen, hvis nedbrydning inhiberes af de mere persistente pyrroler, thiophen og benzothiophen.

Da der for anaerobe forhold ofte er tale om blandede redox forhold, er der i tabel 3.17 kun skelnet mellem aerobe og anaerobe forhold.

De højeste målte koncentrationer af enkeltstoffer i grundvandet ved RTA er ca. en faktor 1.000 højere end kvalitetskriterierne, enkelte faktor 10.000. En reduktion af koncentrationen på en faktor 1000 ved 1. ordens nedbrydning opnås på <100 og <1000 dage for halveringstider på ca. 10 hhv. 100 dage. En reduktion af koncentrationen på en faktor 10000 opnås på ca. 33% længere tid.

Størsteparten af stofferne har halveringstider mellem 10 og 100 dage. De forventes reduceret til et niveau svarende til kvalitetskriterierne indenfor ca. 4 år. Transporttiden fra lokaliteten til vandværket for vandmolekyler er vurderet til minimum at være 17 år. De estimerede transporttider for de enkelte tjærestoffer er givet i tabel 3.15. De varierer mellem 17 år og > 1000 år.

Under aerobe forhold kan benzen (hvis inhiberet) og nogle xylenoler have længere halveringstider (end 10-100 dage). Under anaerobe forhold kan benzen, naphthalen(er), xylenoler, pyrroler og carbazol i hht. tabel 3.17 have betydeligt længere halveringstider. I et enkelt tilfælde /19/ er o-xylen nedbrydning ikke observeret indenfor forsøgstiden på 90 dage under nitratreducerende forhold, hvorimod p-xylen blev nedbrudt. Den manglende nedbrydning af o-xylen kan skyldes lang lag-fase og/eller inhibering fra andre tjærestoffer. Da der er tale om et enkeltstående tilfælde, og o-xylen forventes at nedbrydes hurtigt efter en evt. lag-fase eller inhibering fra andre stoffer er overstået/aftaget, er den manglende nedbrydning ikke medtaget i tabel 3.17. Antages nedbrydning alene at ske i vandig fase (og ikke i sorberet fase), skal ikke tages højde for sorption ved beregning af concentrationsudvikling ved nedbrydning.

Koncentrationen ved vandværket relativt til initialkoncentrationen for stofferne, estimeret på basis af de opgivne 1.ordens nedbrydnings-konstanter i tabel 3.17 og en grundvandstransport fra RTA til Ringe Vandværk på 17 år, er givet i tabel 3.17.

Nedbrydeligheden af stofferne er afgørende for om stofferne kan nå frem til vandværket.

Bemærk dog at der ikke er taget højde for fortynding, som vil føre til lavere relative koncentrationer ved vandværket. På basis af værdierne i tabel 3.17 er det tydeligt, at 2,6-xylenol er et problemstof under aerobe såvel som anaerobe forhold og at benzen, xylenoler og pyrrooler er blandt problemstofferne under anaerobe forhold.

Der er imidlertid en hel del NSO forbindelser, som der ikke foreligger oplysninger om nedbrydningshastighed eller halveringstider for. Det gælder bl.a. følgende "problemstoffer" fra tabel 3.13: methylquinolin, benzofuran, methylbenzofuraner, thiophen og benzothiophen. Under anaerobe forhold forventes thiophen og benzothiophen umiddelbart at være persistente, og de øvrige 3 stoffer forventes at være meget langsomt nedbrydelige hvis ikke persistente.

### *3.3.2.3 Problemstoffer som udgør en potentiel risiko for vandindvindingen*

De stoffer som på basis af litteraturstudiet og analyser af grundvand ved RTA vurderedes at udgøre en risiko for vandindvindingen er givet i tabel 3.18.

Tabel 3.18: Problemstoffer fra RTA, som udgør en risiko for vandindvindingen.

Stofgruppe	Stof
MAH	Benzen
Phenoler	2,6-xylenol
NSO-forbindelser	Thiophen
	Benzothiophen
	Methylbenzofuraner



# 4 Undersøgelsesmetoder for vurdering/dokumentation af naturlig nedbrydning

Naturlig nedbrydning kan belyses ved traditionelle analyser for forureningskomponenter og redoxfølsomme parametre. Specielt for de sværest nedbrydelige stoffer er det imidlertid ikke muligt at vurdere, om de nedbrydes, alene ud fra viden om koncentrationer af disse og de øvrige forureningskomponenter. Påvirkningen af de redoxfølsomme parametre kan ofte relateres til nedbrydningen af lettere nedbrydelige forureningskomponenter og i forureningsfanen, hvor stofkoncentrationer er fortyndet, ses ofte ingen påvirkning af redox.

Isotopfraktionering og bestemmelse af specifikke nedbrydningsprodukter er metoder, som kan dokumentere nedbrydningen af specifikke stoffer i felten. Disse teknikker er foruden traditionelle undersøgelser anvendt for vurdering af nedbrydningen ved RTA.

Endelig kan potentialet for naturlig nedbrydning af specifikke problemstoffer undersøges i lokalitetsspecifikke laboratorieforsøg. I sådanne forsøg kan effekten på koncentrationen af stoffet ved nedbrydning adskilles fra effekter på koncentrationene fra andre processer som opløsning og fortynding.

Stoftransportmodellering giver mulighed for at sammenholde modelresultater for udbredelsen/koncentrationsfordelingen af problemstofferne ved forskellige scenarier med forskellige zoner (f.eks. redoxbestemte) med og uden nedbrydning eller forskellige nedbrydningsrater med de målte koncentrationer i fanen. Samt for efterfølgende at vurdere omfanget af påvirkning af grundvandsressourcen nu og i fremtiden ved de forskellige relevante scenarier.

I dette projekt er alle disse teknikker anvendt som "line of evidence" for vurdering/dokumentation af naturlig nedbrydning. I dette kapitel beskrives metoderne.

## 4.1 Udvikling i stofsammensætning og påvirkning af redoxforhold

Når nogle stoffer nedbrydes og andre ikke nedbrydes eller nedbrydes langsommere, vil de førstnævntes andel i den samlede forureningsbelastning eller i en specifik gruppe af stoffer aftage set over afstand og/eller tid.

Dette kan f.eks. belyses ved at optegne fordelingen af stoffer indenfor en gruppe centralt ud gennem en forureningsfane. Aftagende andel af et stof ud gennem fanen er da en indikation på nedbrydning af stoffet i fanen.

Dog skal man ved illustrationer over afstand være opmærksom på/tage højde for, at forskellig mobilitet af stofferne kan resultere i lavere andel af de mest retarderede stoffer med afstand uden, at der sker nedbrydning. Når der er tale om forurening, som stammer fra opløsningen af en NAPL, skal man desuden være opmærksom på, at udvaskningen af stoffer fra NAPL resulterer i ændret

sammensætning i vandfasen såvel som NAPL over tid, hvilket vil afspejles i fanen.

Tjærestoffer nedbrydes mikrobielt ved oxidation under reduktion af elektroacceptorer, som ilt, nitrat, jern og sulfat. Ved omsætning af tjærestoffer påvirkes redoxmiljøet. Påvirkningen af de redoxfølsomme parametre kan ofte relateres til nedbrydningen af lettere nedbrydelige forureningskomponenter, og i forureningsfanen, hvor stofkoncentrationer er fortyndet, ses ofte ingen målelig påvirkning af redox.

I undersøgelserne på RTA er analyseret for et bredt udvalg af tjærestoffer indenfor hver af grupperne BTEX, phenoler og NSO-forbindelser, hvilket muliggør vurdering af udviklingen for de enkelte stoffer i forhold til hinanden. Ligeledes er der analyseret for redoxfølsomme parametre i et betydeligt antal filtre.

#### 4.2 Specifikke nedbrydningsprodukter

For nogle tjærestoffer dannes ved nedbrydning specifikke nedbrydningsprodukter, som kun kan stamme fra nedbrydningen af et givent stof. Detektion af disse specifikke nedbrydningsprodukter er således dokumentation for nedbrydningen af moderstofferne. Da disse nedbrydningsprodukter ofte selv er nedbrydelige, er manglende detektion derimod ikke udtryk for persistens af moderstoffet. Specifikke nedbrydningsprodukter kendes for de monoaromatiske kulbrinter toluen, ethylbenzener og xylener ved anaerob nedbrydning /47, 48/ og for NSO-forbindelserne thiophen ved aerob nedbrydning og benzothiophen ved anaerob nedbrydning /49 hhv. 48/.

For de monoaromatiske kulbrinter toluen, ethylbenzen og xylener samt for 2-methylnaphthalen dannes ved nedbrydning under anaerobe forhold de i tabel 4.1 nævnte specifikke nedbrydningsprodukter /47/. Moderstof, nedbrydningsprodukter og deres forkortelser fremgår af tabel 4.1.

Tabel 4.1: Specifikke nedbrydningsprodukter for anaerob nedbrydning af toluen, ethylbenzen, xylener og methyl naphthalen, fra /4/.

Moderstof	Specifikt nedbrydningsprodukt	Forkortelse	Detektionsgrænse (µg/l)
Toluen	Benzylravsyre	BSA	0,02-0,05
Ethylbenzen	Alfa-methylbenzylravsyre	a-mBSA	0,04-0,1
o-Xylen	2-Methylbenzylravsyre	2-mBSA	0,02-0,05
m-Xylen	3- Methylbenzylravsyre	3-BSA	0,02-0,05
p-Xylen	4- Methylbenzylravsyre	4-BSA	0,02-0,05
2-Methyl-naphthalen	Naphthyl-2-methylravsyre	NSA	0,02-0,05
	Naphthylitaconsyre	NIA	0,04-0,05

For benzothiophen eksisterer der 3 specifikke anaerobe nedbrydningsprodukter og for thiophen eksisterer der 1 specifikt aerobt nedbrydningsprodukt. Nedbrydningsprodukterne af benzothiophen er særligt interessante, da moderstoffet udgør et problemstof (tungt nedbrydelige – persistente) i forureningsfanen under anaerobe forhold.

En analysemetode til bestemmelse af de omtalte specifikke nedbrydningsprodukter af monoaromatiske kulbrinter i grundvand er udviklet af Eurofins. Metoden er afprøvet på 2 prøver fra RTA, en med forholdsvis høje og en med meget lave koncentrationer af benzen og moderstofferne. De opnåede detektionsgrænser fremgår af tabel 5.1. Detektionsgrænserne er tilstrækkeligt lave, og nogle af nedbrydningsprodukterne blev detekteret i prøven med forholdsvis høje indhold af moderstofferne. Metoden blev derfor taget i anvendelse ved undersøgelserne.

Eurofins vurderede det ikke muligt, at medtage nedbrydningsprodukterne fra thiophen og benzothiophen i analyseudviklingen. Det var således ikke muligt at analysere for disse nedbrydningsprodukter ved undersøgelserne på RTA.

### 4.3 Isotopfraktionering

Ved nedbrydning af organiske stoffer kan ske en ændring i fraktionerne af de stabile kulstofisotoper i stoffet. Opløsning og sorption giver ikke anledning til væsentlig isotopfraktionering. Diffusion medfører isotopfraktionering, men denne er uden betydning i et system med advektivt domineret transport (flow-system). Hvis der observeres isotopfraktionering langs en flowlinie ud gennem fanen, er det således dokumentation for nedbrydning af de pågældende stoffer i fanen. I modsætning til koncentrationsniveauet af et stof påvirkes isotopfraktioneringen af stoffet ikke af fortynding og retardation ved sorption.

Kulstof i organiske stoffer består af 2 stabile isotoper  $^{12}\text{C}$  og  $^{13}\text{C}$ , hvoraf  $^{13}\text{C}$  kun udgør få promille. Ved naturlig nedbrydning af organiske stoffer er det ofte sådan, at  $^{12}\text{C}$ - $^{12}\text{C}$  bindinger brydes hurtigere end  $^{12}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  bindinger /47, 50/. Derved øges fraktionen af  $^{13}\text{C}$  i det stof der nedbrydes. Fraktionen af  $^{13}\text{C}$  i nedbrydningsproduktet er initialt lavt og stiger derefter til den fraktion, som  $^{13}\text{C}$  udgjorde i moderproduktet oprindeligt. Ændringer i isotopforholdene kan kvantificeres ved beregning af isotopfraktionen som  $\delta^{13}\text{C}$  notation relativ til VPDB standard /50/:

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

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

Isotopfraktionering kan bestemmes for specifikke stoffer, heriblandt monoaromater og naphthalener /48, 51, 52, 53/. Stigning i fraktionen af  $^{13}\text{C}$  er dokumentation for nedbrydning af stoffet. Stigning langs en strømlinie ud gennem fanen er dokumentation for nedbrydning af stoffet i fanen.

Ændringen i isotopfraktionering er forskellig for forskellige organiske stoffer. Dog er det typisk således at ændringen i isotopfraktionering er mindre for stoffer med flere C-C bindinger. Ændringen i fraktionering er således mindre for f.eks. benzen end for chlorethener.

Stoffer fra forskellig kilde kan meget vel have forskellig fraktion af  $^{13}\text{C}$  fra start, hvorfor analyse af isotopfraktion for specifikke stoffer også anvendes til at skelne mellem kilderne til stoffet.

Der udføres ikke kommercielt tilgængelige analyser for isotopfraktionering af specifikke stoffer på jord og grundvand i Danmark. Det eneste af de udpegede problemstoffer, som der løbende udføres isotopfraktionering for på nogle forskningsinstitutioner, herunder University of Neuchatel, er benzen. I dette projekt er foretaget analyser for isotopfraktionering af benzen i fanen. I det

omfang isotopfraktioneringen af de øvrige BTEX'er har kunnet måles i samme analysegang er disse også bestemt.

Berigelsesfaktoren  $\epsilon$  defineres ved /47/, 50/:

$$\epsilon = (k_{13}/k_{12} - 1) \cdot 1000$$

hvor  $k_{13}$  og  $k_{12}$  er nedbrydningshastigheden for henholdsvis stof med  $^{12}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  binding henholdsvis med  $^{12}\text{C}$ - $^{12}\text{C}$  binding.

Ændringen i  $\delta^{13}\text{C}$  er ved første ordens nedbrydning:

$$\delta^{13}\text{C} - \delta^{13}\text{C}_0 = \epsilon \cdot \ln(C/C_0)$$

hvor  $C$  og  $C_0$  er koncentration hhv. initial koncentration.

Berigelsesfaktoren forventes for benzen at være af størrelseordenen -1,5‰ til -3,6‰ /47/, hvilket ved 99% omsætning af benzen svarer til en ændring i  $\delta^{13}\text{C}$  på +7‰ til +17‰.

Isotopfraktionering af benzothiophen ved nedbrydning i vand er beskrevet i litteraturen /48/, men for de øvrige problemstoffer er det uvist, om der sker isotopfraktionering. Disse stoffer er ikke omfattet af undersøgelsen i dette projekt.

#### 4.4 Nedbrydningsforsøg

I et flowsystem, hvor der løbende sker opløsning, transport og fortynding af stofferne såvel som evt. nedbrydning, er det, som nævnt, vanskeligt at vurdere om et stof nedbrydes langsomt eller er persistent.

I flaskeforsøg i laboratoriet kan effekten på koncentrationen af et problemstof ved nedbrydning adskilles fra effekter af opløsning og fortynding. Flaskeforsøg giver endvidere mulighed for at se på betydningen af forskellige forhold, som f.eks. tilstedeværelsen af nitrat. Endelig giver flaskeforsøg mulighed for at bestemme nedbrydningshastigheden for de stoffer der nedbrydes.

Med henblik på at opnå resultater, som er repræsentative for omsætningen i et grundvandsmagasin bør anvendes redoxintakt sediment og grundvand fra magasinet, og forsøgene bør udføres under så realistiske forhold som muligt.

I undersøgelsen for RTA /5/ er udført flaskeforsøg til belysning af nedbrydningspotentialer for problemstofferne benzen, 2,6-xylenol, thiophen, benzothiophen og 2-methylbenzofuran under naturligt jernreducerende forhold og under nitratstimulerede forhold, samt af den potentielt inhiberende effekt af NSO-forbindelserne for nedbrydningen af benzen og 2,6-xylenol.

Sediment, som intakte kerneprøver, og grundvand er udtaget fra sandmagasinet ved RTA. Sediment er homogeniseret og tilført flaskerne i anaerob boks og grundvand er tilsat under nitrogenflush. Flaskerne er spiket med de relevante problemstoffer. Under forsøgene er flaskerne opbevaret i mørke ved 10°C og med mellemrum roteret for opblanding. Forsøgene er løbende prøvetaget og analyseret for problemstofferne og relevante redoxparametre.

#### 4.5 Stoftransportmodellering

Ved stoftransportmodellering kan strømning og fortynding kobles sammen med retardation ved sorption og nedbrydningsrater fra flaskeforsøg knyttet til redoxforhold i magasinet. Derved opnås et billede af koncentrationsfordelingen for problemstoffer i grundvandsmagasinet.

Ved sammenligning med og kalibrering i forhold til målte koncentrationer bidrager stoftransportmodellering til en bedre samlet vurdering af forureningsudbredelsen og giver mulighed for at vurdere den fremtidige forureningsudbredelse og dermed risikoen for grundvandsressourcen og vandindvindingen.

Stoftransportmodelleringen kan endvidere bidrage til vurdering af, hvor evt. supplerende undersøgelsesboringer for kortlægning af forureningsfanen bør udføres.

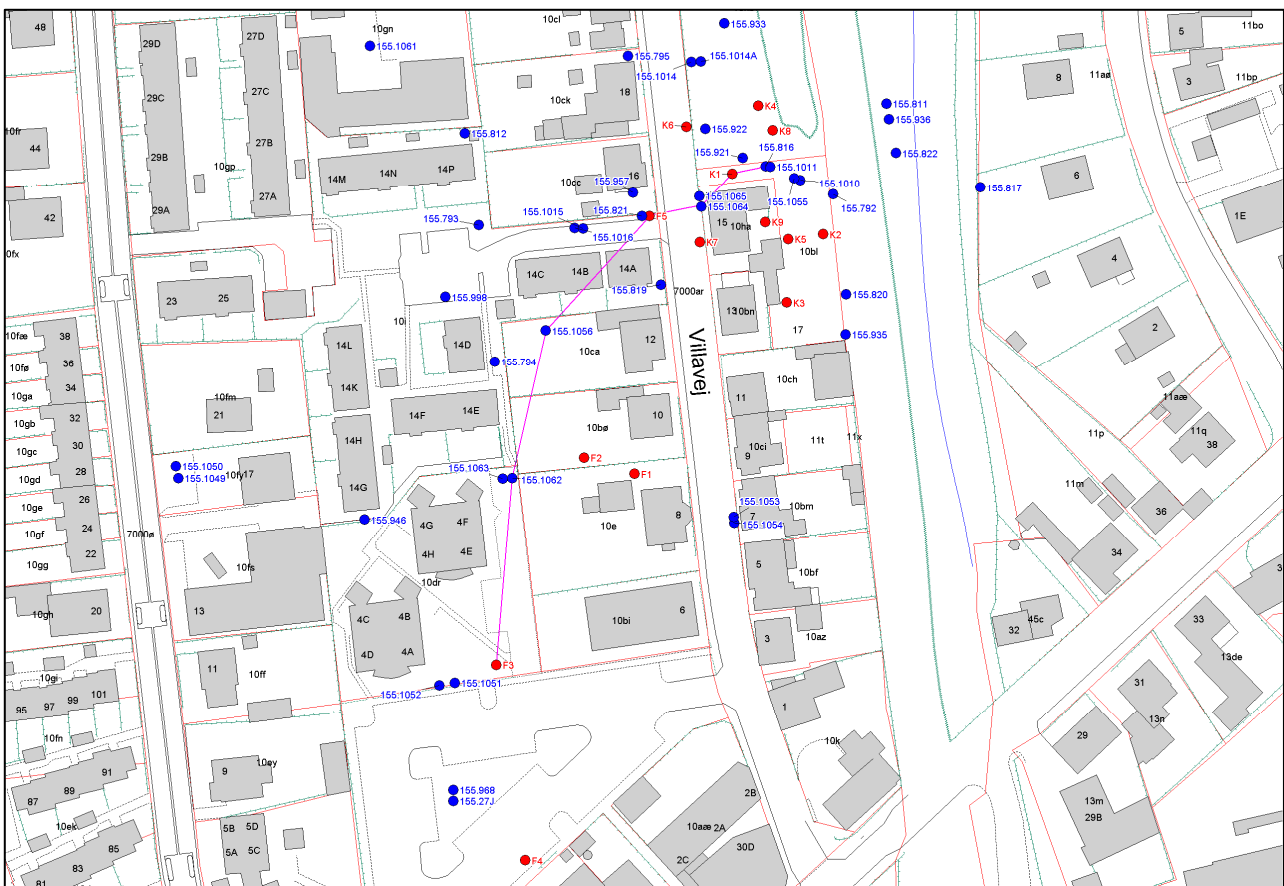
Indarbejdelse af opløsning af en tjærkilde og indarbejdelse af stoftransport i et sprækket medie som moræneler i en stoftransportmodel er meget komplekst. I undersøgelsen ved RTA /6/ er det derfor valgt at arbejde ud fra en fastholdt koncentration i grundvandsmagasinet i kildeområdet og alene at tage højde for variation som følge af opløsning af en tjærkilde i magasinet ved diskussionen af modelresultaterne.



# 5 Feltundersøgelser af naturlig nedbrydning

## 5.1 Undersøgelser

Ved de seneste undersøgelser /3, 4/ er udført 9 boringer i kildeområdet (K1-K9) og 5 boringer i forureningsfanen (F1-F5). Ved de igangværende undersøgelser (2007-2008) er udført 3 boringer i forureningsfanen (F6-8). Til brug for vurderingerne blev samtlige eksisterende og nye boringer prøvetaget og analyseret for opløste tjærestoffer (BTEX, naphthalener, phenoler og NSO forbindelser). I de eksisterende boringer blev dog kun udført analyser for NSO-forbindelser såfremt, der tidligere var detekteret opløste tjærestoffer i prøve fra det pågældende filter. Beliggenheden af boringerne fremgår af figur 5.1.



Figur 5.1. Beliggenhed af boringer ved og nedstrøms RTA. De nye boringer (K1-9 og F1-5) etableret i 2005-2006) er markeret med rød signatur. Samhørende boringsnummer og DGU nummer fremgår af tabel 5.1. Boringer der repræsenterer, den formodede strøm-linie fra kilden ud gennem forureningsfanen er markeret ved en linie (pink) gennem boringerne. Beliggenhed af boringerne F6-F8 etableret ved igangværende undersøgel-se fremgår af figur 2.1.

For alle eksisterende filtre, i hvilke der er konstateret tjærestoffer, udvalgte filtre i nye boringer i kildeområdet og alle nye filtre i faneboringer er foretaget analyse for redoxfølsomme parametre. Analyserne (overvejende akkrediterede) for tjærestoffer og redoxparametre er udført af Eurofins.

Der blev udtaget prøver fra flere filtre på lokaliteten til analyse for specifikke nedbrydningsprodukter af toluen, ethylbenzen, xylener og methylnaphthalen. Prøver til analyse for specifikke nedbrydningsprodukter blev udvalgt på grundlag af resultaterne af analyser for redoxparametre samt benzen og moderprodukterne og således, at boringer i såvel fanen som kildeområdet var repræsenteret. Der blev foruden de to prøver metoden var afprøvet på udtaget og analyseret prøver fra 12 filtre, hvor forholdene var anaerobe (ingen nitrat). I de udvalgte filtre var der konstateret betydeligt indhold af et eller flere af moderstofferne, men forholdet mellem benzen og moderstoffer var højt (indikation på nedbrydning af moderstof).

Filtrene, som er prøvetaget for specifikke nedbrydningsprodukter, er (DGU nr. 155.): 9912 (1064), 9912A (1065), K1-2 (1298-2), K7-1 (1320-1), K7-2 (1320-2), K9-1 (1322-1), F2-2 (1305-2), F3-2 (1317-2), F5-1 (1319-1), 1010 (816), 1021 (821) og pumpeboring (1056). Boringernes beliggenhed fremgår af figur 5.1.

Prøver til analyse for isotopfraktionering blev udvalgt på grundlag af eksisterende resultater for benzenindhold for eksisterende boringer og nye resultater for nye boringer og således, at boringer i såvel fanen som kildeområdet var repræsenteret. Der blev udtaget og analyseret prøver fra 13 filtre, hvor der var konstateret indhold af benzen. Vandprøver er udtaget i 40 ml vials for headspace analyse.

Prøverne er analyseret for benzen isotopfraktionering af University of Neuchatel. I det omfang isotopfraktioneringen af toluen, ethylbenzen og m-xylen har kunnet bestemmes ved samme prøvefortynding, er de også rapporteret. Analyserne er udført som headspace 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. Metoden er beskrevet i /51/.

Isotopfraktioneringen er rapporteret som  $\delta^{13}\text{C}$  notation relativ til VPDN standard ( $\delta^{13}\text{C} = (R/R_{\text{st}} - 1) \cdot 1000$ , hvor  $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ ).

## 5.2 Redoxforhold

For en betydelig del af lokaliteten træffes, frit vandspejl i sandmagasinet under moræneleraflejninger. Sandmagasinets naturlige redoxforhold varierer fra aerobe forhold i de øvre filtre til jern-reducerende forhold i nogle nedre filtre. Der er udtaget vandprøver til redoxbestemmelse fra udvalgte filtre i såvel kildeområdet som fanen. Resultaterne af analyser for redoxparametre fra /3/ suppleret med enkelte eksisterende data er gengivet i tabel 5.1, og tværsnit med illustration af dataene for nitrat og jern(II) er vist i figur 5.2-5.3.

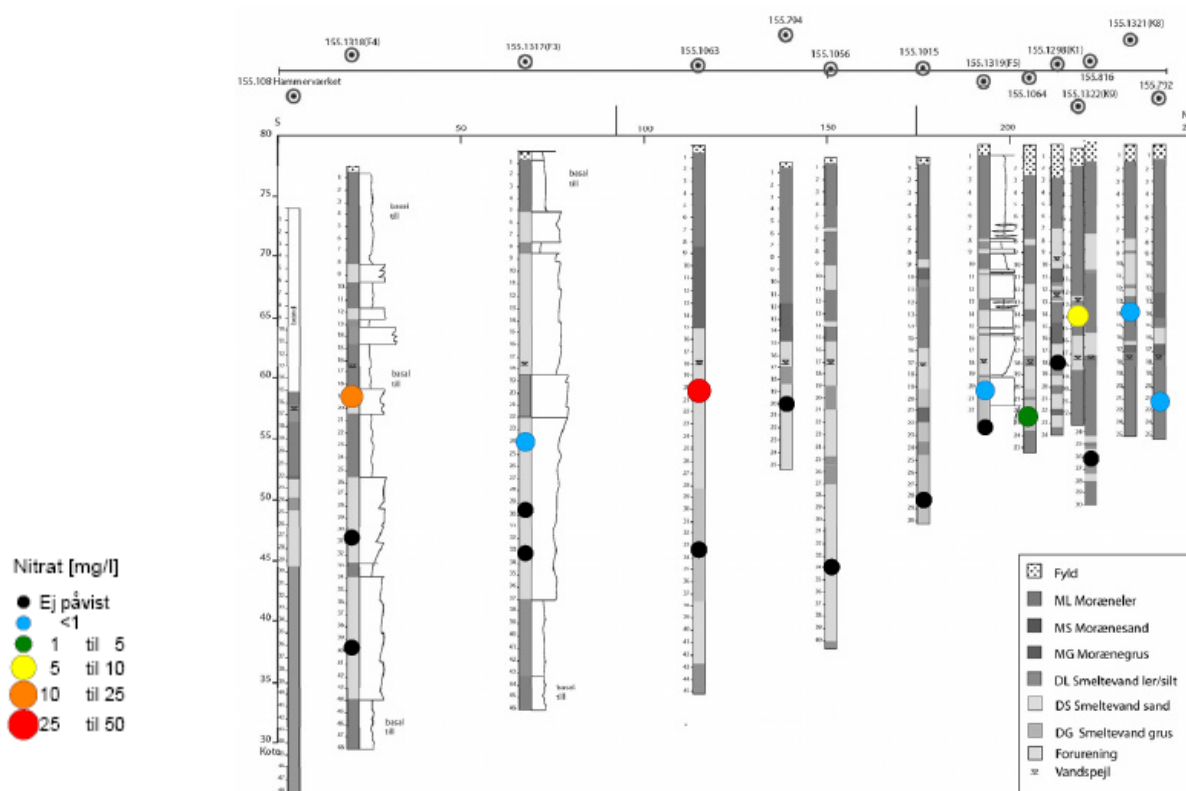


Tabel 5.1: Nye data for redoxparametre for grundvandsmagasinet ved RTA. Der er for enkel te eksisterende boringer suppleret med værdier fra tidligere undersøgelser, fra /3, 4/.

Boring (DGU nr. 155.)	Filterinterval (m u.t.)		lit (mg/l)	Nitrat (mg/l)	Jern (mg/l)	Mangan (mg/l)	Sulfat (mg/l)	Sulfid-S (mg/l)	Redoxpotentiale (mV)
K1-2 (1298)	15,9	19,9	i.m.	<0,5	0,15	0,43	180	<0,02	i.m.
K2 (1299)	14	19	i.m.	<0,5	0,08	0,34	68	<0,02	26
K3 (1300)	13,5	15,5	i.m.	<0,5	0,08	0,26	130	<0,02	i.m.
K5 (1302)	15	19	1,9	15	0,078	0,09	67	<0,02	198
K6 (1303)	15	20	i.m.	5,4	0,08	0,97	94	0,02	i.m.
K7-2 (1320)	16	20	1,06	i.m.	i.m.	i.m.	i.m.	i.m.	-92
K7-1 (1320)	20,9	23,9	0,14	<0,5	2,5	0,29	200	0,02	-239
K8-2 (1321)	12,5	14,5	i.m.	0,5	3,7	0,77	22	<0,02	i.m.
K9-2 (1322)	12,7	14,7	i.m.	6,7	2,2	0,12	44	0,05	i.m.
F1 (1304)	18,5	20,5	i.m.	<0,5	0,42	1,4	320	<0,02	i.m.
F2-2 (1305)	21	25	0,8	5,9	0,64	0,31	110	<0,02	-101
F2-1 (1305)	35	39	0,5	<0,5	2,5	0,52	110	0,03	-269
F3-3 (1317)	22,5	25,5	0,09	0,9	1,1	0,48	130	<0,02	-129
F3-2 (1317)	28	31	0,11	<0,5	0,53	0,95	88	<0,02	-27
F3-1 (1317)	36,5	39,5	1,2	<0,5	0,19	0,032	100	<0,02	-143
F4-3 (1318)	17,5	20,5	1,2	12	0,2	0,08	12	<0,02	-58
F4-2 (1318)	28	33	0,11	<0,5	1,6	0,6	120	<0,02	-150
F4-1 (1318)	37	42	0,95	<0,5	2,3	0,63	140	<0,02	-454
F5-2 (1319)	19	21	1,1	0,8	0,22	1,1	99	<0,02	-60
F5-1 (1319)	22,5	23,5	0,2	<0,5	10	1,3	87	<0,02	-178
1002 (792)	18,8	24,6	2,96	0,8	0,04	0,007	21	0,05	132
1003 (793)	16,3	21,1	1,44	2,8	0,02	<0,005	120	<0,02	32
1005 (795)	16,7	24,3	0,49	1,1	<0,01	0,043	90	<0,02	48
1007 (811ne)	17,2	20,2	1,2	<0,5	0,09	0,16	64	<0,02	246
1009 (812)	14	20	7,3	13	0,08	0,21	100	<0,02	75
1010 (816)	24	28	0,1	<0,5	3,8	0,35	25	0,42	-121
1021 (821)	17,1	22	0,51	<0,5	1,6	1,1	100	<0,02	-28
1100 (998)	18	25	0,16	0,7	0,41	0,44	120	<0,02	-37
9810A (1014A)	16,1	22,1	0,04	<0,5	6,7	0,86	99	0,08	-119
9810 (1014)	22,9	25,9	0,08	<0,5	7,2	0,63	110	<0,02	-117
9811 (1015)	26,8	29,8	0,3	<0,5	2,5	1,5	130	<0,02	-55
	Fortsættes								

Boring (DGU nr. 155.)	Filterinterval (m u.t.)		Ilt (mg/l)	Nitrat (mg/l)	Jern (mg/l)	Mangan (mg/l)	Sulfat (mg/l)	Sulfid-S (mg/l)	Redoxpotentiale (mV)
9811A-b (1015A)	15,8	20,8	4,98	12	0,06	0,41	92	<0,02	42
9911 (1062)	30,2	36,2	0,17	<0,5	5,2	1,2	110	<0,02	-72
9911B (1063)	17	23	8,6	46	0,01	<0,005	180	0,03	58
9912 (1064)	20,8	23,8	0,2	2,1	1,8	0,8	58	<0,02	82
9912A (1065)	16,5	19,5	1,56	8,7	0,08	0,073	75	<0,02	46
Pumpeb. (1056)	26	42	0,09	<0,5	7,5	1,3	120	<0,02	-99

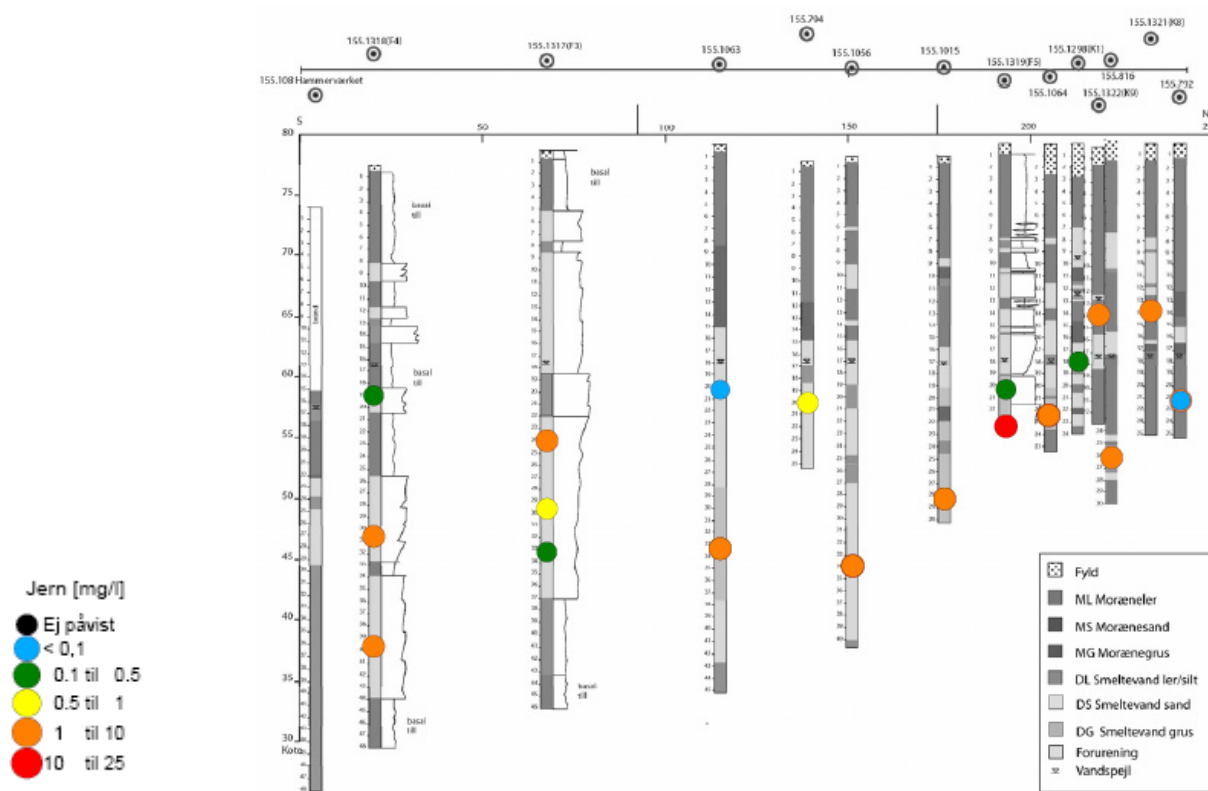
I tabel 5.2 er på grundlag af nye såvel som tidligere data foretaget en skønsmæssig vurdering af redoxforholdene for hvert enkelt filter. Redoxforholdene er illustreret på et tværsnit i figur 5.4.



Figur 5.2: Tværsnit centralt gennem forureningsfanen med angivelse af nitratkoncentrationer i grundvand, fra 1/3, 4/. Tværsnittets beliggenhed fremgår af figur 5.1.

Der er et betydeligt indhold af ilt og nitrat i grundvandet i flere øvre filtre, men ingen ilt eller nitrat i dybe filtre i forureningsfanen. Grænsen mellem aerob-nitratreducerende og mangan-jern-reducerende forhold træffes ca. 5 m under vandspejlet eller ca. 22 m u.t. i kildeområdet og fanetraceet. Øst og vest for fanetraceet er konstateret mindre indhold af ilt og betydelige indehold af nitrat til betydeligt større dybde, ved 2000-1 (vest, 155.1049 og 155.1050) til ca. 30 m u.t. og ved 2000-3 (øst, 155.1053 og 155.1054) til > 37 m u.t.

I flere filtre optræder nitrat sammen med opløst jern og mangan – også i filtre uden væsentlig forurening. Det kan skyldes, at grundvand fra forskellige redoxzoner blandes i filtrene og/eller magasinet. I de filtre i fanen, hvor der ikke er truffet ilt, og nitrat er lav eller ikke tilstede, ses forhøjede indhold af mangan og jern. Også i F4 er der en del opløst jern i de dybere filtre. I F3 er jern overraskende højere i øvre filter med nitrat end i dybere filtre. I borerne 2000-1 og 2000-3 er ved tidligere analyser konstateret betydeligt indhold af opløst jern på trods af høje indhold af nitrat. Der er ikke udført analyser for redoxparametre i disse borer i 2005.



Figur 5.3: Tværsnit central t gennem forureningsfanen med angivelse af koncentrationer af opløst jern i grundvand, fra /3, 4/. Tværsnittets beliggenhed fremgår af figur 5.1.

Der er betydeligt sulfatindhold i grundvandet i de fleste filtre. I nogle borer i/ved kildeområdet er sulfatkoncentrationerne lavere, mens de i andre er meget høje. I nogle af borerne med lavere sulfat er detekteret sulfid. Det indikerer, at nedbrydning af forureningskomponenter har bevirket en reduktion af miljøet til sulfatreducerende forhold.

Tabel 5.2: Skønsmæssigt vurderede redoxforhold, fra /4/.

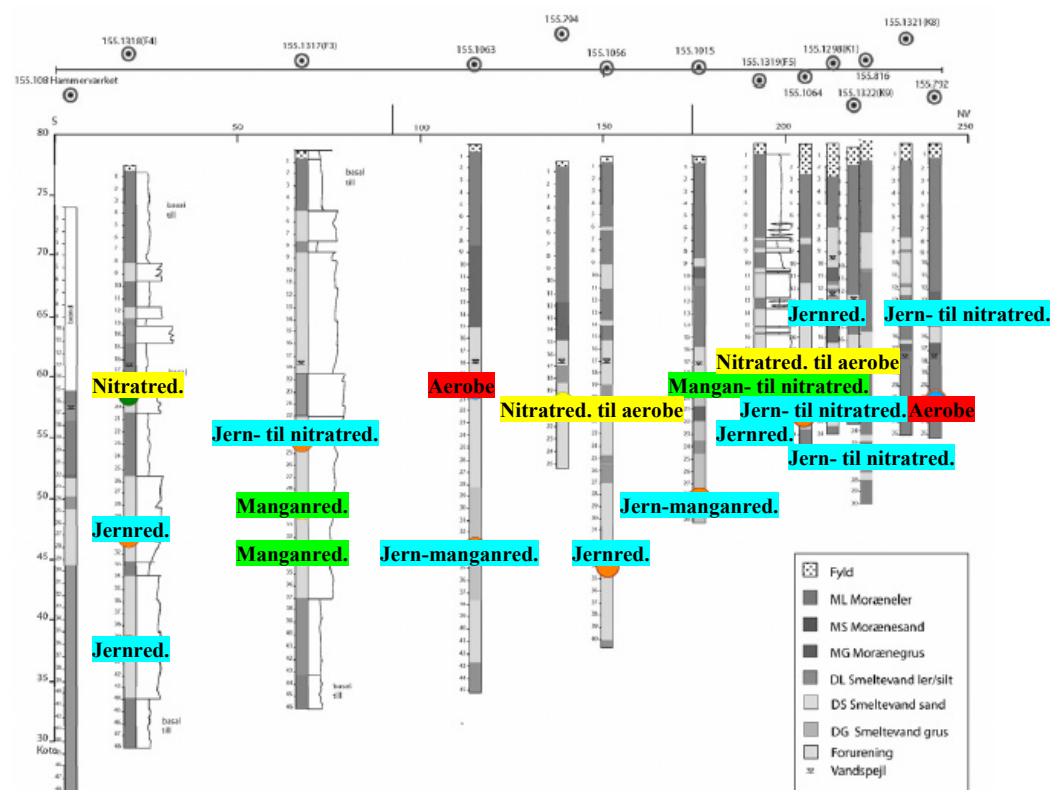
Boring (DGU nr. 155.)	Filterinterval (m u.t.)		Tolkede redoxforhold
K1-2 (1298)	15,9	19,9	Jernreducerende
K2 (1299)	14	19	Manganreducerende
K3 (1300)	13,5	15,5	Manganreducerende
K5 (1302)	15	19	Nitratreducerende til Aerobe
K6 (1303)	15	20	Nitratreducerende
K7-2 (1320)	16	20	(Jern- til Manganreducerende)*
K7-1 (1320)	20,9	23,9	Sulfat- til Jernreducerende
K8-2 (1321)	12,5	14,5	Jern- til Mangan- til Nitratreducerende
K9-2 (1322)	12,7	14,7	Jern- til Mangan- til Nitratreducerende
F1 (1304)	18,5	20,5	Manganreducerende
F2-2 (1305)	21	25	Nitratreducerende
F2-1 (1305)	35	39	Sulfat- til Jernreducerende
F3-3 (1317)	22,5	25,5	Jern- til Mangan- til Nitratreducerende
F3-2 (1317)	28	31	Manganreducerende
F3-1 (1317)	36,5	39,5	Manganreducerende
F4-3 (1318)	17,5	20,5	Nitratreducerende
F4-2 (1318)	28	33	Jernreducerende
F4-1 (1318)	37	42	Jernreducerende
F5-2 (1319)	19	21	Mangan- til Nitratreducerende
F5-1 (1319)	22,5	23,5	Jernreducerende
1002 (792)	18,8	24,6	Nitratreducerende til Aerobe
1003 (793)	16,3	21,1	Nitratreducerende til Aerobe
1005 (795)	16,7	24,3	Aerobe
1007 (811ne)	17,2	20,2	Nitratreducerende
1009 (812)	14	20	Aerobe
1010 (816)	24	28	Sulfat- til Jernreducerende
1021 (821)	17,1	22	Jern- til Mangan- til Nitratreducerende
1100 (998)	18	25	Nitratreducerende
9810A (1014A)	16,1	22,1	Jern- til Manganreducerende
9810 (1014)	22,9	25,9	Jern- til Manganreducerende
9811 (1015)	26,8	29,8	Jern- til Manganreducerende
9811A-b (1015A)	15,8	20,8	Mangan- til Nitratreducerende
9911 (1062)	30,2	36,2	Jern- til Manganreducerende
9911B (1063)	17	23	Aerobe
9912 (1064)	20,8	23,8	Jern- til Mangan- til Nitratreducerende
9912A (1065)	16,5	19,5	Nitratreducerende til Aerobe
Pumpeb. (1056)	26	42	Jern- til Manganreducerende

\*: gæt

Påvirkningen af redoxforholdene indikerer, at der sker nedbrydning af tjæreforbindelser i grundvandsmagasinet under anaerobe såvel som aerobe forhold. De meget høje sulfatindhold i andre borer, bl.a. K 1, i kildeområdet kan måske skyldes (spekulativt) en lokal påvirkning med svovlforbindelser oxideret til sulfat - kombineret med inhibering af nedbrydningen i de kraftigst forurenede borer.

Ved de tidligere undersøgelser er enkelte steder truffet mindre indhold af metan i grundvandet i nogle af de kraftigst forurenede borer i fanen. Da der næppe er tale om methanogene forhold omkring filtrene, kan metan indholdet være indikation på, at der i selve kildeområdet lokalt optræder methanogene forhold, hvorfra metan transporteres nedstrøms.

Forureningsfanen udbredes i en del af magasinet, hvor forholdene overvejende må beskrives som jernreducerende. Resultater fra de dybe borer vest og øst for fanen indikerer, at en del af magasinet er mere oxideret (nitratreducerende) end traceet, som fanen følger. I nedstrøms retning kan ske en opblanding af vandtyperne resulterende i mindre reducerede forhold i fanen. Hvor der i pumpeboringen (155.1056) og 9911 (1062) er stærkt jernreducerende forhold i fanedybden er forholdene mangan-jernreducerende (eller svagere jernreducerende i F3 (155. 1317). Længere nedstrøms i F4s dybe filtre er forholdene jernreducerende, mens de i øvre filter er nitratreducerende. Ved undersøgelserne udført i 2007-2008 er i F7 beliggende mellem F3 og F4 samt i F9 beliggende øst herfor truffet nitrat-jern-reducerende forhold. I disse observeres fanen endvidere at presses op efter til nitratreducerende forhold.



Figur 5.4: Tværsnit central t gennem forureningsfanen med angivelse af tolkede redoxforhold. Tværsnittets beliggenhed fremgår af figur 6.1.

### 5.3 Udvikling i stofsammensætning

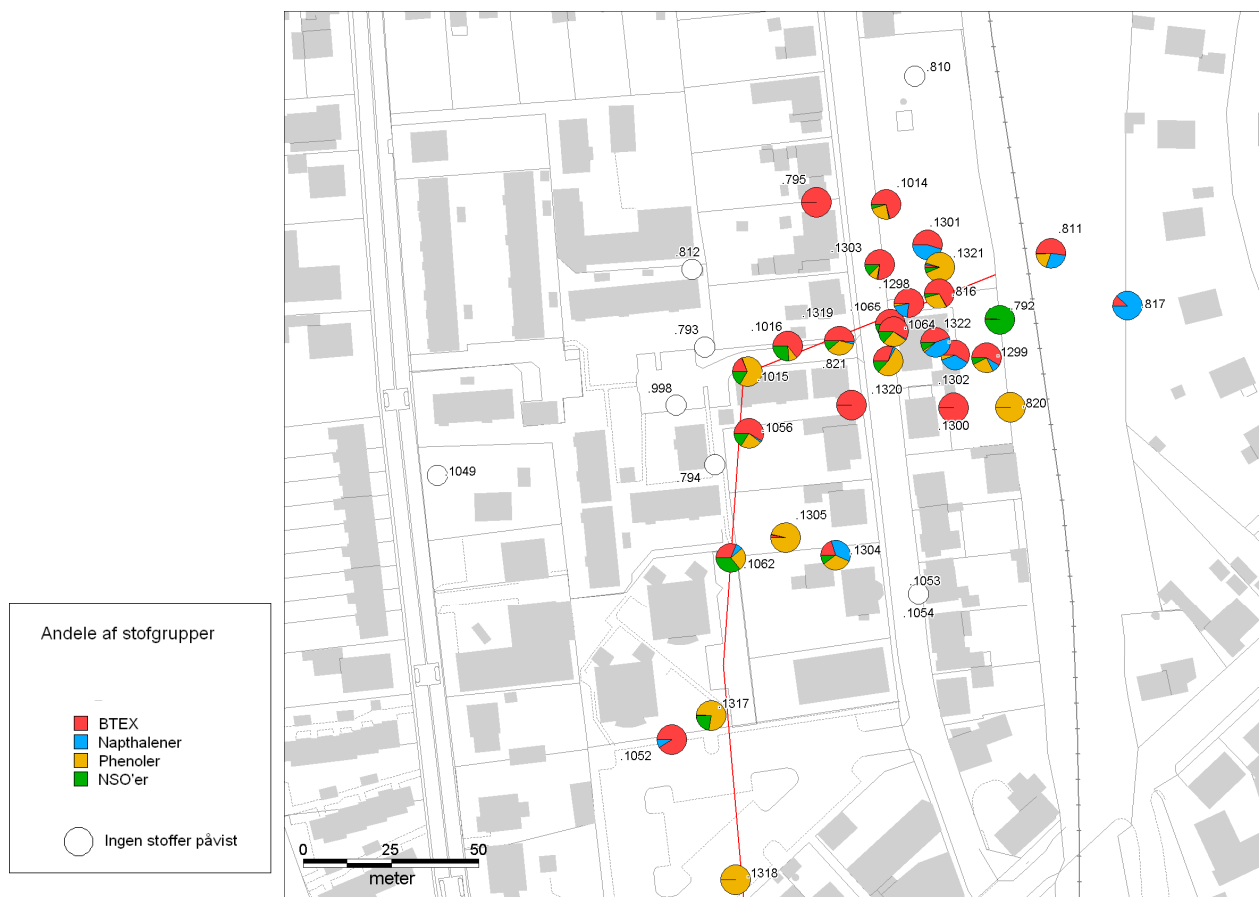
Ændringer i sammensætningen af tjærekomponenter forårsaget af retardation ved sorption og af nedbrydning bør afspejles i forholdet mellem stofferne fra kildeområdet ud gennem fanen. Der er dog jf. /1/ en række forhold, som kan gøre situationen mere kompleks, f.eks. a) inhibering fra høje koncentrationer centralt i fanen, b) redoxforskelle over dybden i fanen, c) forurening fra andre områder på grunden, hvor kilden er helt/delvist fjernet eller udvasket, d) ændrede strømningsforhold i løbet af perioden, e) variation i potentialeforhold (VS-niveau) i løbet af perioden.

I de følgende afsnit gennemgås udbredelse og koncentrationer samt sammensætning af stofgrupper og enkeltstoffer indenfor stofgrupperne og betydningen mht. nedbrydning af stofferne diskuteres. Koncentrationerne af total opløste tjærestoffer i grundvandet er illustreret på plan og tværsnit i figur 2.7 og 2.8, tilsvarende illustrationer for de enkelte stofgrupper er vist i figurer i de respektive afsnit nedenfor. Den andel af det totale indhold af opløste tjærestoffer, der udgøres af de enkelte stofgrupper, og den andel af det totale indhold af hver stofgruppe, der udgøres af de enkelte stoffer i gruppen, er illustreret på tilsvarende plan og tværsnit på figurer i de respektive afsnit.

Boringerne (DGU nr. 155.) 1010 (816), K1-2 (1298), 9912 (1064), F5-1 (1319), Pumpeboring (1056), 9911 (1062) og F3-2 (1317) ligger rimeligt centralt i kildeområde eller fane og repræsenterer, det nærmeste vi kommer, en række boringer/filtre nogenlunde på strømningsslinie fra kilden ud gennem forureningsfanen. Boringernes beliggenhed fremgår af figur 6.1. Boring 1010, K1-2 og 9912 ligger i kildeområdet, kraftigst forurening med fri fase tjære under/ved vandspejlet er observeret i K1-2. Boring 1010 ligger lidt opstrøms, men i kildeområdet, mens boring 9912 ligger lidt nedstrøms K1-2. For disse boringer er den andel af det totale indhold af tjærestoffer, der udgøres af de enkelte stofgrupper, og den andel af det totale indhold af hver stofgruppe, der udgøres af de enkelte stoffer i gruppen, gengivet i tabeller og figurer i de respektive afsnit.

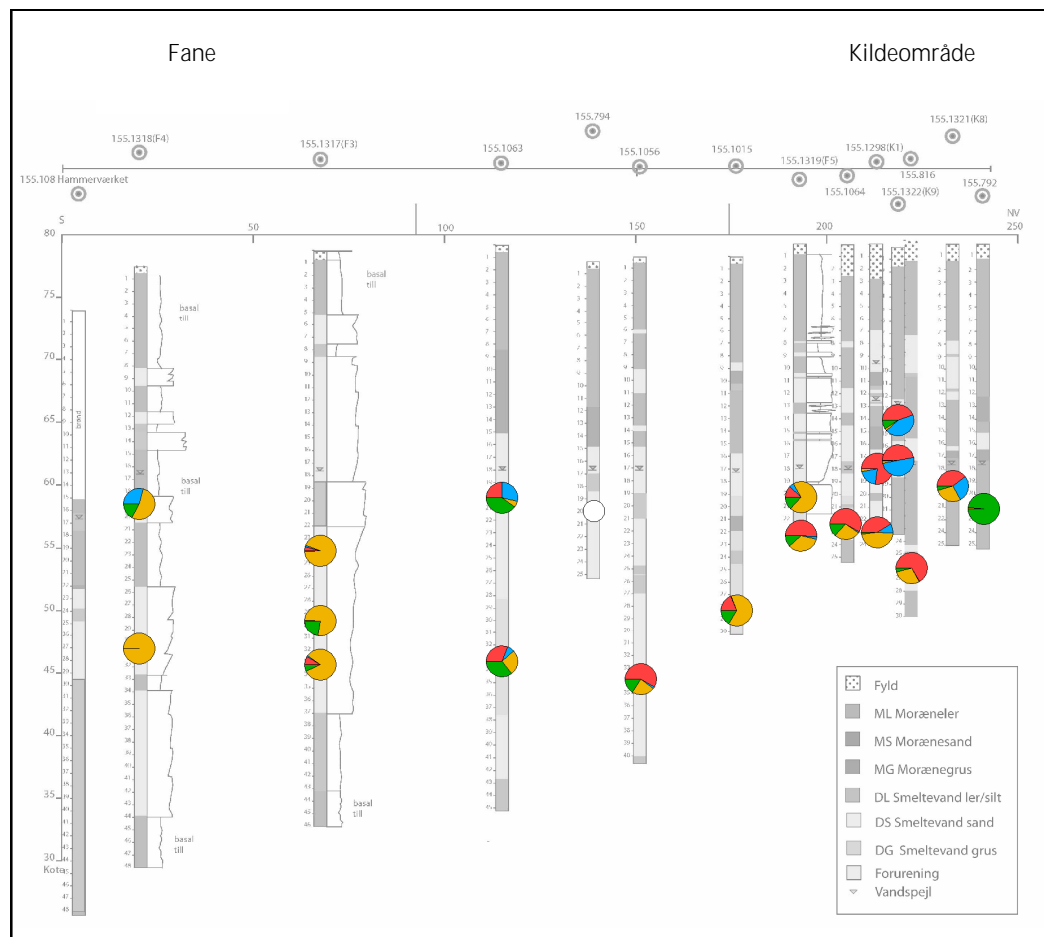
#### 5.3.1 Ændringer af den andel af det totale indhold af tjærestoffer, der udgøres af de enkelte stofgrupper

Indledningsvis ses på ændringer i den andel af det totale indhold af opløste tjærestoffer, der udgøres af de enkelte stofgrupper, i forureningsfanen i grundvandsmagasinet. Dette er illustreret på plan og tværsnit i figur 5.5 og 5.6 og er for ovennævnte boringer givet i tabel 5.3 og illustreret i figur 5.7. Det totale indhold af opløste tjærestoffer i grundvand er, som nævnt, illustreret på plan og tværsnit i figur 2.8 og 2.9.



Figur 5.5: Fordeling af totale indhold af tjærestoffer, på de enkelte stofgrupper, fra 74/. Plantevning. Linie angiver beliggendheden af tværsnit i figur 5.6.

Allerede indenfor kildeområdet observeres forandring i sammensætningen af stofgrupper i forhold til boring K1-2 med tjærefase. Andelen af BTEX og naphthalener aftager mens andelen af phenoler og NSO'er stiger. Ud gennem den første del af fanen (til ca. 70 m) forbliver sammensætningen ret ensartet. Derefter aftager andelen af BTEX dramatisk, mens andelen af NSO'er og siden phenoler stiger. Nogle phenoler og NSO'er er mere opløselige og mobile end BTEX og naphthalener, hvilket kunne betyde at disse stofgrupper også uden nedbrydning kunne dominere i fronten af fanen. Det er imidlertid ikke de mest opløselige og mobile af phenolerne og NSO'erne som træffes i fanen. Hovedårsagen til den øgede andel af disse grupper af stoffer vurderes således at være et resultat af nedbrydning af nogle af stofferne i de andre stofgrupper (BTEX og naphthalener). Resultaterne af de igangværende undersøgelser indikerer, at NSO-forbindelserne tillige nedbrydes yderst i fanen, jf. figur 5.25.

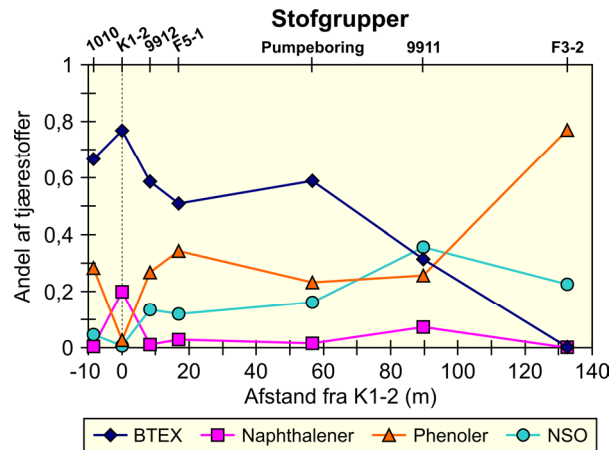


Figur 5.6: Andel af totale indhold af tjærestoffer, der udgøres af de enkelte stofgrupper, fra /4/. Tværsnit, beliggenhed er angivet på figur 5.5.

Tabel 5.3: Andel af totale indhold af tjærestoffer, der udgøres af de enkelte stofgrupper, i udvalgte boringer/fil tre langs en formodet strømlinie, fra /4/ samt igangværende undersøgelse.

Stofgruppe	Boring (DGU nr. 155.)							
	1010 (816)	K1-2 (1298)	9912 (1064)	F5-1 (1319)	Pumpe- b. (1056)	9911 (1062)	F3-2 (1317)	F7-3 (1359)
Afstand fra K1-2 (m)	-8,4	0	8,4	16,8	56,6	89,6	132,6	146,8
Phenoler	0,28	0,03	0,27	0,34	0,23	0,26	0,77	0,98
MAH'er	0,67	0,77	0,59	0,51	0,59	0,31	0,003	0,009
Naphthalener	0,005	0,20	0,01	0,03	0,02	0,07	0,001	0,02
NSO'er	0,05	0,007	0,14	0,12	0,16	0,36	0,23	0





Figur 5.7: Andel af totale indhold af tjærestoffer, der udgøres af de enkelte stofgrupper, i udvalgte boringer langs en tilnærmet strømningsslinie, fra /4/. DGU nr. for boringerne fremgår af tabel 5.3.

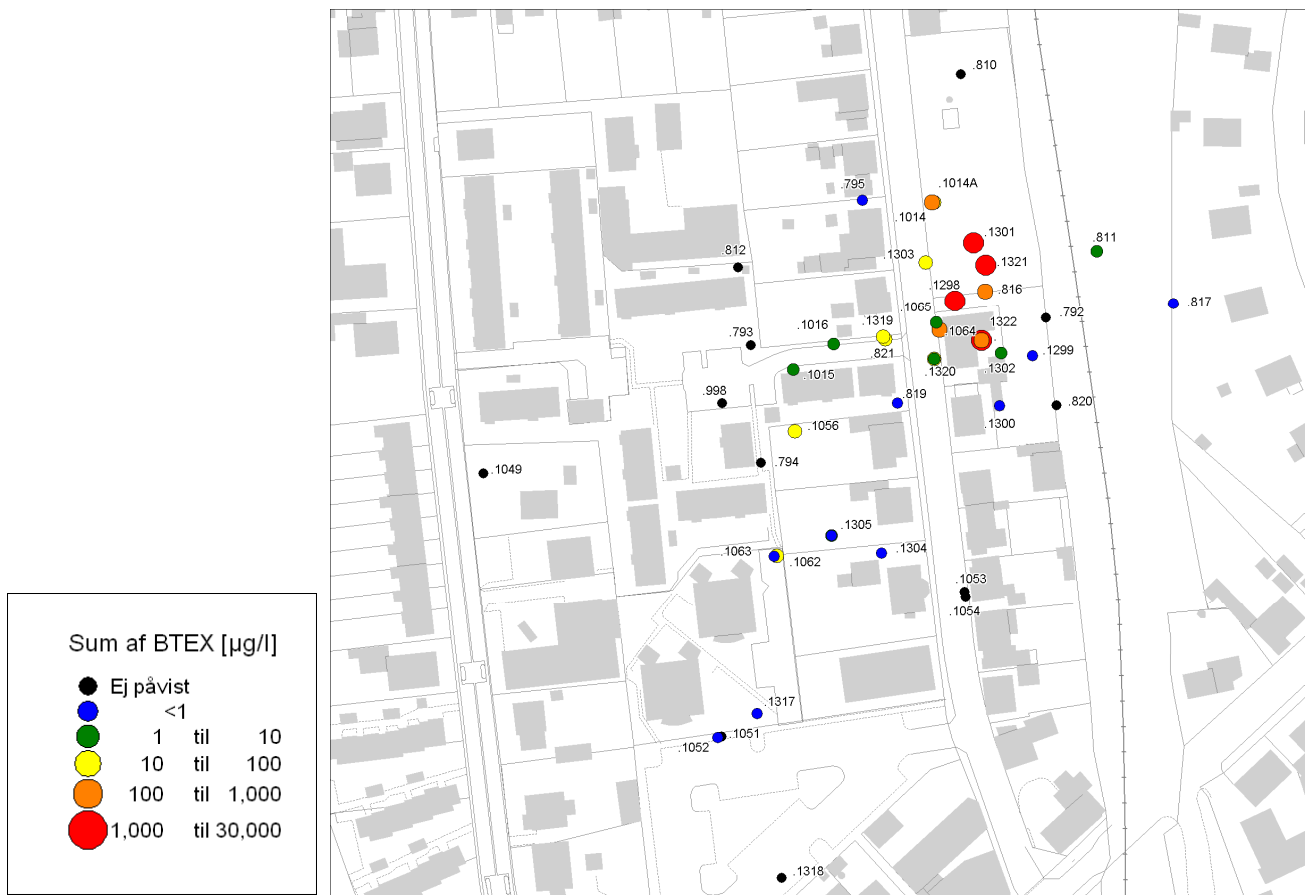
Af tværsnittet for fordelingen af stofgrupperne, figur 5.6, ses for boringer i kildeområdet med 2 filtre en øget andel af phenoler og NSO'er og lavere andel af naphthalener og BTEX'er i de nedre end i de øvre filtre, hvilket indikerer at der også ved forureningsudbredelse i dybden sker nedbrydning af nogle naphthalener og BTEX'er.

Tilsvarende ses på ændringer i andelen af de enkelte stoffer indenfor hver stofgruppe i de følgende afsnit. Da naphthalenerne næsten udelukkende udgøres af naphthalen er gruppen slået sammen med gruppen af BTEX'er.

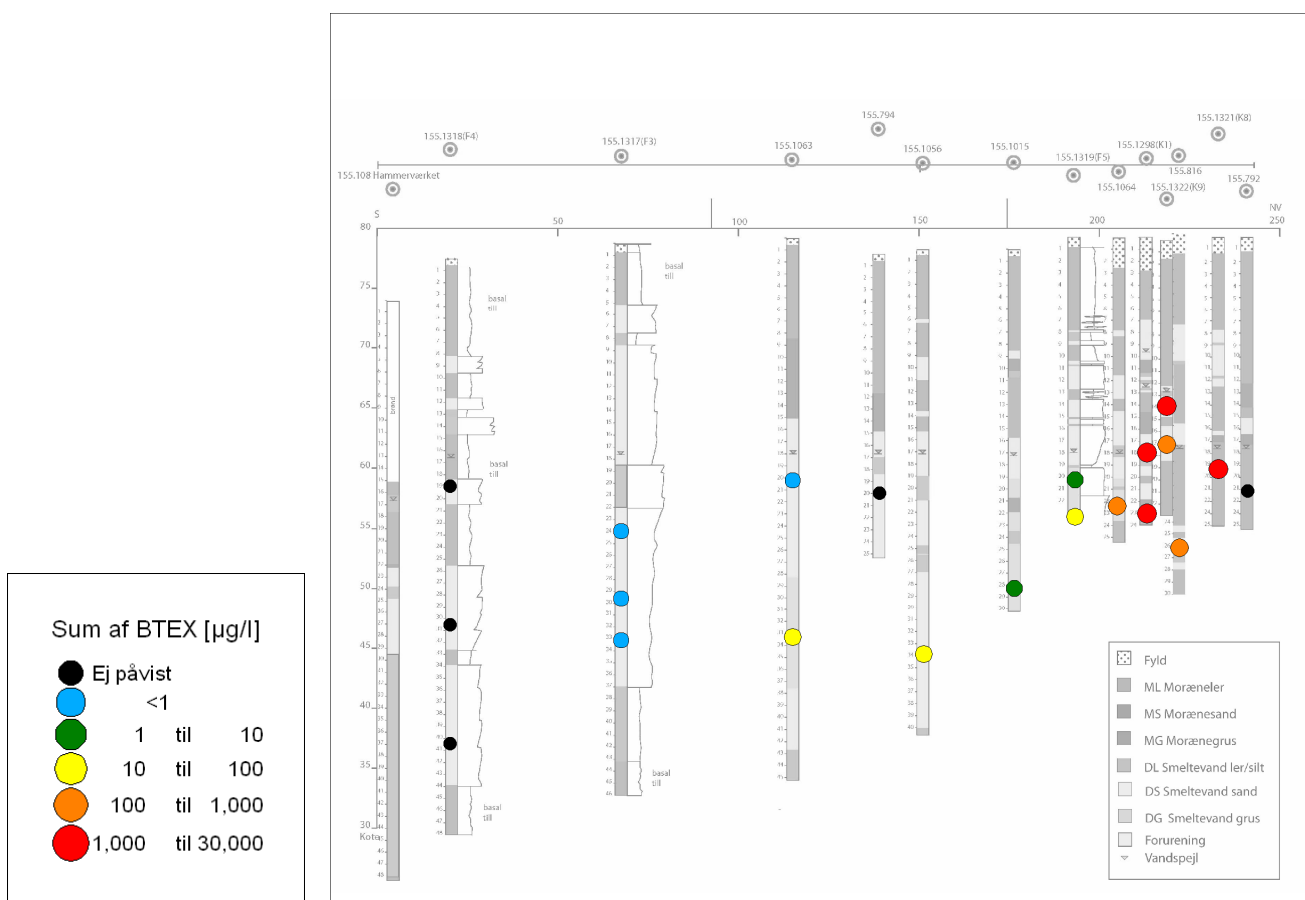
### 5.3.2 Ændringer i andel af enkeltstoffer i gruppen BTEX og naphthalener.

Koncentrationerne af BTEX og naphthalener i grundvandet er illustreret på plantegning og tværsnit i figur 5.8-5.11, og andelene af enkeltstoffer fremgår af figur 5.12-5.14 og tabel 5.4.

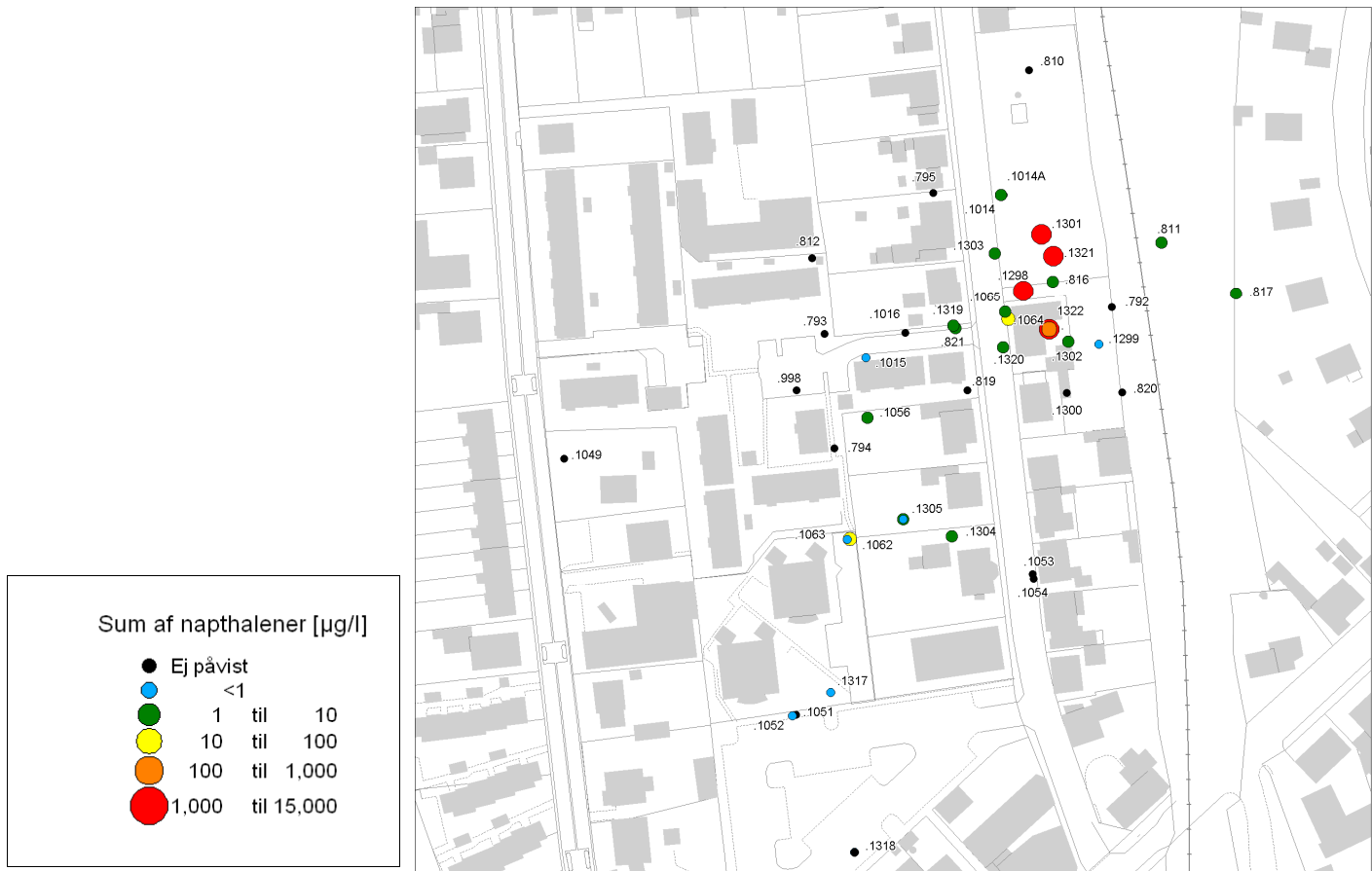
Der er meget høje koncentrationer af BTEX og naphthalener i kildeområdet. Koncentrationsniveauet aftager for BTEX 2 størrelsesordener umiddelbart udenfor kildeområdet og aftager yderligere 2 størrelsesordener videre ud gennem fanen. Tilsvarende aftager naphthalenerne 2-3 størrelsesordener umiddelbart udenfor kildeområdet og yderligere 1-2 størrelsesordener videre ud gennem fanen.



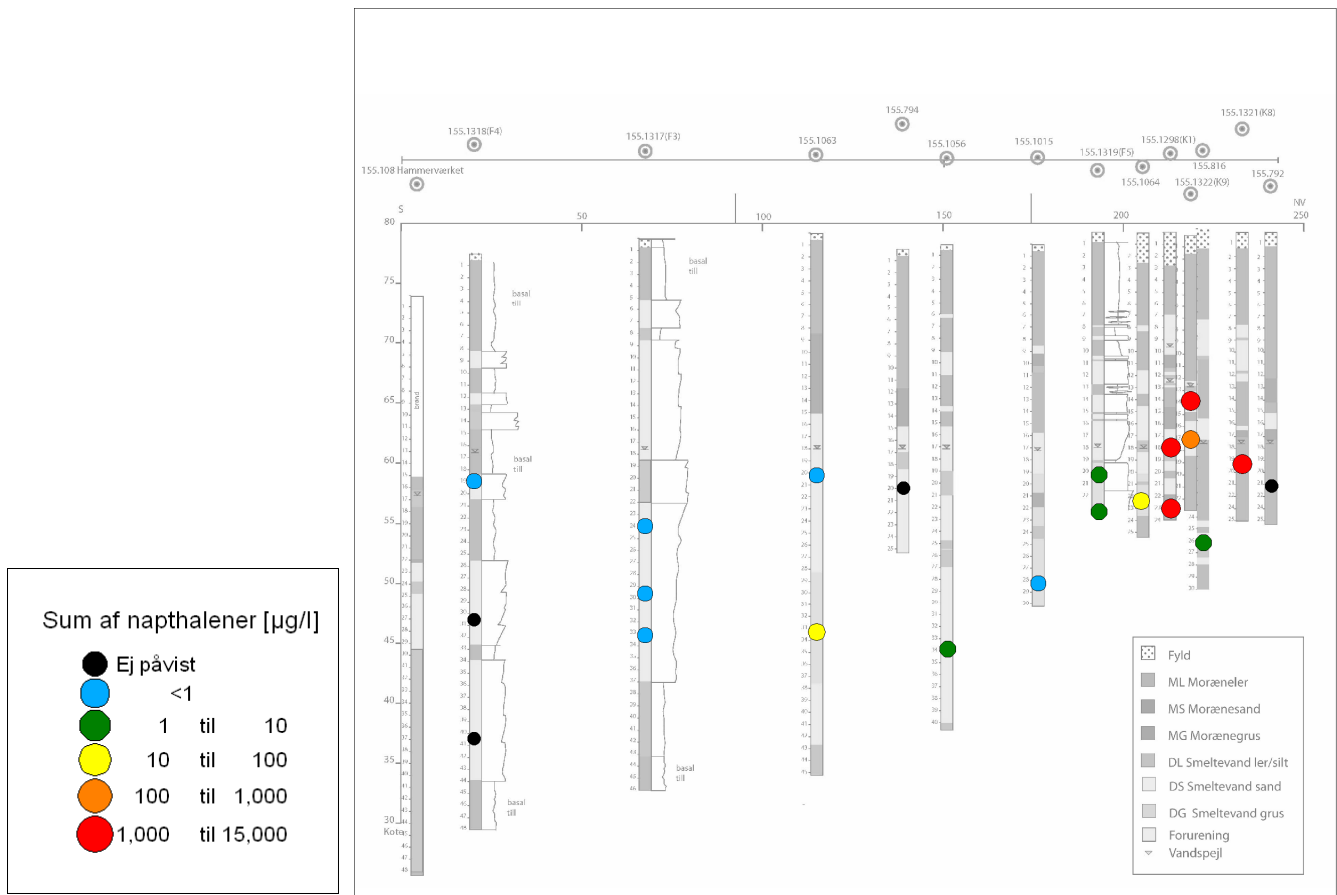
Figur 5.8: BTEX i grundvand, fra /3, 4/. Plantegning.



Figur 5.9: BTEX i grundvand, fra /3, 4/. Tværsnit central t ud gennem fanen.



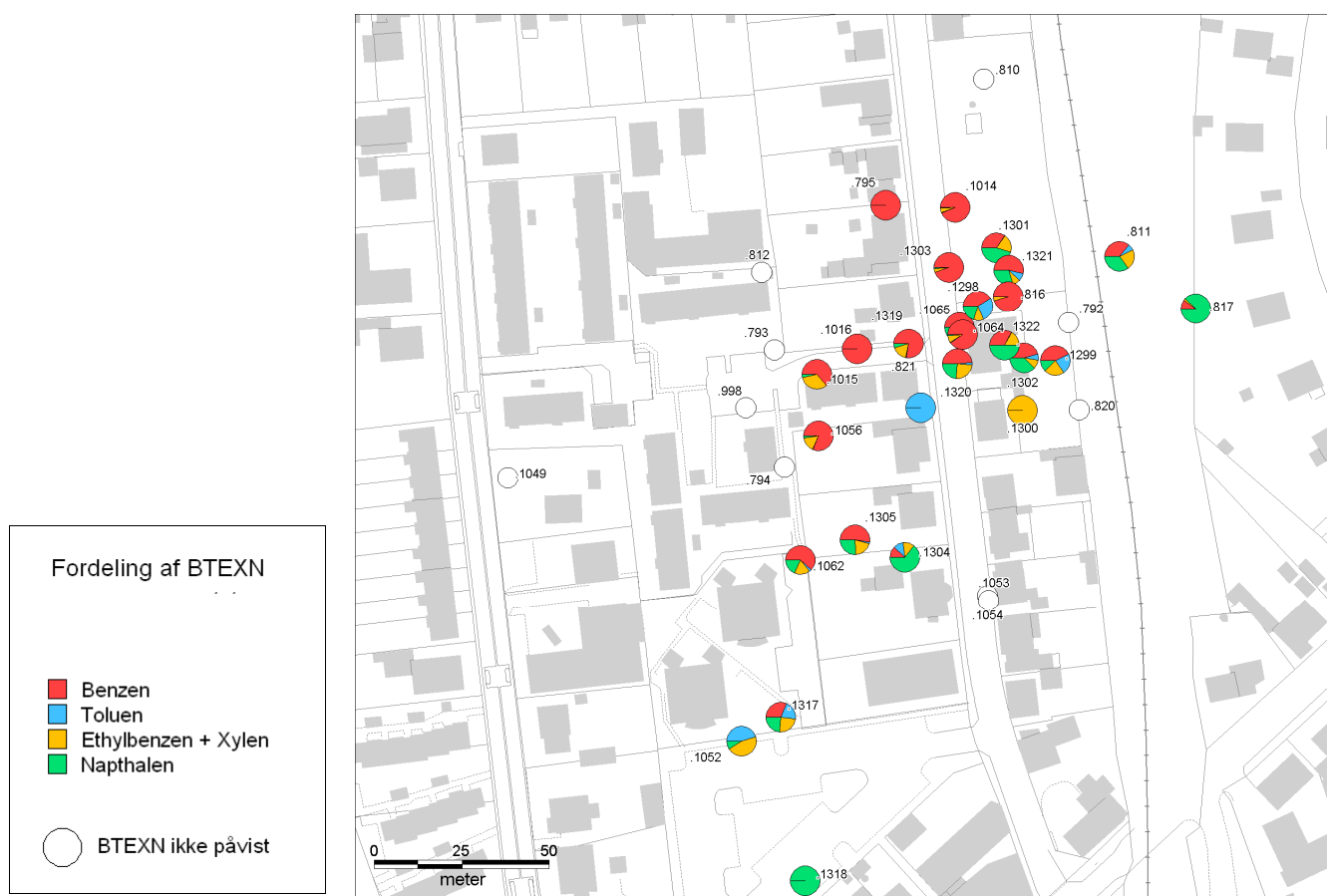
Figur 5.10: Naphthalener i grundvand, fra /3, 4/. Pl antegning.



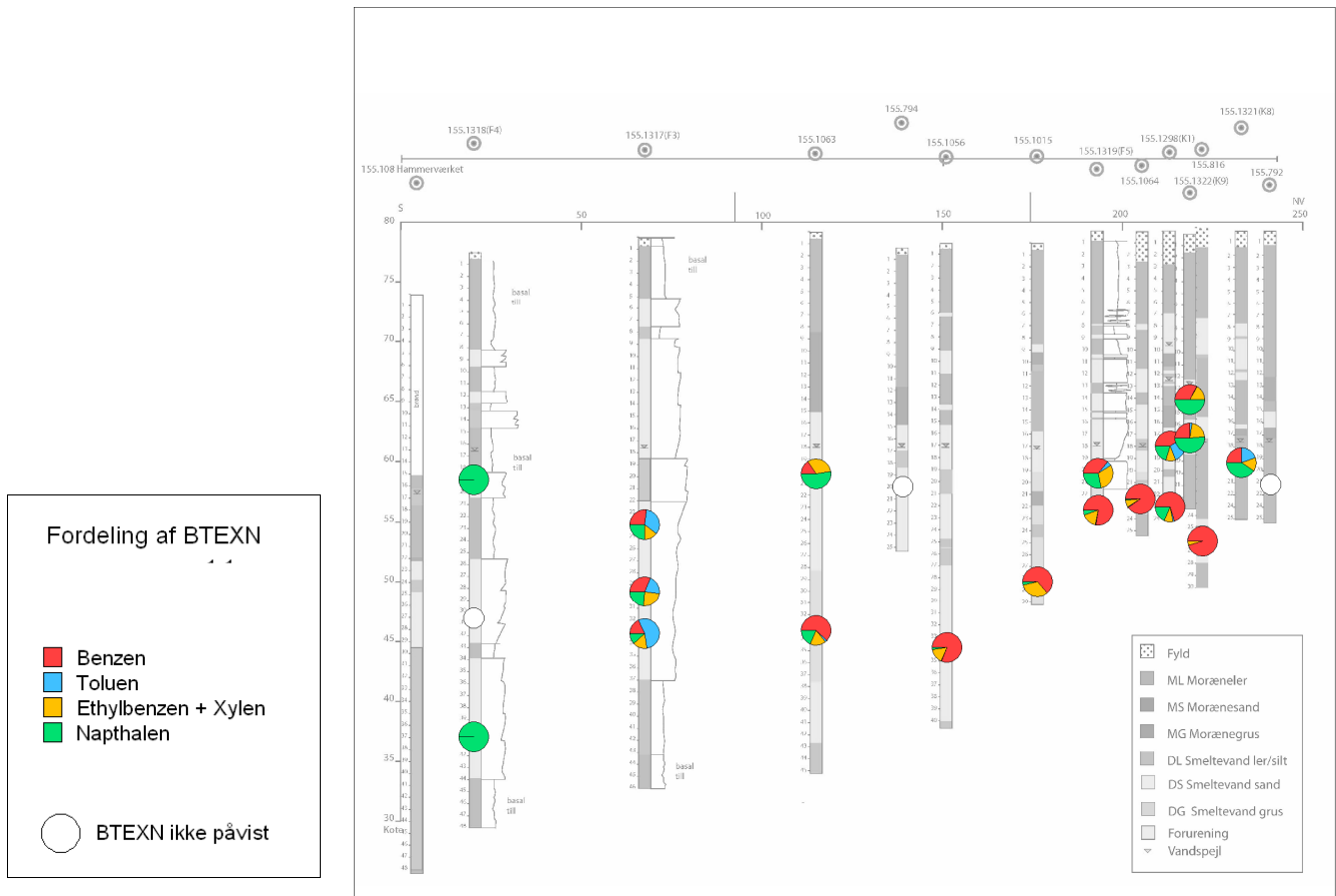
Figur 5.11: Naphthalener i grundvand, fra /3, 4/. Tværsnit centralt ud gennem fanen.

I kildeområdet ses dramatisk stigning i andelen af benzen og aftagende andel af toluen og naphthalen i forhold til K1-2 med tjærefase, figur 6.9-6.11 og tabel 6.4. Også ethylbenzen og xylener samt methylnaphthalen aftager noget i andel i kildeområdet. Dette indikerer, at benzen er persistent eller nedbrydes betydeligt langsommere end de øvrige BTEXN'er. I den første del af fanen er andelen af toluen og naphthalen fortsat meget små, derimod ses tilsyneladende en stigning ethylbenzen og xylener samt methylnaphthalen og et lille fald i benzen, som dog fortsat er meget dominerende. Faldet i benzen er overraskende, men kan skyldes en øget nedbrydning i kildeområdet over tid eller hurtigere reduktion af andelen af andre BTEXN'er end benzen i kilden på grund af en øget koncentrationsgradient forårsaget af hurtig nedbrydning.

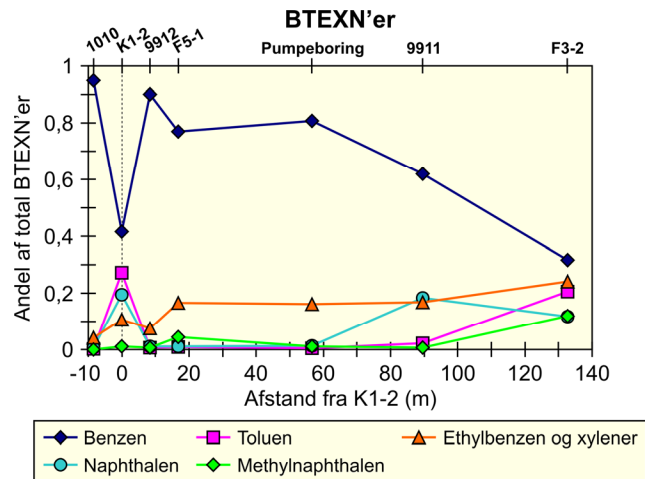
I den sidste del af fanen aftager benzenkoncentrationerne betydeligt, hvilket er årsag til, at BTEXN'-ernes andel af tjærestofferne aftager. Det indikerer, at der foregår nedbrydning af benzen. At det tilsyneladende resulterer i aftagende andel af benzen i BTEXN'er er imidlertid overraskende, idet de øvrige af stofferne er lettere nedbrydelige under anaerobe forhold. Specielt er det overraskende, at toluen tilsyneladende udgør en væsentlig andel længst ude i fanen.



Figur 5.12: Fordeling af BTEX og naphthalener i grundvand, fra /4/. Plantegning.



Figur 5.13: Fordeling af BTEX og naphthalener i grundvand, fra /3, 4/. Tværsnit centralt ud gennem fanen.



Figur 5.14: Andel af enkeltstoffer i gruppen af BTEX og naphthalener, fra /4/. DGU nr. for borerne fremgår af tabel 6.4.

Tabel 5.4: Andel af enkel tstoffer i gruppen af BTEX og naphthalener, fra /4/.

Stof	Boring (DGU nr. 155.)						
	1010 (816)	K1-2 (1298)	9912 (1064)	F5-1 (1319)	Pumpeb. (1056)	9911 (1062)	F3-2 * (1317)
Afstand fra K1-2 (m)	-8,4	0	8,4	16,8	56,6	89,6	132,6
Benzen	0,95	0,42	0,90	0,77	0,81	0,62	0,32
Toluen	0,002	0,27	0,006	0,01	0,004	0,02	0,21
Ethylbenzen og xylene	0,04	0,11	0,08	0,17	0,16	0,17	0,24
Naphthalen	0,007	0,20	0,01	0,01	0,01	0,19	0,12
Methylnaphthalen	0	0,01	0,008	0,04	0,01	0,006	0,12

\*: Koncentrationen af alle BTEXN'er er lav (< 10-detektionsgrænse), se tekst (s. 75). I F7 var andelen af BTEX forsvindende og sandsynligvis påvirket fra anden mere lokal kide, F7 er derfor ikke medtaget i denne tabel.

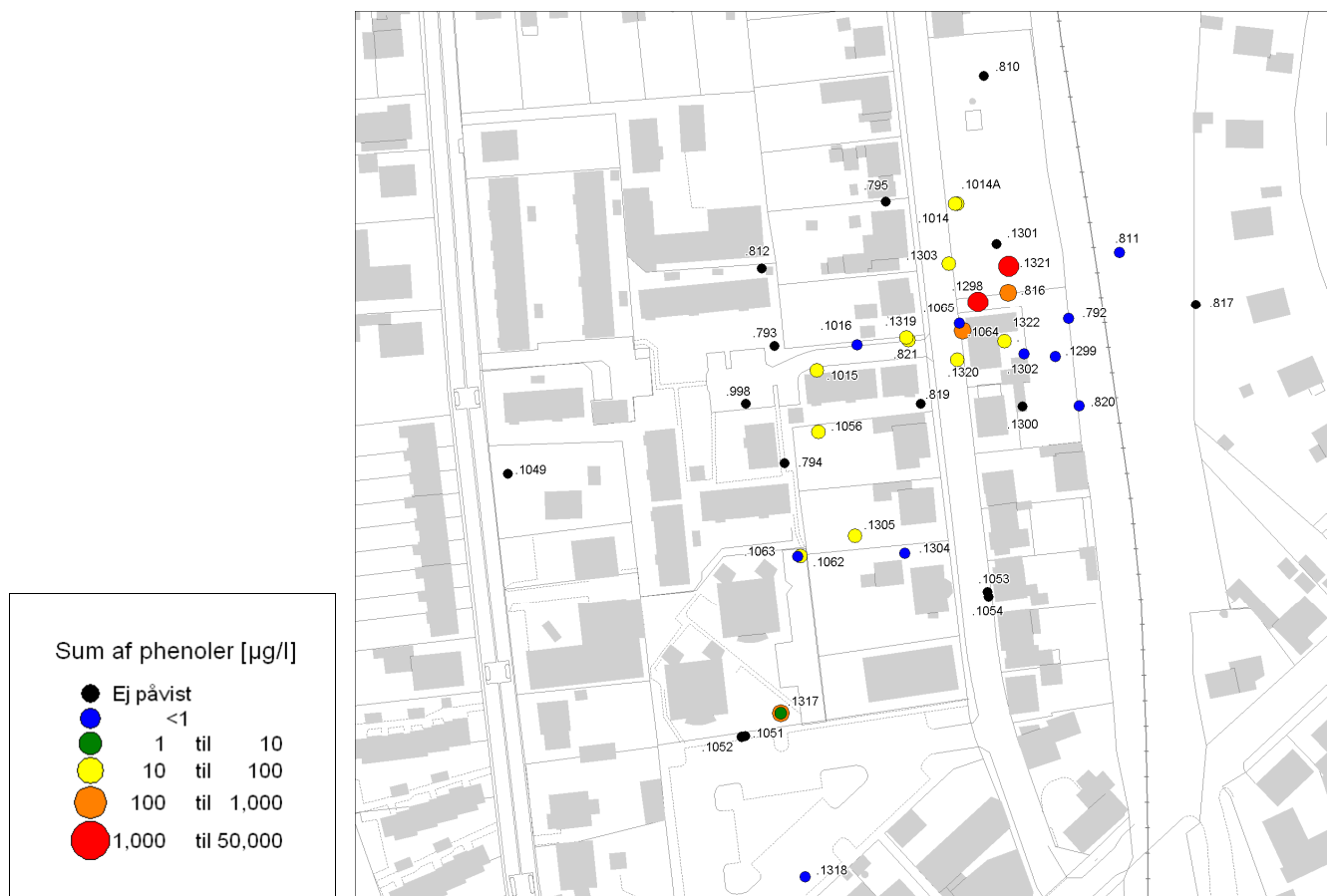
Af tværsnittet for fordelingen af enkeltstofferne i BTEXN'er, figur 5.12, ses for boringer i kildeområdet med 2 filtre en øget andel af benzen og lavere andel af de øvrige stoffer i de nedre end i de øvre filtre, hvilket indikerer, at der også ved forureningsudbredelse i dybden sker nedbrydning af en del af de øvrige BTEXN'er.

### 5.3.3 Ændringer i sammensætningen af phenoler i forureningsfanen i grundvandet.

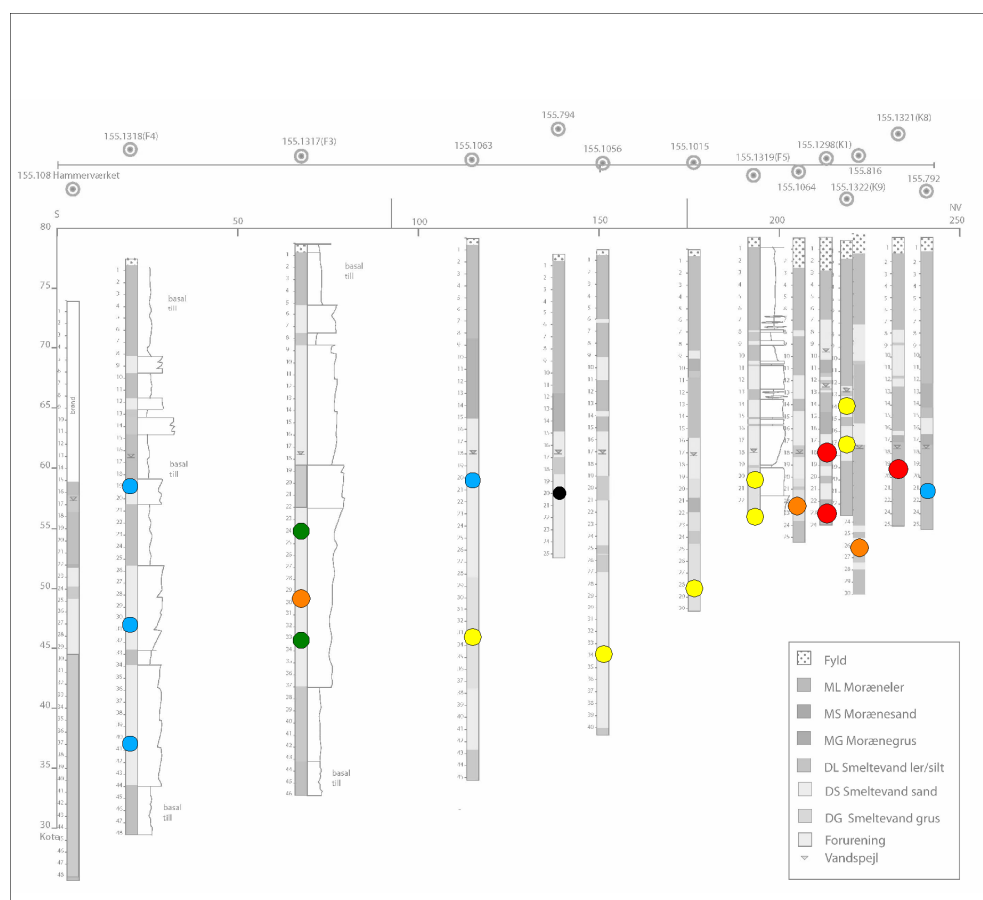
Koncentrationerne af phenoler i grundvandet er illustreret på plantegning og tværsnit i figur 5.15-5.16, og andelene af enkeltstoffer fremgår af figur 5.17-5.19 og tabel 5.5.

Der er meget høje koncentrationer af phenoler i kildeområdet. Koncentrationsniveauet aftager for phenoler 2 størrelsesordener umiddelbart udenfor kildeområdet. Yderst i fanen ses en stigning i phenoler, her bestående af 2,6-xylenol. Dette kan skyldes, at der tidligere har været en større udvaskning af phenoler fra tjæren i kildeområdet, end der er i dag. Aftagende udvaskning af phenoler er sandsynlig, da udvaskningen af de let opløselige phenoler resulterer i reduceret andel af phenoler i tjærefasen og dermed reduceret udvaskning til vandfasen.

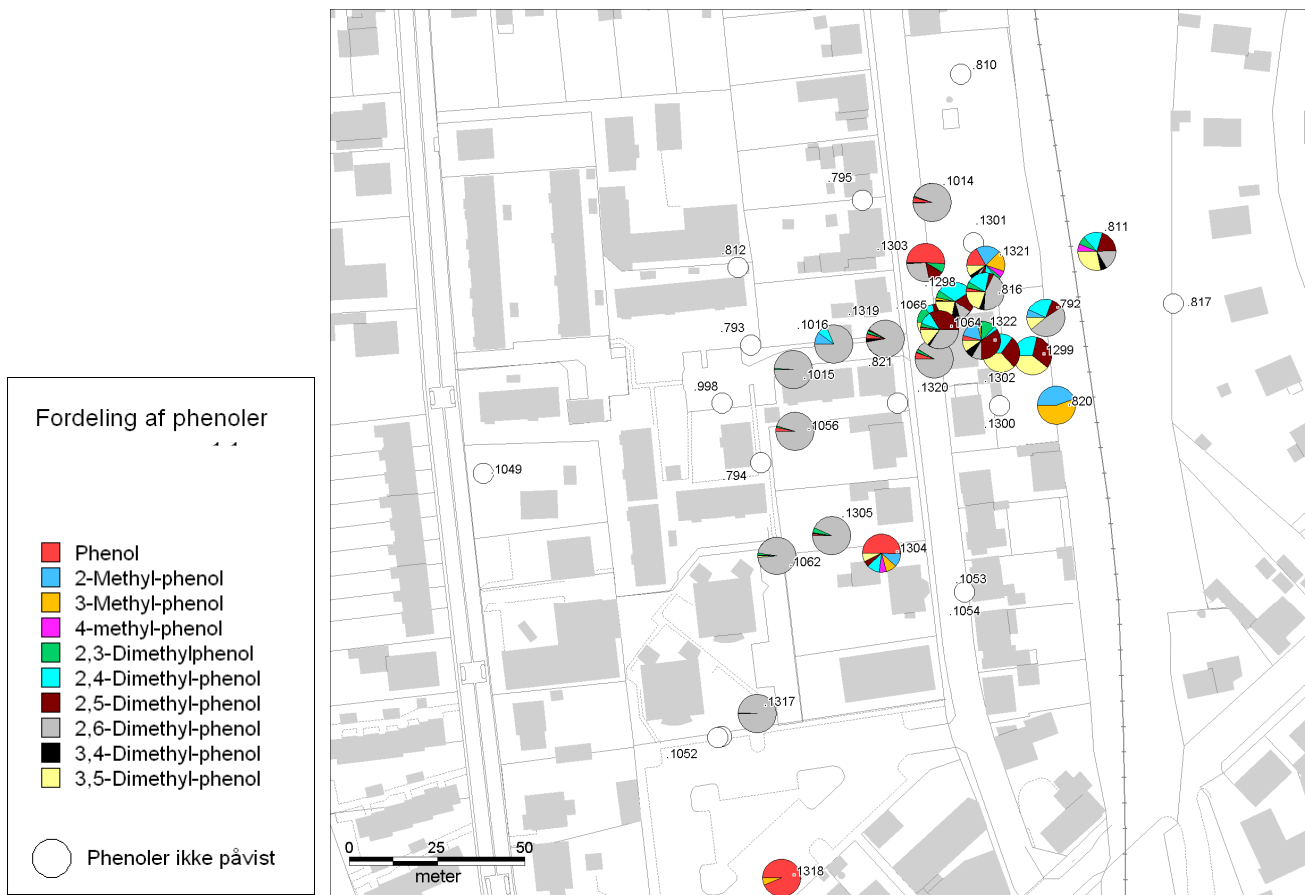
I kildeområdet tiltager andelene af 2,4-, 2,5- og 2,6-xylenol i forhold til andelene i K1-2 med tjære-fase, figur 6.17-6.19 og tabel 6.5. Det indikerer, at de øvrige phenoler nedbrydes. Dette er i god overensstemmelse med at de ortho-substituerede (2- og 6- substituerede) xylenoler er sværest nedbrydelige /1/. 2,6-Xylenol udgør almindeligvis kun en meget lille andel af phenolerne (og af xylenolerne) i frisk tjære og er mindre opløselig end phenol og cresoler. 2,6-Xylenol udgør imidlertid en betydelig del af phenolerne i både jord- og grundvand vand fra K1 (18 m u.t. og filter 2). Det indikerer, at der er sket en betydelig udvaskning af phenol og cresoler fra tjæren. 2,6-Xylenol udgør imidlertid også en betydelig del af xylenolerne i både jord og grundvand fra K1 18 m u.t og filter 2). Da opløselighederne af xylenolerne er sammenlignelige, kan det være indikation på at nedbrydning af andre xylenoler (såvel som af phenol og cresoler) i kildeområdet har medvirket til udvaskningen af disse fra tjærefasen ved forøgelse af koncentrationsgradienten.



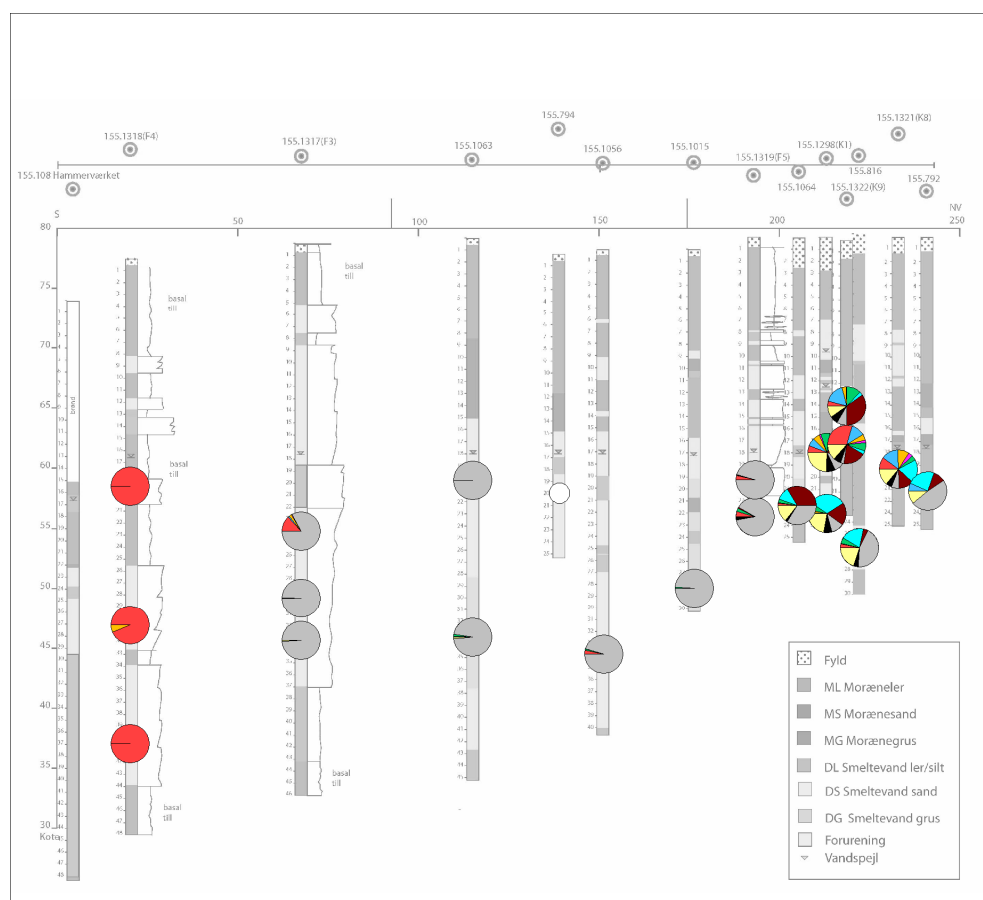
Figur 5.15: Phenoler i grundvand, fra /3, 4/. Plantegning.



Figur 5.16: Phenoler i grundvand, fra /3, 4/. Tværsnit central t ud gennem fanen.



Figur 5.17: Fordeling af phenoler i grundvand, fra /4/. Plantegning.



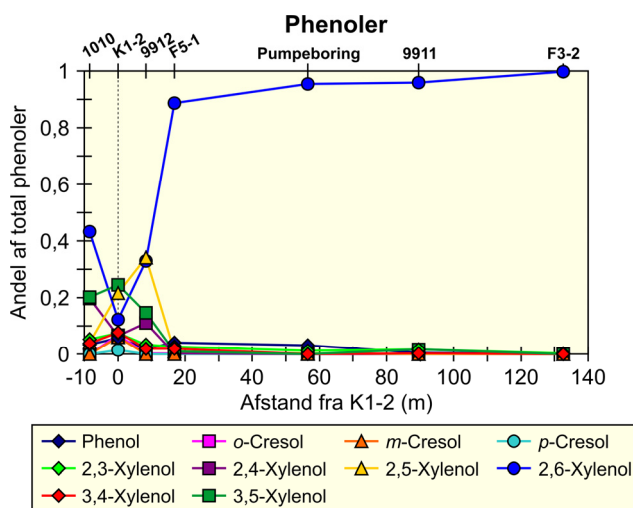
Figur 5.18: Fordeling af phenoler i grundvand, fra /4/. Tværsnit centralt ud gennem fanen.



Umiddelbart nedstrøms kildeområdet aftager andelen af alle andre phenoler end 2,6-xylenol, og andelen af 2,6-xylenol stiger dramatisk. Ud gennem fanen stiger andelen af 2,6-xylenol til nær 1. Alle andre phenoler nedbrydes således, mens 2,6-xylenol tilsyneladende er persistent. Stigningen i andelen phenoler i forhold til andelen af de andre stofgrupper er relateret til stigningen i andelen af 2,6-xylenol. Det kan indikere, at alle andre resterende tjærestoffer i grundvandet nedbrydes længst ude i fanen. Dette belyses nærmere sidst i dette afsnit.

Tabel 5.5: Andel af gruppen af phenoler der består af de enkelte stoffer, fra /4/ og igangværende undersøgelse.

Stof	Boring (DGU nr. 155.)							
	1010 (816)	K1-2 (1298)	9912 (1064)	F5-1 (1319)	Pumpeb. (1056)	9911 (1062)	F3-2 (1317)	F7-3 (1359)
Afstand fra K1-2 (m)	-8,4	0	8,4	16,8	56,6	89,6	132,6	146,8
Phenol	0,03	0,06	0,02	0,04	0,03	0,005	0,001	0,05
o-Cresol	0	0,07	0,002	0,001	0	0	0	0,003
m-Cresol	0,001	0,06	0	0,001	0	0	0	0,003
p-Cresol	0	0,02	0	0,001	0	0	0	0,003
2,3-Xylenol	0,05	0,08	0,03	0,03	0,01	0,02	0,001	0
2,4-Xylenol	0,20	0,07	0,11	0,001	0,001	0,001	0	0
2,5-Xylenol	0,04	0,22	0,34	0,01	0,001	0,001	0	0
2,6-Xylenol	0,43	0,12	0,33	0,89	0,95	0,96	1,00	0,93
3,4-Xylenol	0,04	0,08	0,02	0,02	0	0,002	0	0
3,5-Xylenol	0,2	0,25	0,15	0,01	0	0,02	0	0,01



Figur 5.19: Andel af phenolerne som består af de enkelte stoffer, fra /4/. DGU nr. for borerne fremgår af tabel 5.5.

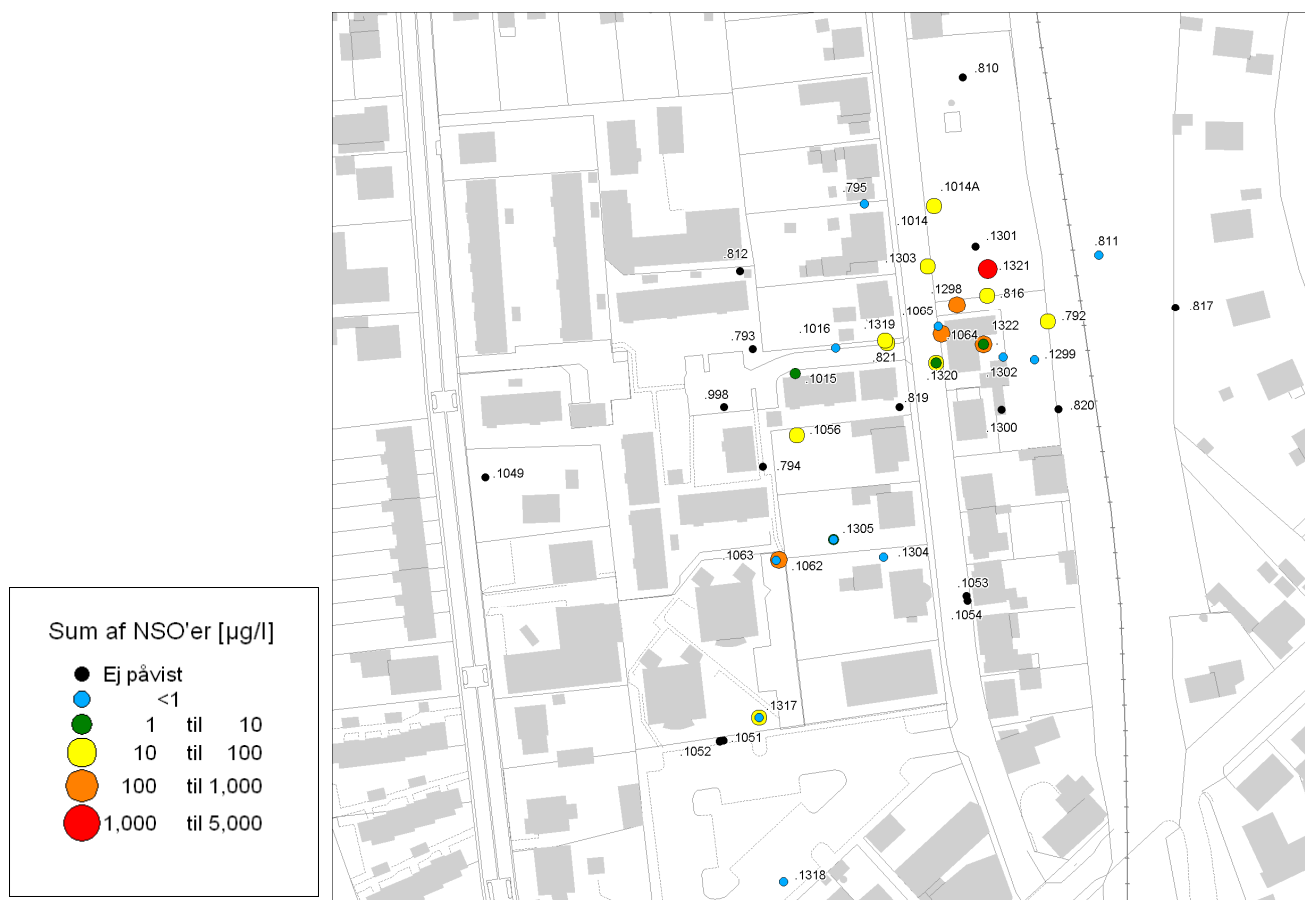
Af tværsnittet for fordelingen af enkeltstofferne i phenolerne, figur 5.18, ses for borer i kildeområdet med 2 filtre en øget andel af specielt 2,6-xylenol og lavere andel af de øvrige stoffer i de nedre end i de øvre filtre, hvilket indi-

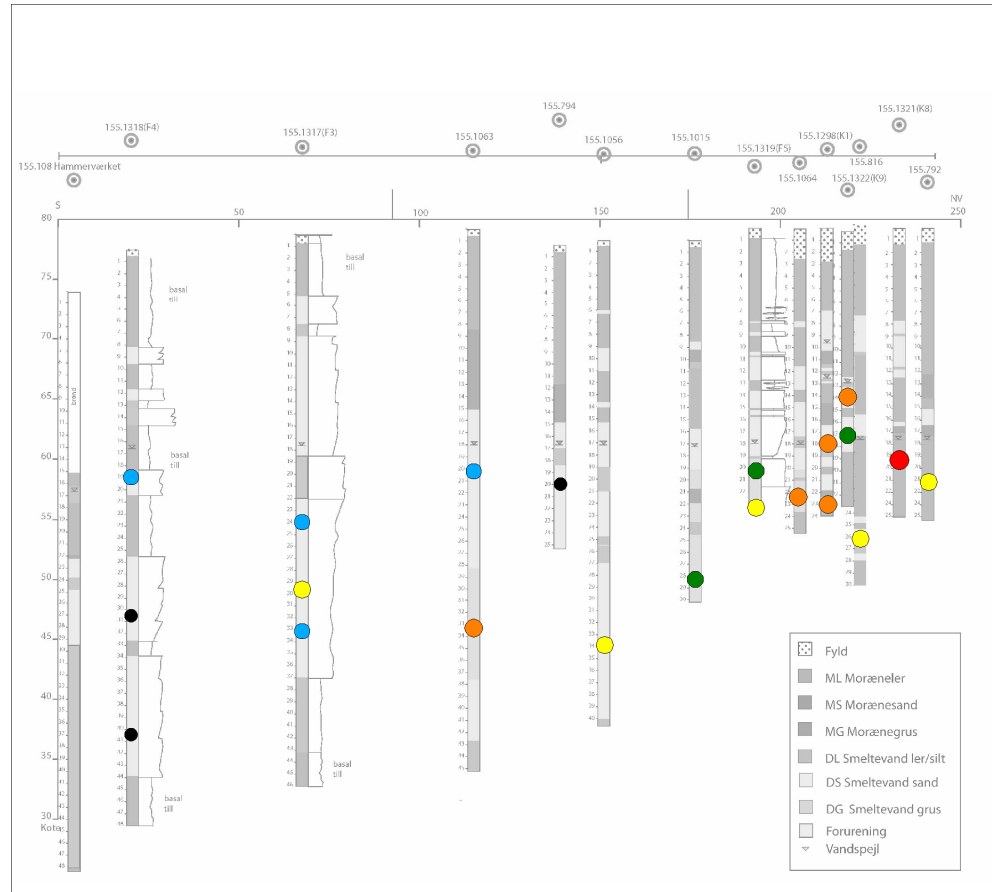
kerer at der også ved forureningsudbredelse i dybden sker nedbrydning af en del af de øvrige phenoler.

### 5.3.4 Ændring af sammensætning af NSO-forbindelser i grundvand.

Koncentrationerne af NSO-forbindelser i grundvandet er illustreret på plantegning og tværsnit i figur 5.20-5.21, og andelen af enkeltstoffer fremgår af figur 5.22-5.24 og tabel 5.6.

Koncentrationerne af NSO-forbindelser i kildeområdet er væsentligt lavere end koncentrationerne af BTEX, naphthalener og phenoler. Koncentrationsniveauet aftager for NSO-forbindelserne blot med ca. en størrelsesorden umiddelbart udenfor kildeområdet og længere ude i fanen ses en omtrent tilsvarende stigning i NSO'er, her bestående af benzothiophen og methylbenzofuraner. Dette kan skyldes, at der tidligere i en periode har været en større udvaskning af disse stoffer fra tjæren i kildeområdet, end der er i dag.





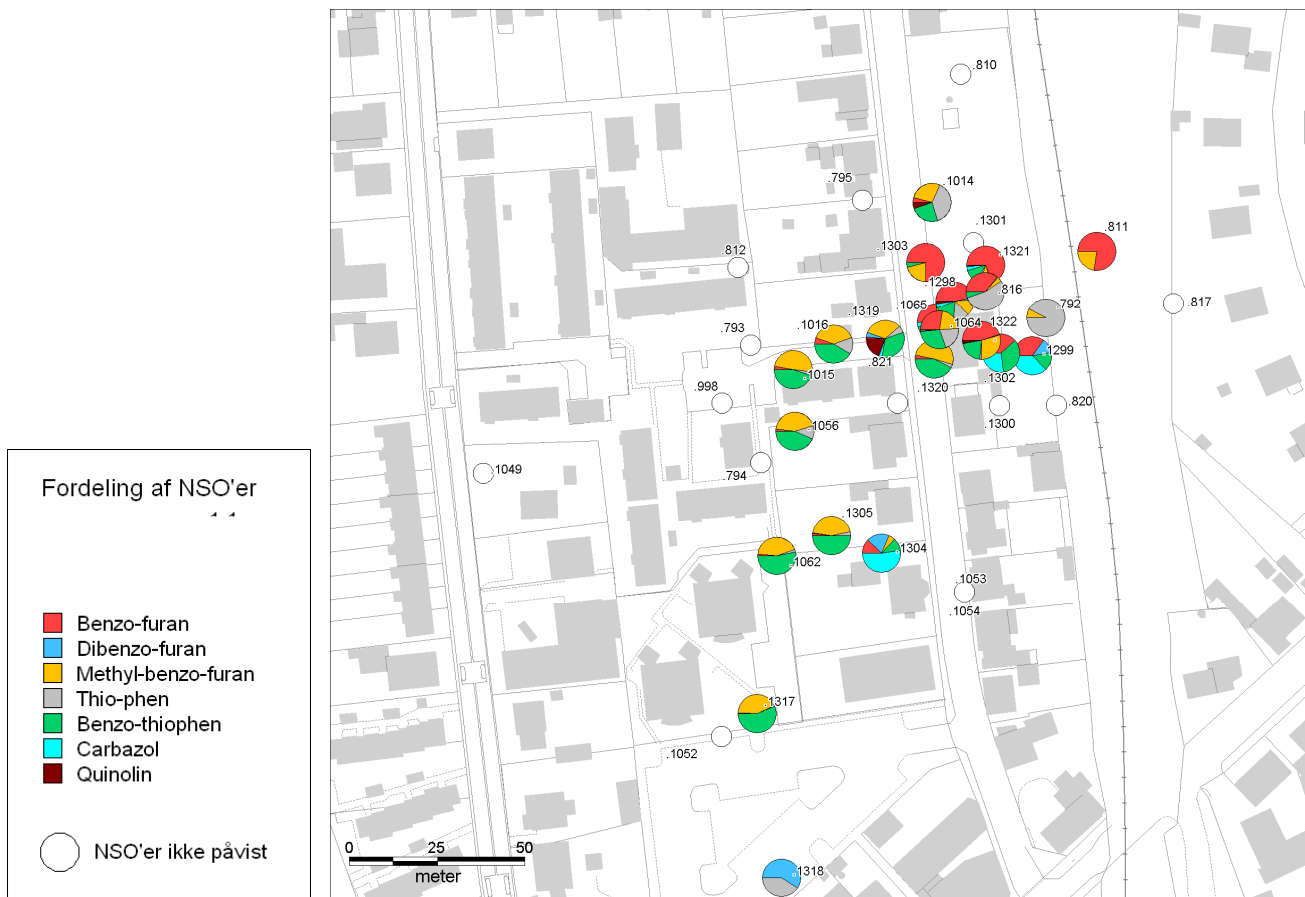
Figur 5.21: NSO-forbindelser i grundvand, fra /3, 4/. Tværsnit central t gennem fanen.

Dibenzofuran, carbazol og quinolin andelene aftager, mens andelene af de øvrige NSO-forbindelser stiger i kildeområdet sammenholdt med K1-2 med tjærefase, se figur 6.21-6.23 og tabel 6.6. For de 2 førstnævnte stoffer kan den aftagende andel skyldes en betydelig tilbageholdelse ved sorption såvel som nedbrydning. Den aftagende andel af quinolin formodes at skyldes nedbrydning, idet quinolin har en høj mobilitet og er forholdvis let nedbrydelig også under anaerobe forhold.

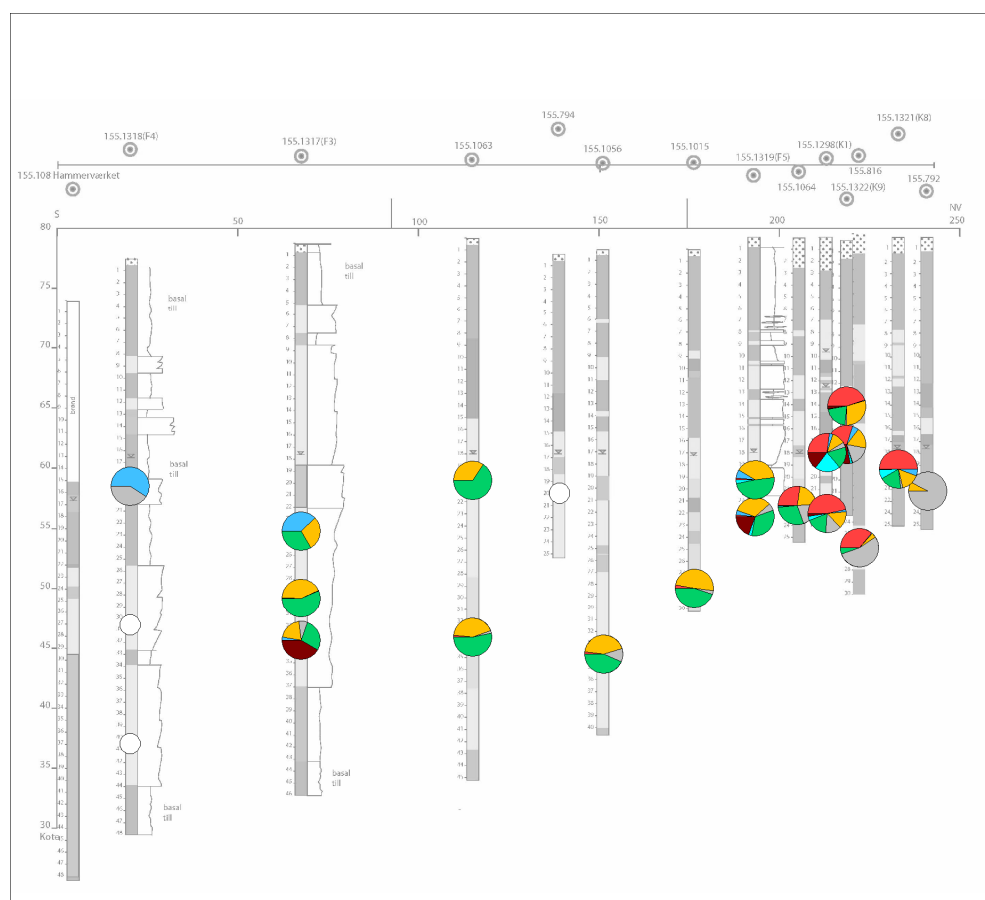
Tabel 5.6: Andel af gruppen af NSO'er som udgøres af de enkelte stoffer, fra /4/ og igangværende undersøgelse.

Stof	Boring (DGU nr. 155.)							
	1010 (816)	K1-2 (1298)	9912 (1064)	F5-1 (1319)	Pumpeb. (1056)	9911 (1062)	F3-2 (1317)	F7-3 (1359)
Afstand fra K1-2 (m)	-8,4	0	8,4	16,8	56,6	89,6	132,6	146,8
Benzofuran	0,36	0,27	0,28	0,01	0,02	0,02	0,006	id
Dibenzofuran	0,003	0,03	0,001	0,04	0	0	0	
Methylbenzofuraner	0,04	0,11	0,21	0,33	0,44	0,43	0,43	
Thiophen	0,53	0,04	0,2	0,06	0,11	0,02	0,004	
Benzothiophen	0,05	0,18	0,29	0,33	0,43	0,53	0,56	
Carbazol	0,001	0,21	0,008	0,03	0	0	0	
Quinolin	0	0,15	0,01	0,20	0	0	0,004	

id: Ikke detekteret NSO'er



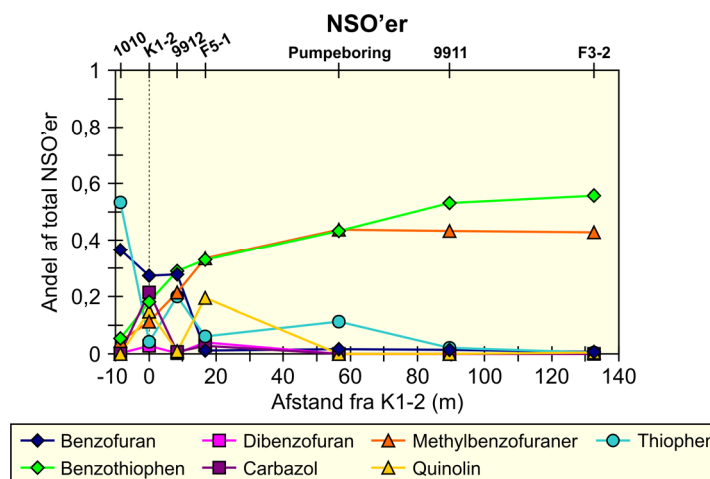
Figur 5.22: Fordeling af NSO-forbindelser i grundvand, fra /4/. Plantegning.



Figur 5.23: Fordeling af NSO-forbindelser i grundvand, fra /4/. Tværsnit centralt ud gennem fanen.

I starten af fanen aftager andelen af benzofuran og thiophen, hvilket dog til dels skyldes, at der overraskende atter træffes quinolin. Andelen af benzofuran forbliver lav / aftager yderligere samtidig med at quinolin atter aftager i fanen, andelen af thiophen stiger derimod igen, for først at aftage længere ude i fanen (omkring 90 m). Andelen af benzothiophen og methylbenzofuraner stiger ud gennem fanen, længst ude i fanen er der muligvis en tendens til at det alene er andelen af benzothiophen som stiger lidt. Dette indikerer, at alle andre NSO'er end benzothiophen og methylbenzofuran(er) nedbrydes i kilden og eller fanen.

Ved den igangværende undersøgelse er etableret en boring F7 (155.1359) i fanen i lidt større afstand fra lokaliteten end F3 (155.1317) (jf. fig 2.1). I F7 i 150 m's afstand fra kilden ses benzothiophen og methylbenzofuraner pludseligt at forsvinde, jf. figur 5.25. Dette kan indikere, at også disse NSO-forbindelser nedbrydes yderst i fanen. Benzothiophen og methylbenzofuraner er imidlertid mindre opløselige og mindre mobile end 2,6-xylenol (eneste resterende problemstof). Ændring i den andel stofferne udgør kan således skyldes større initial udvaskning og større mobilitet af 2,6-xylenol end de 2 NSO'er.



Figur 5.24: Andel af gruppen af NSO'er som udgøres af de enkelte stoffer, fra /4/. DGU nr. for borerne fremgår af tabel 5.6.

Af tværsnittet for fordelingen af enkeltstofferne i NSO'erne, figur 5.23, ses for borer i kildeområdet med 2 filtre en øget andel af specielt thiophen og/eller benzothiophen og methylbenzofuraner i de nedre filtre end i de øvre filtre, hvilket indikerer, at der også ved forureningsudbredelse i dybden sker tilbageholdelse og/eller nedbrydning af en del af de øvrige NSO'er.

### 5.3.5 Problemstoffer

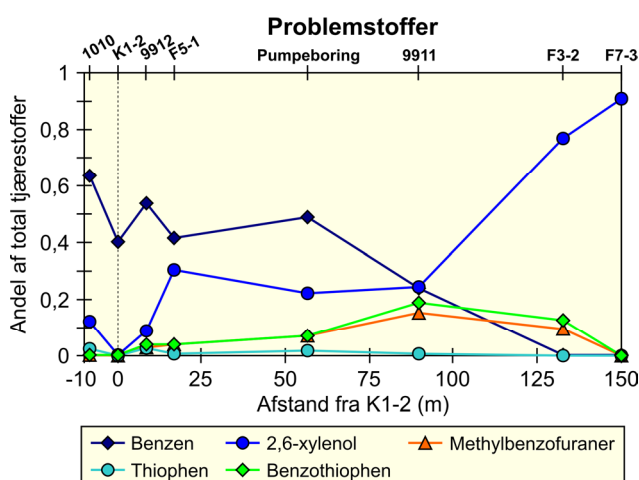
For BTEXN'er er benzen dominerende, og for phenoler er 2,6-xylenol dominerende, i god overensstemmelse med at de også i /1/ (jf. kapittel 3) er udpeget som problemstofferne i de 2 grupper. Blandt NSO'erne dominerer benzothiophen og methylbenzofuraner. De var sammen med thiophen, som tilsyneladende nedbrydes forholdsvis langt ude i fanen, udpeget som potentielle problemstoffer i /1/ (jf. kapitel 3). For at se nærmere på den indbyrdes betydning af de 5 ovennævnte problemstoffer er andelen af disse i forhold til det totale indhold af tjærestoffer givet i tabel 5.7 og illustreret i figur 5.25.

Det observeres tydeligt, at andelen af benzen og thiophen aftager i fanen mellem pumpeboringen og 9911 samt F3, mens andelen af de 3 andre problemstoffer stiger. Da opløseligheden og mobiliteten af benzen og thiophen er højere end for de 3 andre problemstoffer kan dette ikke forklares derved. Det er således en stærk indikation på nedbrydning af thiophen og benzen i denne del af fanen.

Tabel 5.7: Andel af totale indhold af tjærestoffer i grundvandet, som består af de udpegede problemstoffer, fra /4/.

Stof	Boring (DGU nr. 155.)							
	1010 (816)	K1-2 (1298)	9912 (1064)	F5-1 (1319)	Pumpeb. (1056)	9911 (1062)	F3-2 (1317)	F7-3
Afstand fra K1-2 (m)	-8,4	0	8,4	16,8	56,6	89,6	132,6	154,7
Benzen	0,64	0,40	0,54	0,42	0,49	0,24	0,001	0,003
2,6-Xylenol	0,12	0,003	0,09	0,30	0,22	0,25	0,77	0,91
Methylbenzofuraner	0,002	0,001	0,03	0,04	0,07	0,15	0,10	0
Thiophen	0,02	0	0,03	0,007	0,02	0,007	0,001	0
Benzothiophen	0,002	0,001	0,04	0,04	0,07	0,19	0,13	0

I boring F3 i fanen ca. 133 m nedstrøms kildeområdet, aftager andelen af benzothiophen og methylbenzofuraner mens andelen af 2,6-xylenol stiger. 2,6-Xylenol har imidlertid en langt højere opløselighed og større mobilitet end benzothiophen og methylbenzofuraner. Ændringen i de andele stofferne udgør kan således skyldes en større initial udvaskning og hurtigere spredning af 2,6-xylenol end af de to NSO-forbindelser. Dette bestyrkes af, at der ses lidt højere koncentration af 2,6-xylenol yderst i fanen end i kildeområdet, mens de 2 NSO-forbindelser optræder i lavere eller sammenlignelig koncentration yderst i fanen som i kildeområdet. Det kunne således ikke på grundlag af undersøgelserne i 2005-2006 udelukkes, at 2,6-xylenol, benzothiophen og methylbenzofuraner var persistente i grundvandsmagasinet.



Figur 5.25: Andel af totale indhold af tjærestoffer i grundvandet, som består af de udpegede problemstoffer, fra /4/ og igangværende undersøgelse. DGU nr. for borerne fremgår af tabel 5.7.

I F7 (155.1359) etableret i den igangværende undersøgelse udgør 2,6-xylenol det eneste resterende problemstof, figur 6.24. Koncentrationsniveauet er om-

trent 1 størrelsesorden lavere end i F3. Fanen træffes her lidt højere og under mindre reducerede forhold (nitratreducerende). I F8 (155.1360) beliggende ca. 17 m yderligere væk fra lokaliteten er ikke detekteret 2,6-xylenol.

#### 5.4 Specifikke nedbrydningsprodukter

Resultaterne af analyserne for specifikke anaerobe nedbrydningsprodukter af toluen, ethylbenzen, xylener og methylnaphthalen er givet i tabel 5.8 og illustreret for boringsrækken fra kilden ud gennem fanen i figur 5.26.

Tabel 5.8: Koncentration ( $\mu\text{g/l}$ ) af specifikke anaerobe nedbrydningsprodukter af toluen, ethylbenzen, xylener og methylnaphthalen i grundvandsmagasinet ved RTA, fra /4/.

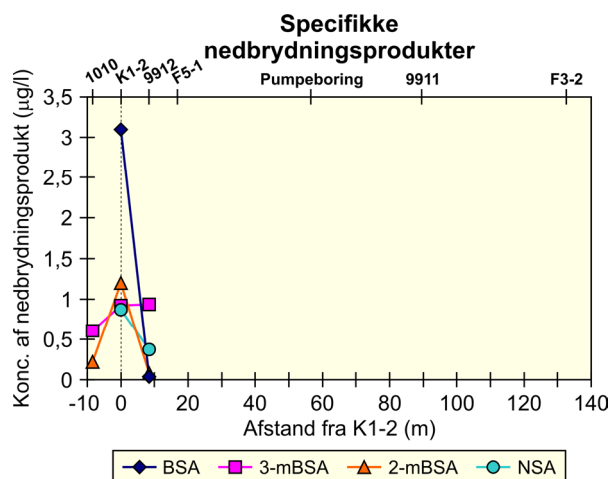
Boring (DGU 155.)	Nedbrydningsprodukt (Moderstof)						
	BSA (Toluen)	$\alpha$ -mBSA (Ethylbenzen)	2-mBSA (o-Xylen)	3-BSA (m-Xylen)	4-BSA (p-Xylen)	NSA (2-methylnaphthalen)	NIA (2-methylnaphthalen)
K1-2 (1298)	3,1	<0,2	0,92	1,2	<0,05	0,87	<0,1
K1-1 (1298)	13	<0,3	4,2	10	<0,05	<0,05	<0,05
K7-2 (1320)	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
K7-1 (1320)	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
K9-1 (1322)	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
F2-2 (1305)	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
F3-2 (1317)	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
F5-1 (1319)	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
1010 (816)	<0,05	<0,2	0,61	0,22	<0,05	<0,05	<0,05
1021 (821)	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
9911 (1062)	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
9912 (1064)	0,036	<0,1	0,94	0,077	<0,05	0,37	<0,04
9912A (1065)	<0,02	<0,04	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,04
Pumpeb. (1056)	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Der er i kildeområdet konstateret specifikke anaerobe nedbrydningsprodukter af toluen, o- og m-xylen samt 2-methylnaphthalen. Dette er dokumentation for, at der foregår anaerob nedbrydning af stofferne i kildeområdet. Koncentrationerne af nedbrydningsprodukterne er meget lave sammenholdt med moderprodukterne, men det er ikke uventet, idet nedbrydningsprodukterne er transiente og nedbrydes videre.

De højeste koncentrationer træffes i K1 centralt i kildeområdet, hvor koncentrationerne af moderstofferne er betydelig. Maksimalkoncentrationer ses dog i det nedre filter frem for det øvre mere forurenede filter. Dette kan have flere

årsager, bl.a. større anaerob nedbrydning ved nedre filter på grund af in-  
hibering fra højere koncentrationer af inhiberende stoffer ved øvre filter, eller  
mere gunstige forhold for anaerobe nedbrydning ved nedre end øvre filter.

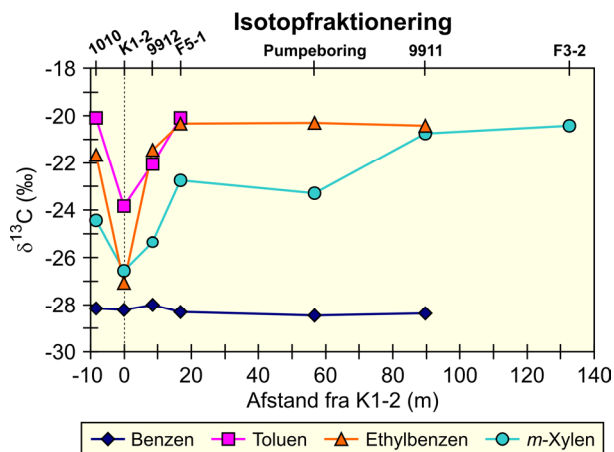
Ikke overraskende, overstiger koncentrationerne af nedbrydningsprodukterne  
ikke detektionsgrænsen i forureningsfanen, hvor koncentrationerne af moder-  
produkterne er lave, idet hovedparten af stofmængden for disse stoffer er om-  
sat i kildeområdet.



Figur 5.26: Specifikke anaerobe nedbrydningsprodukter, fra /4/. DGU nr. for boringerne fremgår af tabel 5.8.

## 5.5 Isotopfraktionering

Resultaterne af analyserne for isotopfraktionering af BTEX'er er givet i tabel  
5.9 og illustreret for boringsrækken fra kilden ud gennem fanen i figur 5.27.



Figur 5.27: Isotopfraktionering for BTEX'er fra kildeområdet ud gennem fanen, fra /4/. DGU nr. for boringerne fremgår af tabel 5.9.

Ved nedbrydning af BTEX og andre organiske stoffer vil, som nævnt ofte ske  
en berigelse i den naturlige isotop  $^{13}\text{C}$ , idet  $^{12}\text{C}$ - $^{12}\text{C}$  bindinger er lettere at ned-  
bryde end  $^{12}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  bindinger.  $\delta^{13}\text{C}$  er et udtryk for andelen af  $^{13}\text{C}$ . En stigning i  
 $\delta^{13}\text{C}$  (dvs. en mindre negativ værdi) er udtryk for  $^{13}\text{C}$  beri-  
gelse af stoffet og dermed for nedbrydning af stoffet. Berigelsen kan ske ved nedbrydning under



aerob såvel som anaerob nedbrydning, men er ikke nødvendigvis af samme størrelse.

Tabel 5.9: Resultater for isotopfraktionering for BTEX'er ( $\delta^{13}\text{C}$ ), fra /4/.

Boring (DGU 155.)	Isotopfraktionering			
	Benzen	Toluen	Ethylbenzen	<i>m</i> -Xylen
K1-2 (1298)	-28,2	-23,8	-27,1	-26,5
K2 (1299)	n.d.	n.d.	n.d.	-26,8
K7-1 (1320)	n.d.	n.d.	n.d.	-26,9
K8-2 (1321)	-28,3	-24,0	-23,0	-23,9
F2-2 (1305)	-28,2	-23,1	-21,2	-25,0
F3-2 (1317)	n.d.	n.d.	n.d.	-20,4
F4-3(1318)	n.d.	n.d.	n.d.	-26,5
F5-1 (1319)	-28,3	-20,1	-20,3	-22,7
1010 (816)	-28,1	-20,1	-21,7	-24,4
9810A (1014A)	-27,9	-18,7	n.d.	-26,1
9911 (1062)	-28,4	n.d.	-20,4	-20,7
9912 (1064)	-28,0	-22,0	-21,5	-25,4
Pumpeb. (1056)	-28,5	n.d.	-20,3	-23,3

n.d.: koncentrationsniveauet af  $^{13}\text{C}$  utilstrækkeligt for bestemmelse af isotopfraktioneringen.

9810A: Petroleumsforurening, isotopsammensætning i frisk produkt kan meget vel være anderledes end i tjære.

For benzen ses et meget ensartet niveau af  $\delta^{13}\text{C}$  i de analyserede prøver, og der ikke tegn på nogen berigelse ude i fanen sammenholdt med i kildeområdet (nærmest modsat). Der findes ikke tilstrækkelig viden om  $\delta^{13}\text{C}$  i frisk tjære til at vurdere niveauet i forhold hertil, sammenholdt med litteratur-værdier for  $\delta^{13}\text{C}$  i frisk benzin /5/ er det målte niveau forholdsvis lavt. Det observerede fald i andelen af benzen af totale indhold af tjærestoffer i grundvandet mellem pumpeboringen, boring 9911 og F3, som tidligere er antaget at indikere nedbrydning af benzen, kan således ikke bekræftes af isotopfraktioneringsdataene. I F3 er koncentrationen af benzen imidlertid for lav til at bestemme  $\delta^{13}\text{C}$ , hvorfor det ikke er muligt på basis af isotopfraktioneringen at vurdere, om der sker nedbrydning af benzen længst ude i fanen.

Det bør her også bemærkes at forureningen ved 9810A er petroleum (ikke tjære), og således ikke kan forventes at have samme  $\delta^{13}\text{C}$  før nedbrydning.

I allerbedste fald ses en forskel i  $\delta^{13}\text{C}$  i kildeområdet på +0,5‰ med standardafvigelse i samme størrelsesorden. Det skal sammenholdes med den forventede berigelse ved nedbrydning af benzen.

Berigelsesfaktoren forventes, som nævnt, for benzen at være af størrelsesordenen -1,5‰ til -3,6‰ /5/, hvilket ved 99% omsætning af benzen svarer til en ændring i  $\delta^{13}\text{C}$  på +7‰ til +17‰. En ændring i  $\delta^{13}\text{C}$  på +0,5‰ svarer ved omregning af ovenstående til 13-28% nedbrydning af benzen med en tilsva-

rende standardafvigelse. Det kan ikke siges at være dokumentation for nedbrydning af benzen i kildeområdet.

Den laveste målte værdi for ethylbenzen og xylen ligger indenfor intervallet for stofferne i frisk benzin, mens den laveste værdi for toluen er højere end intervallet for stoffet i frisk benzin. Det indikerer, at der også centralt i kildeområdet sker nedbrydning af toluen. Hvilket er i overensstemmelse med indhold af nedbrydningsproduktet af toluen centralt i kildeområdet.

For toluen, *m*-xylen (formodentlig reelt *m*- + *p*-xylen, da disse to xylener ikke kan adskilles ved gaschromatografi) og ethylbenzen observeres en betydelig stigning i  $\delta^{13}\text{C}$  i kildeområdet og starten af fanen i forhold til K1-2, hvor der blev truffet tjærefase. Det er i god overensstemmelse med at der er konstateret specifikke nedbrydningsprodukter af toluen og *m*-xylen i kildeområdet.

Berigelsesfaktorerne forventes under anaerobe forhold at ligge i følgende intervaller for toluen -0,8 til -2,2, ethylbenzen -2,2 til -3,7 og for *m*-xylen omkring -1,8 /5/.

Stigningen for ethylbenzen på ca. +7‰ kan være udtryk for nær komplet (85-96%) nedbrydning i kildeområdet og starten af fanen. Den manglende detektion af det for ethylbenzen specifikke anaerobe nedbrydningsprodukt kan skyldes, at nedbrydningsproduktet nedbrydes hurtigere end moderstoffet.

For toluen er  $\delta^{13}\text{C}$  i K1-2, som nævnt, forholdsvis høj, hvilket kan være indikation på, at der allerede centralt i kildeområdet sker betydelig nedbrydning af toluen, hvilket er i overensstemmelse med, at koncentrationen af det specifikke nedbrydningsprodukt fra toluen er særligt højt i K1.  $\delta^{13}\text{C}$  for toluen stiger til samme niveau som  $\delta^{13}\text{C}$  for ethylbenzen i kilden og starten af fanen. Koncentrationsniveauet for toluen aftager til under detektionsniveau for bestemmelse af isotopfraktionering i starten af fanen. Samlet set indikerer det komplet omsætning af toluen indenfor kildeområdet og starten af fanen.

$\delta^{13}\text{C}$  for *m*-xylen (eller *m*- og *p*-xylen) stiger ligeledes betydeligt i kildeområdet og starten af fanen men ikke ligeså meget eller til tilsvarende niveau, som de 2 andre stoffer. Til gengæld stiger  $\delta^{13}\text{C}$  for *m*-xylen (eller *m*- og *p*-xylen) igen i den yderste del af fanen og ender på niveau med de to andre stoffer. Stigningen i kildeområdet og starten af fanen er på ca. +4‰ og den samlede stigning i kilde-område og fane er på ca. +6-7‰. Det kan være udtryk for omkring 90% nedbrydning i kildeområde og starten af fanen og omtrent komplet nedbrydning (omkring 98%) ud gennem fanen.

Koncentrationsfald på 4 størrelsesordener for toluen og ca. 2 størrelsesordener for ethylbenzen og xylen mod 1-2 størrelsesordener for benzen i kilde-området bekræfter betydningen af nedbrydning i kildeområdet (og starten af fanen) for toluen specielt samt ethylbenzen og xylener.

Den yderligere nedbrydning af xylen længst ude i fanen kan sammen med de lavere fraktioner af thiophen og benzen måske være indicier for bedre nedbrydningsmuligheder længst ude i fanen end i den kraftigst forurenede del af fanen.

Det relativt høje  $\delta^{13}\text{C}$  for xylen i F4-3 bekræfter at påvirkningen her næppe stammer fra forureningsfanen fra RTA men fra en anden (mere nærliggende) forureningskilde.

## 5.6 Samlet vurdering af naturlig nedbrydning ud fra feltundersøgelser

Undersøgelserne har bekræftet, at der i kildeområdet er trængt tjære som NAPL ned under vandspejlet. Denne tjærefase medfører en kraftig lokal påvirkning af grundvandet med opløste tjære-stoffer. Hvilket resulterer i udbredelse af en smal fane med høje koncentrationer af tjærestoffer i grundvandsmagasinet.

Ved sammenligning med sammensætningen af frisk tjære, observeres sammensætningen af tjærestoffer i jordprøve fra K1, hvor der er konstateret tjærefase, at have relativt lave indhold af phenoler og NSO-forbindelser. Dette kan skyldes, at der allerede er sket en væsentlig udvaskning af de lettest opløselige stoffer. Sammensætningen af tjærestoffer i de øvrige jordprøver fra kildeområdet svarer generelt til sammensætning i frisk tjære men repræsenterer snarere en sammenblanding af forvitret (delvist nedbrudt) tjære og stoffer opløst fra tjære og diffunderet ind i morænelermatrix.

Vandprøver fra borerer filtersat i grundvand i direkte kontakt med de kraftigst forurenede jordprøver i kildeområdet har højere eller sammenlignelige koncentrationer med de på grundlag af sammensætningen i jordprøverne estimerede effektive opløseligheder for stofferne. Dette bekræfter, at der optræder tjærefase under/ved vandspejlet. Samtidig er den på basis af sammensætningen af tjærestoffer i jordprøverne estimerede sammensætning i vandfasen i god overensstemmelse med den i grundvandsprøverne observerede.

Phenoler, BTEXN'er og NSO'er udgør som ventet de dominerende stofgrupper i grundvandet ved RTA. Længst ude i fanen bliver phenoler og NSO-forbindelser dominerende.

Centralt i kildeområdet optræder samtlige stoffer fra disse stofgrupper i betydelige koncentrationer og i andele som afspejler sammensætningen i tjærefasen. Men allerede indenfor kildeområdet sker der betydelige ændringer i sammensætningen. Således øges andelen af benzen blandt BTEXN'erne, 2,4-, 2,5- og 2,6-xylenol blandt phenolerne og thiophen, benzothiophen og methylbenzofuraner blandt NSO'erne, mens andelen af andre stoffer i de respektive grupper aftager. I starten af fanen forstærkes udviklingen, og 2,6-xylenol bliver helt dominerende blandt phenolerne. Derefter er der meget lille ændring i fanen indtil omkring 90 m nedstrøms, hvor andelen af thiophen og benzen i forhold til indholdet af total tjærestoffer i grundvandet aftager, og 2,6-xylenol, benzothiophen og methylbenzofuraner bliver de helt dominerende stoffer.

Der ses stigende andel af 2,6-xylenol og aftagende andel af benzothiophen og methylbenzofuraner yderst i fanen 130-150 m nedstrøms kildeområdet, og kun 2,6-xylenol optræder i boring F7 etableret ved den igangværende undersøgelse. 2,6-xylenol er mere mobil end de 2 NSO-forbindelser, hvorfor en aftagende andel af NSO'erne ikke nødvendigvis er indikation på nedbrydning af NSO'erne.

Ændringerne i stofsammensætningen er i fin overensstemmelse med, at de under anaerobe forhold tungest nedbrydelige (eller persistente) stoffer stiger i andel, når de andre stoffer nedbrydes.

Resultaterne indikerer betydelig nedbrydning af en stor del af tjærestofferne allerede i selve kildeområdet og starten af fanen. Denne nedbrydning i kilde-

området kan have medvirket til øget opløsning af de lettest nedbrydelige stoffer fra tjærefasen.

Dette bekræftes af forekomsten af specifikke nedbrydningsprodukter af TEX og m-N i kildeområdet, også centralt heri. Ligeledes ses betydelig isotopfraktionering for TEX i kildeområdet og starten af fanen. Hvorimod der ikke ses væsentlig isotopfraktionering af benzen.

Længst ude i fanen ses yderligere isotopfraktionering af xylen sideløbende med aftagende andel af thiophen og benzen. I F3 var det kun koncentrationen af m-xylen, der var tilstrækkelig høj til bestemmelse af isotopfraktionering.

Sammenfattende tyder resultaterne af feltundersøgelserne på at problemstofferne 2,6-xylenol, benzothiophen og methylbenzofuraner er persistente (eller meget tungt nedbrydelige) i det stærkt jernreducerende område i grundvandsmagasinet og ned strøms herfor (ud til nær F3). Der er indikationer på at problemstofferne thiophen og benzen nedbrydes længst ude i fanen, dvs. nedstrøms det stærkt jernreducerende område. Men det er ikke bekræftet af isotopfraktionering for benzen, idet koncentrationen af benzen i F3 er for lav til bestemmelse af isotopfraktioneringen.

De igangværende undersøgelser indikerer, at der alleryderst i fanen muligvis sker nedbrydning af NSO-forbindelserne, idet disse ikke længere optræder i borerne etableret yderst i fanen i den igangværende undersøgelse. De er dog mindre mobile end det i F7 resterende problemstof 2,6-xylenol.

Koncentrationerne af problemstofferne i kildeområdet vil med tiden aftage efterhånden, som de er udvasket fra tjærefasen. Det vil på sigt føre til faldende koncentrationer i fanen. Udviklingen ses allerede idet koncentrationsniveauet af 2,6-xylenol i F3 i fanen er højere end i kildeområdet og koncentrationsniveauerne af benzothiophen og methylbenzofuraner er sammenlignelige med dem i kildeområdet på trods af formodet fortynding i fanen. De få monitoringsdata fra B9912 bekræfter for enkelte stoffer også denne udvikling. Jævnlig monitoring i kildeområdet og fanen over en længere periode kan sandsynligvis i sammenhæng med modelleringsresultater for fortynding og strømningsskævhed bidrage til vurdering af, hvor hurtigt koncentrationsniveauet kan forventes at aftage. Monitoringsdata må forventes at vise betydelig variation som følge af bl.a. vandspejlsfluktuationer.

## 6 Nedbrydningsforsøg

Der er udført nedbrydningsforsøg for problemstofferne benzen, 2,6-xylenol, thiophen, benzothiophen og methylbenzofuraner (i spikede forsøg 2-methylbenzofuran) under naturlige og stimulerede forhold /5/. Forsøgene er udført med henblik på vurdering af potentialet for naturlig og stimuleret naturlig nedbrydning af problemstofferne i grundvandsmagasinet samt for bestemmelse af nedbrydningsrater.

### 6.1 Prøvetagning af akvifermateriale og grundvand

I forbindelse med undersøgelserne ved RTA er udtaget sedimentkerner fra borerer udført i forureningsfanen nedstrøms RTA. Det er tilstræbt at udtage kerner dels i fanen umiddelbart nedstrøms lokaliteten, hvor koncentrationen af tjærestoffer er høj, samt længere ude i fanen, hvor koncentrationen af tjærestoffer er moderat, og stofferne er domineret af problemstofferne. Da det ikke viste sig muligt at udtage gode intaktprøver fra sandmagasinet længere ude i fanen er i stedet anvendt kerner fra en boring placeret i periferien (siden) af fanen nærmere lokaliteten. Tilsvarende er udtaget grundvand fra en kraftigt påvirket boring placeret umiddelbart nedstrøms lokaliteten (9912, DGU nr. 155.1064) og en boring placeret i siden af fanen (K7, DGU nr. 155.1320).

Ved prøveudtagningen er det, som nævnt, tilstræbt at udtage prøver, der er moderat til kraftigt påvirkede af forureningen. Fordelen ved dette er, at det i forhold til nedbrydningsforsøgene ikke er nødvendigt efterfølgende at tilsætte nogle af problemstofferne for at opnå tilstrækkeligt høje koncentrationer. En anden fordel er, at mikroorganismer i sediment, der tidligere har været påvirket af en given forurening, har haft mulighed for at adaptere sig til de aktuelle forhold og forureningskomponenter, hvilket øger potentialet for en i forhold til forureningsfanen realistisk udvikling i flaskeforsøgene.

Der er udvist stor omhyggelighed ved udtagning af grundvands- og sedimentprøver for at sikre, at grundvandsmagasinet redoxforhold er bibeholdt i de udtagne prøver, samt at sedimentprøverne er forstyrret minimalt ved udtagningen. Sedimentet er udtaget som intakte kerner i A-rør (stålrør,  $\Phi$  7 cm, med catcher) under borearbejdet, enderne flushet med nitrogen og lukket med alufolie, plasthætte og tape. Grundvand til nedbrydningsforsøgene er udtaget i gastætte stålbeholdere, der inden prøvetagningen er flushet med nitrogen. Der er anvendt en speciel prøvetagningsprocedure, der sikrer, at der er anaerobe forhold under hele prøvetagningen. Der er udtaget grundvandsprøver fra 2 forskellige borerer (K7 og 9912, DGU nr. 155.1320 hhv. 155.1064). De 2 borerer til grundvandsprøvetagning er valgt ud fra kemiske analyser af grundvand fra en lang række borerer.

I forbindelse med borearbejdet er der i alt udtaget 14 intaktkerner fra forskellige dybder fra 4 forskellige borerer (K7, F3, F4 og F5, DGU nr. 155.1320, 155.1317, 155.1318 hhv. 155.1319). De udtagne sedimentprøver er opbevaret på køl under en  $N_2$ -atmosfære indtil opstart af forsøg. Sedimentkerner fra borerer F3 og F4 bestod overvejende af lerede materialer, som ikke er repræsentative for magasinet, F4 viste sig endvidere at ligge udenfor fanen.

Ud fra kemiske analyser af grundvandsprøver fra forskellige dybder i de enkelte borer og ud fra en vurdering af sedimentprøvernes geologi, er intaktkerner fra boring K7 (19-22 m.u.t., DGU nr. 155.1320) og boring F5 (22,5-23,5 m.u.t., DGU nr. 155.1319) udvalgt. Boring F5 er placeret centralt i fanen umiddelbart nedstrøms kildeområdet og ses som sediment, der har været udsat for høj koncentration i lang tid, mens boring K7, som er placeret i periferien af fanen, ses som sediment, der har været udsat for moderat koncentration i lang tid. Sedimentet fra F5 er endvidere mere reduceret, naturligt eller som følge af den lange påvirkning med kraftig forurening, end sedimentet fra K7.

## 6.2 Design, opsætning og gennemførelse af nedbrydningsforsøg

### 6.2.1 Design

Hver serie af nedbrydningsforsøg har bestået af 5 forsøg, med triplikater af nedbrydningsforsøgene samt to sterile kontrolprøver. De 2 sterile kontrolprøver er identiske med prøverne til nedbrydningsforsøgene, men er yderligere tilsat 2 g natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) per liter grundvand for at hindre mikrobiologisk aktivitet og dermed biologisk nedbrydning.

Der er i alt gennemført 4 serier af forsøg, henholdsvis 2 serier med sediment og grundvand fra boring K7 (DGU nr. 155.1320) og 2 serier med sediment fra boring F5 (DGU nr. 155.1319) og grundvand fra boring 9912 (DGU nr. 155.1064). De enkelte serier er beskrevet nærmere nedenfor.

#### *6.2.1.1 Nedbrydningsforsøg med sediment og grundvand fra boring K7*

Der er gennemført 2 forsøgsserier med sediment og grundvand fra boring K7 (serie 1 og 2). Stofkoncentrationerne i grundvandet fra boring K7 viste sig at være meget lave, så vandet er spiket til højere, men stadig realistiske koncentrationer. Den ene forsøgsserie (forsøgsserie 1) er spiket til koncentrationer svarende til:

- 500 µg benzen per liter
- 10 µg thiophen per liter
- 50 µg benzothiophen per liter
- 50 µg methylbenzofuran per liter
- 50 µg 2,6-dimethylphenol per liter

Den anden forsøgsserie med sediment og grundvand fra boring K7 er udført som stimulerede nedbrydningsforsøg med en fortynding af NSO-forbindelserne i forhold til benzenindholdet. Baggrunden for disse nedbrydningsforsøg, hvor indholdet af NSO-forbindelser fortyndes i forhold til indholdet af de øvrige udpegede problemstoffer, var at undersøge effekten af fortynding. Det er forventeligt, at en sådan fortynding vil stimulere nedbrydningen af benzen, da NSO-forbindelser er kendte for at hæmme benzen-nedbrydningen. En fortynding af indholdet af NSO-forbindelser i forhold til indholdet af benzen kan derfor betyde en øget nedbrydning af benzen.

Fortyndingen af NSO-forbindelserne i forhold til benzen er foregået ved kun at spike grundvandet fra K7 med benzen og 2,6 dimethylphenol til koncentrationer svarende til:

- 500 µg benzen per liter
- 50 µg 2,6-dimethylphenol per liter

Stamopløsningen, der er spiket med, er fremstillet i vand for at hindre, at der ved spikningen er tilsat forholdsvis store mængder opløsningsmiddel som f.eks. methanol, der i givet fald vil blive nedbrudt før de øvrige komponenter og dermed sinke nedbrydningen af disse. Stamopløsningen er fremstillet i udkogt N<sub>2</sub>-gennemboblet vand, hvilket minimerer iltindholdet i vandet. Det antages, at den meget begrænsede mængde ilt, der er tilsat testflaskerne i forbindelse med spikningen, er ubetydelig og ikke ændrer på de generelle redoxforhold i testflaskerne.

For at sikre at stamopløsningen indeholder de forventede koncentrationer af stofferne, hvilket er vigtigt ved efterfølgende opstilling af en massebalance, er en koncentreret og en fortyndet prøve af stamopløsningen analyseret inden forsøgsopstart. Kun stamopløsningen indeholdende alle 5 udpegede problemstoffer er analyseret. Indholdet i stamopløsningen lå indenfor 10% afvigelse fra beregnede koncentrationer. De målte koncentrationer var: benzen 672 g/l, thiophen 14 g/l, 2,6-dimethylphenol 78 g/l, 2-methylbenzofuran 80 g/l og benzothiophen 79 g/l.

#### *6.2.1.2 Nedbrydningsforsøg med sediment fra boring F5 og grundvand fra boring 9912*

Der er gennemført 2 forsøgsserier med sediment fra boring F5 og grundvand fra boring 9912 (serie 3 og 4). Oprindeligt skulle der have været anvendt både sediment og grundvand fra boring F5, men den indledende analysering af grundvandet viste lavere stofkoncentrationerne i vandet ved F5 end forventet. Det blev derfor besluttet i stedet at anvende vand fra den nærliggende boring 9912.

Den ene forsøgsserie (serie 3) er sat op med sediment fra boring F5 og grundvand fra boring 9912 uden spikning eller anden behandling af hverken sediment eller grundvand. Den anden forsøgsserie er lavet som stimulerede forsøg med tilsætning af nitrat, hvilket er kendt for at kunne øge nedbrydningspotentialet. Der er tilsat svarende til 50 mg NO<sub>3</sub> per l. grundvand, hvilket vurderes at være et realistisk niveau af nitrat (svarende til grænseværdien i grundvand). Yderligere bør dette niveau af nitrat sikre nitrat i overskud gennem hele forsøgsperioden. I løbet af forsøgsperioden er der løbende udtaget prøver til nitratanalyse for at sikre fortsat overskud af nitrat. Ud over nitrattilsætningen er de 2 forsøgsserier med sediment fra boring F5 og grundvand fra boring 9912 identiske.

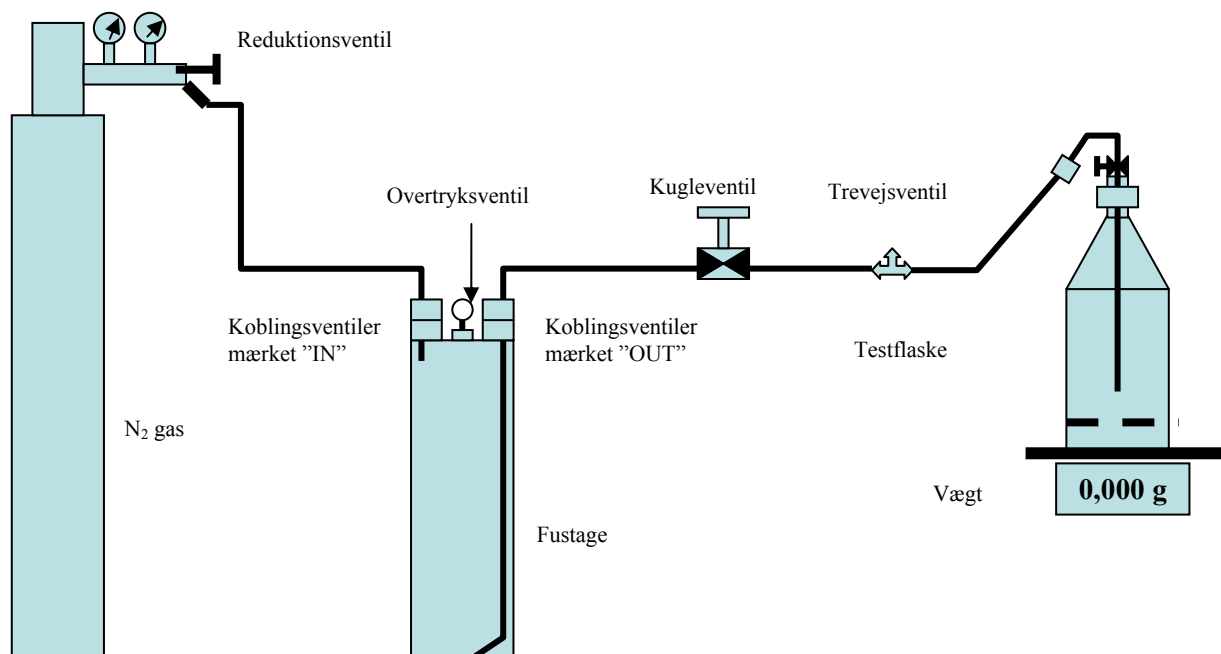
#### *6.2.1.3 Opsætning af nedbrydningsforsøg*

Nedbrydningsforsøgene er udført i 2 l specialfremstillede glasflasker. Til hver flaske er tilsat 200 g sediment og 1,8 l grundvand. Prøvehåndteringen i forbindelse med opsætningen af nedbrydningsforsøgene er foregået ved 15 °C og i størst muligt omfang i en anaerob boks. Ved al prøvehåndtering er der udvist stor omhyggelighed for at sikre uændrede redoxforhold i både sediment og grundvand.

Samtlige testflasker er omhyggeligt flushet ("skyllet") med N<sub>2</sub> inden påfyldning af grundvand. Grundvandet er tilsat direkte fra de stålbeholdere, som grundvandet er udtaget og efterfølgende opbevaret i. Der er tilsat 1,8 liter grundvand til hver testflaske. Grundvandstilsætningen er udført i et lukket system uden adgang til ilt.

Den anvendte opstilling ved tilsætning af anaerobt grundvand til testflaskerne er vist på figur 6.1.

Efter tilsætning af grundvand er testflaskerne lukket omhyggeligt og overført til en anaerobe boks, hvor tilsætning af sediment og eventuelle kemikalier er foregået. Den anaerobe boks er anvendt for at hindre iltning af sedimentet.



Figur 6.1 Anvendt opstilling ved tilsætning af anaerobt grundvand til testflaskerne, fra /5/.

Efter tilsætning af sediment er der tilsat kemikalier til de testflasker, som enten skulle spikes eller anvendes som sterile kontrolprøver. Herefter er samtlige testflasker lukket med den specielt designede prop med slib og prøvetagningsrør. På figur 6.2 er vist et eksempel på de anvendte testflasker. Inden testflaskerne er taget ud af den anaerobe boks, er der tilført et lille overtryk  $N_2$  (0,3 bar) til hver flaske for at forhindre indtrængning af ilt.

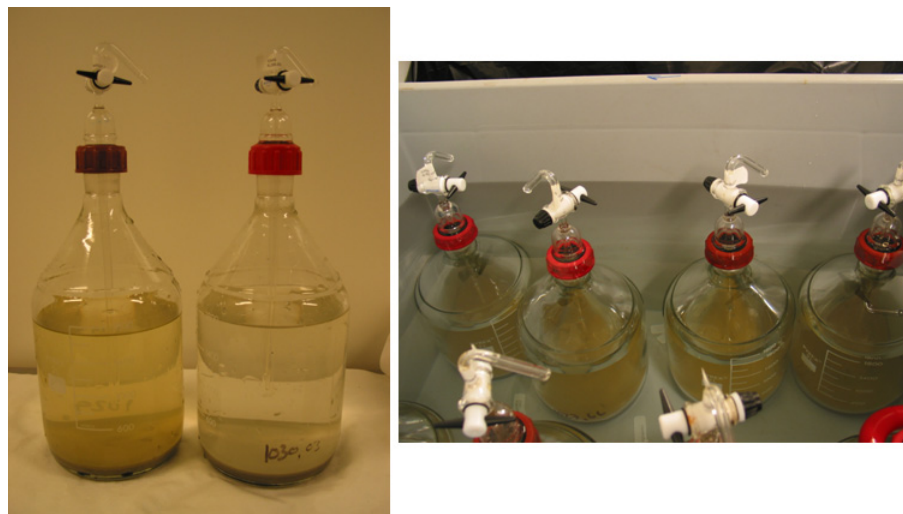
Fra hver intaktkerne er de yderste 2 cm sediment i begge ender af kerne-røret (A-røret) kasseret for at sikre, at eventuel indtrængning af ilt i forbindelse med prøveudtagning og -opbevaring ikke har påvirket det anvendte sediment. Det resterende sediment er herefter homogeniseret, hvorefter der er overført 200 g repræsentativ sedimentprøve til hver testflaske.

I hele forsøgsperioden har testflaskerne været placeret i et vandbad med sulfitholdigt vand for at hindre inddiffusion af ilt. Vanddybden i vandbadet er tilpasset, så slibåbningen mellem glasprop og flaske gennem hele forsøgsperioden har været dækket af vand. Det sulfitholdige vand kom ikke i kontakt med fittings, haner og slanger for at undgå forurening af disse, som kan påvirke resultaterne. Der er løbende tilsat ekstra natriumsulfit til vandbadet for at sikre fortsatte iltfrie forhold. Yderligere har testflaskerne stået mørkt for at hindre eventuel abiotisk omsætning ved fotolyse. I forbindelse med prøveudtagningen er det ved løbende måling af iltindhold sikret, at der er bibeholdt anaerobe forhold i prøveflaskerne. Forsøgene er udført ved 10 °C svarende til typisk grundvandstemperatur. På figur 6.3 er vist eksempler på testflasker under nedbrydningsforsøgene.





Figur 6.2 Eksempel på de testflasker der blev anvendt til de anaerobe nedbrydningsforsøg, fra /5/.



Figur 6.3: Eksempel på testflasker med sediment og grundvand. T.h. er vist testflasker nedsænket i sulfitholdigt vandbad, fra /5/.

### 6.2.2 Gennemførelse af nedbrydningsforsøg

Nedbrydningsforsøgene er forløbet over 9 måneder, hvor der løbende er udtaget prøver af grundvandet. Der er i alt udtaget 9 prøver fra hver testflaske i løbet af forsøgsperioden. Prøverne er udtaget "passivt" betinget af det overtryk, som er påført efter sidste prøvetagning. Såfremt der ikke er overtryk på flasken, vil en prøve ikke blive presset ud, hvilket fungerer som check af over-

trykket. Evt. utætheder er endvidere checket ved at observere, om der trænger væske ud ved samlingerne.

Der er i løbet af forsøgsperioden konstateret utætheder eller hanerne er gået i stykker på nogle af flaskerne. I disse tilfælde er hanerne udskiftet med en tæt glasprop. Prøvetagningen er efterfølgende for at undgå kontakt med ilt sket i en anaerob boks. Enkelte glasflasker er endvidere revnet i løbet af forsøgsperioden, hvorfor de er blevet udskiftet ligeledes i anaerob boks. Tabel 7.1 indeholder en oversigt over, hvilke forsøgs flasker, der er udskiftet eller har fået udskiftet prop.

De udtagne prøver er analyseret løbende, således at det er muligt at følge udviklingen i nedbrydningen af de udvalgte forureningskomponenter og evt. ændre på prøveudtagningstidspunkter og forsøgsperiode, hvis dette på baggrund af de opnåede resultater er skønnet hensigtsmæssigt. Dette har bl.a. ført til, at forsøgsperioden er blevet forlænget fra de først forudsatte 6 måneder til i alt 9 måneder.

Der er udtaget 100 ml prøve til analyse for de udpegede organiske stoffer (benzen, thiophen, benzothiophen, 2,6-xylenol, 2-methylbenzofuran og methylbenzofuraner) og 2 gange 10 ml prøve til bestemmelse af henholdsvis jern (II) og nitrat, bromid, klorid og sulfat. Indholdet af disse parametre har givet et indtryk af redoxforholdene i testflaskerne, og den løbende analysering af nitratindholdet har dokumenteret at de nitrat-stimulerede forsøg hele tiden har indeholdt nitrat i overskud.

I forbindelse med hver prøvetagning er der endvidere udtaget 10 ml prøve til bestemmelse af iltindhold, pH og ledningsevne. Iltmålingen, der er foretaget umiddelbart efter prøveudtagningen, er anvendt til at vurdere, om der fortsat har været anaerobe forhold i testflaskerne.

Iltmålingen er ved de anvendte metoder foretaget på en udtaget delprøve ved hjælp af en ampul, der nedsænkes i et prøveglas med åben overflade. Ampullen knækkes med det samme under vandoverfladen, og der er overløb for ligeledes at begrænse en evt. diffusion af ilt ned i prøven. For prøver, der p.g.a. udskiftning af proppen er håndteret i anaerob boks, er iltmålingen ligeledes foretaget i anaerob boks. Det kan dog ikke afvises, at der kan være sket en begrænset påvirkning med ilt under målingen på prøver fra de andre forsøgsrækker, hvilket kan give falsk positive iltindhold.

I løbet af testperioden er testflaskerne vendt 2-3 gange om ugen for at øge kontakten mellem jord- og væskefase. Inden hver prøvetagning sedimenterede sedimentet dog i mindst 24 timer for at undgå jordsuspension i analyserne. I forbindelse med prøvetagning og generel prøvehåndtering har der været stor opmærksom på, at der blandt de udpegede problemstoffer er flere flygtige stoffer (benzen og thiophen). Prøverne er derfor behandlet med stor omhu. Blandt andet er beluftning af prøverne i størst muligt omfang undgået. Efter hver prøvetagningsrunde er samtlige testflasker påført et fornyet  $N_2$ -overtryk til sikring af fortsatte anaerobe forhold. Overtrykket påføres efter prøvetagningen for at undgå ophvirvling af sediment inden prøvetagningen og for at sikre overtryk i flasken frem til næste prøvetagning.

### 6.3 Forsøgsoversigt

Forsøgene har omfattet 4 serier:

- o Serie 1: Materiale og grundvand fra K7, spiket med problemstofferne.
- o Serie 2: Materiale og grundvand fra K7, spiket med benzen og 2,6-xylenol. NSO'er udeladt for at fjerne evt. inhiberende effekt af disse på nedbrydningen af specielt benzen.
- o Serie 3: Materiale fra F5 og grundvand fra 9912.
- o Serie 4: Materiale fra F5 og grundvand fra 9912, stimuleret ved tilsætning af nitrat.

I Tabel 6.1 er vist en oversigt over omfang og indhold af de gennemførte nedbrydningsforsøg.

Tabel 6.1 Oversigt over gennemførte nedbrydningsforsøg, fra /5/.

Forsøgsserie	Forsøgsserie 1	Forsøgsserie 2	Forsøgsserie 3	Forsøgsserie 4
Testmateriale	Sediment fra K7 Grundvand fra K7 spiket med alle 5 udvalgte organiske stoffer	Sediment fra K7 Grundvand fra K7 spiket med benzen 2,6-dimethylphenol	Sediment fra F5 Grundvand fra 9912	Sediment fra F5 Grundvand fra 9912 tilsat NaNO <sub>3</sub> svarende til 50 mg NO <sub>3</sub> /l.
Testflasker	3 nedbrydn. forsøg 2 sterile kontrolforsøg <sup>1</sup>	3 nedbrydn. forsøg 2 sterile kontrolforsøg <sup>1</sup>	3 nedbrydn. forsøg 2 sterile kontrolforsøg <sup>1</sup>	3 nedbrydn. forsøg 2 sterile kontrolforsøg <sup>1</sup>
Antal prøveudtagn. per forsøg <sup>2</sup>	9·3 + 2·5 = 37	9·3 + 2·5 = 37	9·3 + 2·5 = 37	9·3 + 2·5 = 37
Hanepropper udskiftet	Forsøg 1-1, dag 8 Forsøg 1-2, dag 63	Forsøg 2-1, dag 35 Forsøg 2-3, dag 35	Forsøg 3-1, dag 35	Forsøg 4-2, dag 35 Forsøg 4-3, dag 8 Forsøg 4-4, dag 35
Glasflasker udskiftet	-	Forsøg 2-4, dag 8 og dag 63	-	Forsøg 4-1, dag 8

1: Ved det sterile kontrolforsøg tilsættes 2 g natriumazid (NaN<sub>3</sub>) per l grundvand. 2: Ved hver prøvetagningsrunde (9 i alt) udtages en vandprøve fra de 3 testflasker i hver forsøgsserie med nedbrydningsforsøg. For de 2 testflasker i hver forsøgsserie med sterile kontrolprøver udtages kun vandprøver ved hver anden prøvetagningsrunde (i alt 5 vandprøver per testflaske).

For hver forsøgsserie er der udtaget 9 prøver i løbet af forsøgsperioden. For de sterile kontrolforsøg er der dog kun udtaget 5 prøver (hver 2. prøvetagningsrunde). Der er således i alt udtaget 148 prøver til kemisk analyse.

### 6.4 Resultater

Materiale og grundvand fra K7 repræsenterer den ene side af fanen med middel koncentrationer af tjærestoffer. Koncentrationen af opløst jern i batchene er forholdsvis lav og sulfat er højt. I batchene er forholdene svagt jernreducerende.

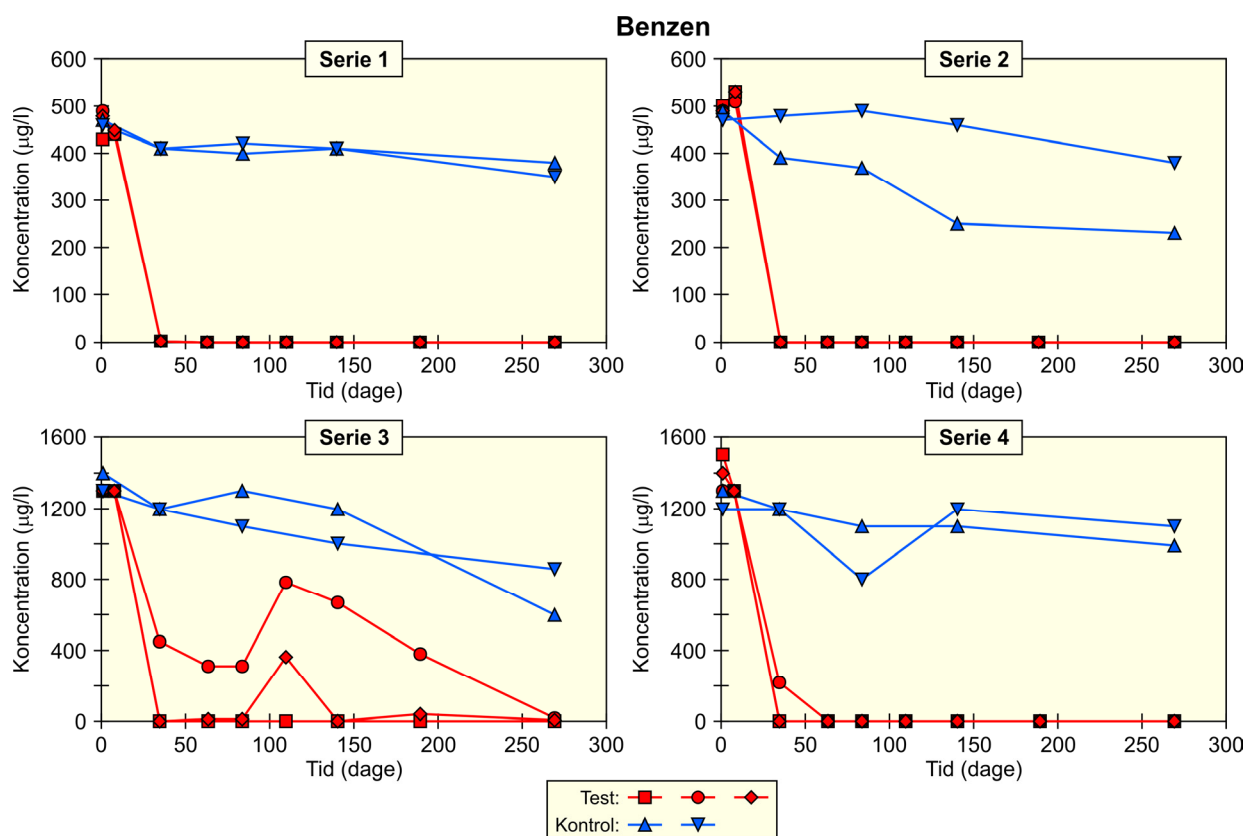
Materiale fra F5 og grundvand fra 9912 repræsenterer forholdene centralt i fanen med høje koncentrationer af tjærestoffer. Koncentrationen af opløst jern

i batchene er forholdsvis høj, og der er et mindre indhold af sulfat i batchene. I batchene er forholdene stærkt jernreducerende (måske grænsende til sulfat-reducerende).

Serie 3 forsøgene antages således at repræsentere nedbrydningen i fanen, mens serie 1 forsøgene antages at repræsentere nedbrydningen i periferien af fanen. Serie 4 antages at repræsenterer forholdene i de nitratreducerende dele af magasinet.

Resultaterne for problemstofferne i de 4 forsøgsserier er illustreret i figur 6.4-6.9. I det følgende er givet en kort oversigt (indledende vurdering) over nedbrydning observeret for problemstofferne i forsøgene.

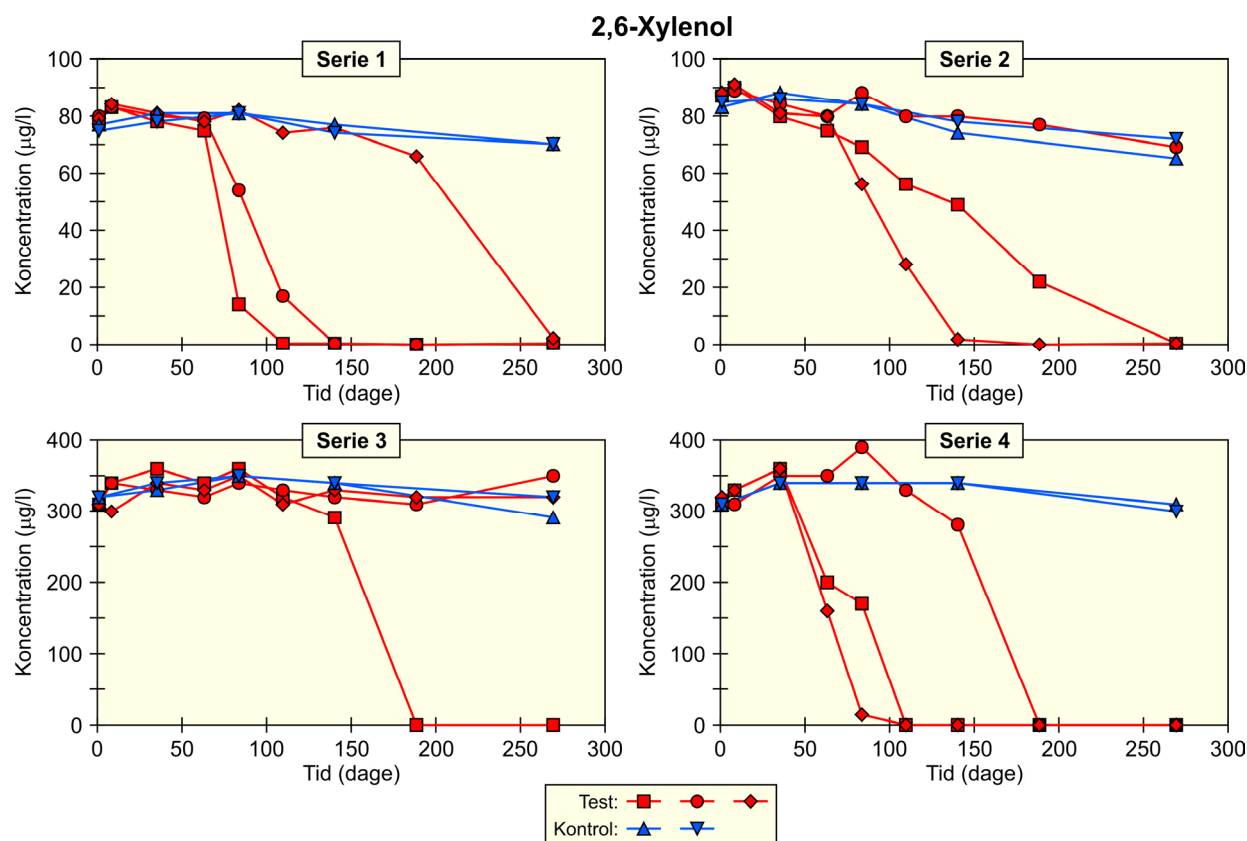
**Benzen** nedbrydes efter en kort lag-fase hurtigt og komplet i serie 1 og 2. Der er ingen tegn på inhibering fra NSO'er. I 2 af 3 batch i hver af serierne 3 og 4 nedbrydes benzen ligeledes hurtigt og komplet. I det sidste batch i serie 3 går benzennedbrydningen i stå på lavere niveau og i det sidste batch i serie 4 går nedbrydningen langsommere, figur 6.4.



Figur 6.4: Nedbrydning af benzen under svagt jernreducerende forhold (forsøgsserie 1 og 2), under stærkt jernreducerende forhold (forsøgsserie 3) og nitratreducerende forhold (stimuleret, forsøgsserie 4), fra /5/.

For **2,6-xylenol** observeres længere lag-faser og langsommere nedbrydning, men bortset fra et enkelt batch ses komplet nedbrydning i serie 1 og 2. I det sidste batch fra serie 2 ses ingen nedbrydning. Der er ikke tegn på inhibering fra NSO'er. I serie 3 sker ingen væsentlig nedbrydning af xylenol indenfor forsøgstiden i 2 af 3 batch. I det tredje batch nedbrydes 2,6-xylenol pludseligt komplet mellem dag 150 og 190. I serie 4, nitratstimuleret, ses nedbrydning i alle 3 batch. Lagfase ser umiddelbart kortere ud og nedbrydning er tilsyneladende hurtigere end i de andre serier. Der er måske indikationer på, at 2,6-

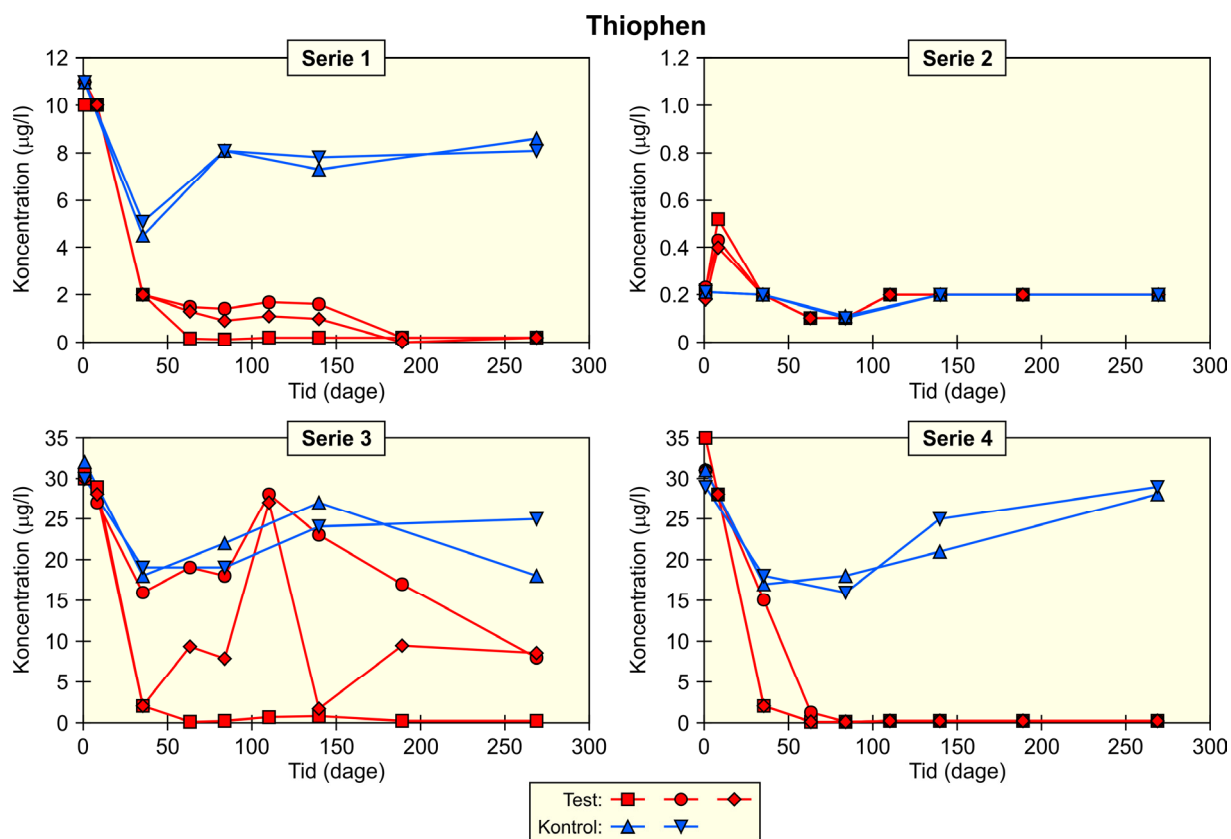
xylenol nedbrydningen under nitratreducerende forhold først sker, når NSO-koncentrationerne er aftaget, figur 6.5.



Figur 6.5: Nedbrydning af 2,6-xylenol under svagt jernreducerende forhold (forsøgsserie 1 og 2), under stærkt jernreducerende forhold (forsøgsserie 3) og nitratreducerende forhold (stimuleret, forsøgsserie 4), fra /5/.

NSO-forbindelserne thiophen, benzothiophen og methylbenzofuraner nedbrydes helt i 2 batch og delvist i den sidste batch i serie 1 og 3., figur 6.6-6.8.

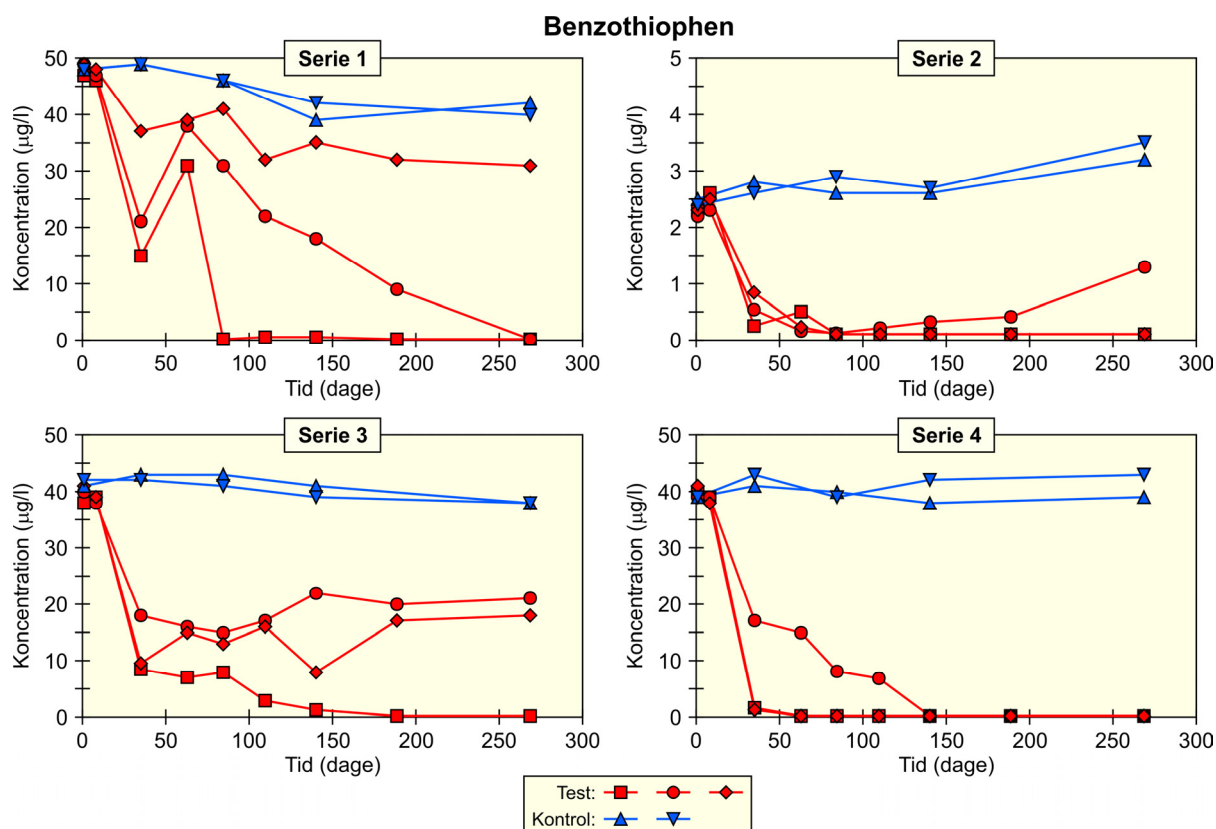
Den første del af nedbrydningen er i nogle batch tilsyneladende sammenfaldende med benzennedbrydningen, hvilket kunne være tegn på co-metabolsk nedbrydning. Der er stor spredning/variation på thiophendata, figur 6.6, men måske er nedbrydningen heraf lidt hurtigere eller mere komplet end for de andre NSO'er. Efter benzen er væk sker der fortsat nedbrydning af NSO'erne i 2 af de 3 batch i serie 1 og 1 af de 3 batch i serie 3. For NSO-forbindelserne ser det (efter benzen er væk) ud til, at nedbrydningen er hurtigere i serie 1 end i serie 3. I forsøgsserie 4, nitratstimuleret, sker der en relativ hurtig komplet nedbrydning af thiophen i alle 3 batch og af benzothiophen og methylbenzofuraner i 2 af 3 batch. I det sidste sker nedbrydningen langsommere. Benzothiophen og methylbenzofuran data er illustreret i figur 6.7 hhv. 6.8.



Figur 6.6: Nedbrydning af thiophen under svagt jernreducerende forhold (forsøgsserie 1 og 2), under stærkt jernreducerende forhold (forsøgsserie 3) og nitratreducerende forhold (stimuleret, forsøgsserie 4), fra /5/.

Nedbrydningen i forsøgene var overraskende hurtig, og for benzen og NSO-forbindelserne domineret af et meget overraskende markant fald i koncentrationer mellem prøvetagningerne dag 8 og dag 35. For den centrale del af fanen er denne nedbrydning i strid med feltobservationerne.

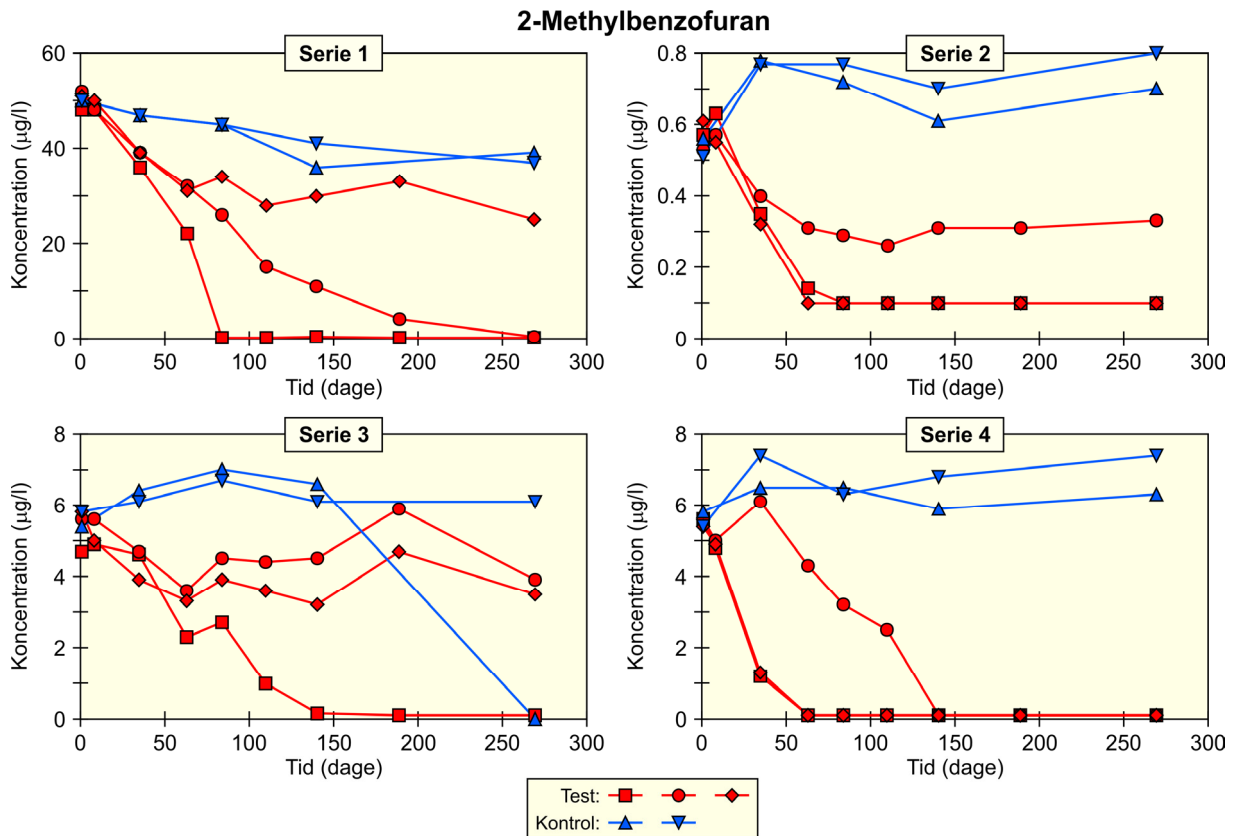
I afsnit 6.2 beskrives nogle forhold, som kan have ledt til forøget nedbrydning i forsøgene. Der har for nogle batch været observeret utæthed af haner, hanner er gået itu eller flasker er revnet (tabel 6.1 i afsnit 6.3). I forbindelse med sådanne hændelser kan stoffer med høj luft/vand fordelingskonstant være sivet/diffunderet ud før eller under udskiftning af hane/flaske, og ilt kan være diffunderet ind før udskiftning/i forbindelse med hændelsen. Ilt vil primært have resulteret i oxidation af opløst jern, men det kan næppe helt udelukkes, at det kan have bidraget til nedbrydning i forbindelse med hændelsen (før eller lige efter en udskiftning).



Figur 6.7: Nedbrydning af benzothiophen under svagt jernreducerende forhold (forsøgsserie 1 og 2), under stærkt jernreducerende forhold (forsøgsserie 3) og nitratreducerende forhold (stimuleret, forsøgsserie 4), fra /5/.

Fordampningstab af specielt benzen og thiophen i forbindelse med ovennævnte hændelser, analytisk variation på især NSO-forbindelser, eventuel oxidation af opløst jern til let tilgængelig form af jern(III) ved inddiffusion af ilt eller iltning i forbindelse med udtagelse af prøvemateriale eller oxidation med nitrat, evt. frigivelse af lettilgængeligt jern ved opslemning af materiale i grundvand, m.m. har formodentligt ledt til overestimering af nedbrydningen for nogle batch.

Efter en gennemgang af nedbrydningskurver for stofferne for de enkelte forsøgsserier med fokus på ovenstående og viden om forhold på lokaliteten er foretaget en nærmere vurdering af nedbrydningen af problemstofferne.



Figur 6.8: Nedbrydning af 2-methylbenzofuran under svagt jernreducerende forhold (forsøgsserie 1 og 2), under stærkt jernreducerende forhold (forsøgsserie 3) og nitratreducerende forhold (stimuleret, forsøgsserie 4), fra /5/.

## Benzen

For serie 1 og 2 observeres i alle batch hurtig nedbrydning af benzen, figur 6.4. Nedbrydningen er af ovennævnte grunde formodentlig overestimeret, men da der i alle batch ses komplet nedbrydning i den første periode vurderes det troværdigt, at benzen nedbrydes hurtigt under forhold svarende til periferien og den længst nedstrøms ende af fanen.

For serie 3 er der 1 af 3 batch, hvor benzen ikke nedbrydes helt i den første periode. Analytisk variation i den efterfølgende periode (herunder variation i eller tab fra kontroller) giver et usikkert billede af, om der reelt er tale om anaerob nedbrydning af benzen under stærkt jernreducerende forhold, svarende til forhold centralt i fanen. Isotopfraktionering viste ikke indikationer på nedbrydning af benzen centralt i den del af fanen, hvor koncentrationerne er høje. Samlet set vurderes der ikke at ske nedbrydning af benzen i denne del af fanen.

For serie 4 er set hurtig komplet nedbrydning af benzen. For serie 4 er vurderingen af nedbrydningsrater for benzen (se afsnit 6.5) som følge af ovennævnte hændelser meget usikker. Det vurderes dog sandsynligt, at benzen kan nedbrydes forholdsvis hurtigt under nitratreducerende forhold.



## 2,6-xylenol

For serie 1 og 2 ses nedbrydning i 5 af 6 batch, figur 6.8. Der er en del spredning på raterne (se afsnit 6.5), men for de hvor ovennævnte hændelser kunne være af betydning sker nedbrydningen ikke i umiddelbar forlængelse af hændelsen og er ikke specielt hurtigere. Det vurderes derfor dokumenteret, at der sker nedbrydning af 2,6-xylenol under svagt jernreducerende forhold svarende til forholdene i periferien og den længst nedstrøms ende af fanen med rater af en størrelsesorden som givet i tabel 6.3 i afsnit 6.5.

For serie 3 ses kun nedbrydning i et enkelt af 3 batch. Feltdata indikerer ikke nogen nedbrydning i den centrale del af fanen. Det vurderes på denne baggrund ikke sandsynligt, at der sker nedbrydning af 2,6-xylenol i den kraftigt forurenede del af fanen under stærkt jernreducerende forhold.

For serie 4 ses hurtigere nedbrydning af 2,6-xylenol. Nedbrydning fortsætter eller starter efter effekt af omtalte hændelser. Det vurderes dokumenteret, at 2,6-xylenol nedbrydes med rater af en størrelsesorden som givet i tabel 6.3 (i afsnit 6.5) under nitratreducerende forhold.

## NSO-forbindelser

Thiophen er der meget stor analytisk variation på, figur 6.9. Tilsvarende benzen er der også betydelig risiko for fordampningstab. Overordnet vurderes nedbrydningsforholdene at svare rimeligt med benzens.

Benzothiophen og metylbenzofuraner opfører sig meget ens både i felten og i nedbrydningsforsøgene. For serie 1 ses meget hurtig nedbrydning i et batch og langsommere nedbrydning i de 2 andre batch, i det ene opnås ikke komplet nedbrydning indenfor forsøgsperioden. Den hurtigste nedbrydning vurderes at være urealistisk. De øvrige batch vurderes at dokumentere nedbrydning under svagt jernreducerende forhold.

For serie 3 ses i 2 af 3 batch alene et indledende fald i koncentrationer sammenfaldende med det dramatiske fald i benzenkoncentration. Derefter ses ingen tegn på nedbrydning af benzothiophen og metylbenzofuraner. Feltdata indikerer ikke nogen nedbrydning i den centrale del af fanen. Det vurderes på denne baggrund ikke sandsynligt, at der sker nedbrydning af benzothiophen og metylbenzofuraner i den kraftigt forurenede del af fanen under stærkt jernreducerende forhold.

For serie 4 ses i alle batch ret hurtig nedbrydning af NSO-forbindelserne. I et af batchene vurderes de ovennævnte hændelser ikke at have haft væsentlig betydning. Det vurderes sandsynliggjort, at benzothiophen og metylbenzofuraner nedbrydes med rater af en størrelsesorden som givet i tabel 6.3 (i afsnit 6.5) under nitratreducerende forhold.

## Samlet

Resultaterne af de anaerobe nedbrydningsforsøg indikerer, at der udenfor den centrale del af forureningsfanen, hvor forholdene er mest reducerede, er et godt potentiale for nedbrydning af problemstofferne, samt at det er muligt at stimulere nedbrydningen ved at tilføre nitrat. NSO-forbindelserne har tilsyneladende ingen væsentlig inhiberende effekt for nedbrydningen af benzen og 2,6-xylenol i grundvandsmagasinet.

## 6.5 Vurdering af nedbrydningsrater

Ud fra nedbrydningskurverne kan dels vurderes en evt. lagfase, før nedbrydning går i gang, dels kan nedbrydningskonstanten beregnes baseret på en forudsætning om, at nedbrydningen i princippet følger en eksponentiel funktion. Herudover kan det ud fra de 2 forsøg, hvor der er tilsat azid, fastslås, hvor stor en del af fjernelsen, der f.eks. skyldes fordampning.

De initielt beregnede nedbrydningsrater fra forsøgene var overraskende høje, og for benzen og NSO-forbindelserne domineret af et meget overraskende markant fald i koncentrationer mellem prøvetagningerne dag 8 og dag 35. For forsøgsserie 3, som repræsenterer den centrale del af fanen fra kildeområdet til mellem boring 9911 (DGU nr. 155.1062) og F3 (DGU nr. 155.1317), var angivet følgende rater ( $\text{dag}^{-1}$ ) for problemstofferne: benzen 0,065; 2,6-Xylenol 0,014; thiophen 0,028; benzothiophen 0,01; 2-methylbenzofuran 0,011. For den centrale del af fanen var denne nedbrydning i strid med feltobservationerne, og de høje rater måtte forventes at resultere i alt for lille forureningsudbredelse for stofferne sammenholdt med den reelle udbredelse, hvilket også fremgik af de første tre modelscenarier, som blev udført med de først udledte nedbrydningsrater.

I afsnit 6.2 beskrives nogle forhold, som kan have ledt til forøget nedbrydning i forsøgene. Der har for nogle batch været observeret utæthed af haner, haner er gået itu eller flasker er revnet (tabel 6.1 i afsnit 6.3). I forbindelse med sådanne hændelser kan stoffer med høj luft/vand fordelingskonstant være si-vet/diffunderet ud før eller under udskiftning af hane/flaske, og ilt kan være diffunderet ind før udskiftning/i forbindelse med hændelsen. Ilt vil primært have resulteret i oxidation af opløst jern, men det kan næppe helt udelukkes, at det kan have bidraget til nedbrydning i forbindelse med hændelsen (før eller lige efter en udskiftning). Det kan heller ikke udelukkes, at lidt af sedimentet (nær enderne af kernerne) har været påvirket med ilt i forbindelse med udtagelsen af kerner.

Efter en gennemgang af nedbrydningskurver for stofferne for de enkelte forsøgsserier med fokus på ovenstående og viden om forhold på lokaliteten er følgende vurderet: Fordampningstab af specielt benzen og thiophen i forbindelse med ovennævnte hændelser, analytisk variation på især NSO-forbindelser, eventuel oxidation af opløst jern til let tilgængelig form af jern(III) ved inddiffusion af ilt eller iltning i forbindelse med udtagelse af prøvemateriale eller oxidation med nitrat, evt. frigivelse af lettilgængeligt jern ved opslemning af materiale i grundvand, m.m. har ledt til overestimering af nedbrydningsrater for nogle batch.

I tabel 6.2 er givet et revideret sæt nedbrydningsrater (samme størrelsesorden som de initielt bestemte rater for serie 3) og i tabel 6.3 er givet to supplerende sæt nedbrydningsrater, et hvor der er taget højde for fordampningstab eller andre abiotiske tab baseret på kontrolforsøgene, og et hvor nogle flasker ikke er medtaget, (hvor der var stor forskel på rater for individuelle flasker i en serie).

Tabel 6.2. Nedbrydningskonstanter for de 4 forsøgsserier samt lagfase og abiotisk tab, fra /5/.

	Forsøgsserie 1	Forsøgsserie 2	Forsøgsserie 3	Forsøgsserie 4
<b>Benzen:</b>				
Lag fase, dage	8	8	8	8
Nedbrydningskonstant, dag <sup>-1</sup>	0,141 (0,001)	0,289 (0,0005)	0,065 (0,067)	0,272 (0,079)
Abiotisk tab, % (dage)	12 (35)	10 (35)	6 (63) 40 (270)	7 (35)
<b>2,6 – dimethylphenol:</b>				
Lag fase, dage	87 (36)	26,3 (25,9)	110 - >270	60 (35)
Nedbrydningskonstant, dag <sup>-1</sup>	0,076 (0,035)	0,022 (0,016)	0,094 (0,044)	0,088 (0,0009)
Abiotisk tab, %	0	14 (190) 18 (270)	0	0
<b>Benzothiophen:</b>				
Lag fase, dage	8	8	8	8
Nedbrydningskonstant, dag <sup>-1</sup>	0,034 (0,034)	0,030 (0,017)	0,01 (0,009)	0,084 (0,36)
Abiotisk tab, %	3 (84) 3,3 (270)	0	0	0
<b>Thiophen:</b>				
Lag fase, dage	8	8	8	8
Nedbrydningskonstant, dag <sup>-1</sup>	0,040 (0,031)	0,019 (0,004)	0,038 (0,046)	0,092 (0,018)
Abiotisk tab, %	26 (84) 27 (270)	0	30 (270)	0 **
<b>2 - methylbenzofuraner:</b>				
Lag fase, dage	8	8	8	8
Nedbrydningskonstant, dag <sup>-1</sup>	0,034 (0,034)	0,022 (0,009)	0,009 (0,011)	0,061 (0,016)
Abiotisk tab, %	10 (84) 24 (270)	0 *	0	0 *
<b>Methylbenzofuraner:</b>				
Lag fase, dage	8	8	8	8
Nedbrydningskonstant, dag <sup>-1</sup>	0,030 (0,027)	0,023 (0,015)	0,009 (0,011)	0,069 (0,019)
Abiotisk tab, %	9 (84) 22 (270)	0 *	0	0 *

\*: der sker snarere en stigning i koncentrationen i de abiotiske forsøg, formentlig p.g.a. frigivelse af stof fra sedimentet, \*\*: der sker først et fald og dernæst en stigning i koncentrationen i de abiotiske forsøg.

De angivne nedbrydningskonstanter i tabel 6.2 er gennemsnit af triplikaterne, og spredningen er angivet i parentes efter gennemsnittet. Nedbrydningskonstanterne for det enkelte forsøg er beregnet ud fra startværdien (eller værdien efter lagfasen, hvis der er stor forskel i mellem de to),  $C_0$ , værdien hvor der første gang måles under detektionsgrænsen (indsat som detektionsgrænsen i

beregningen) eller værdien ved forsøgets ophør,  $C$ , og den tid,  $t$ , der forløber, fra lagfasen ophører, til værdien under detektionsgrænsen bliver målt. Der er altså ikke tale om værdier beregnet på basis af en tilpasset kurve. De abiotiske tab er angivet som gennemsnitligt tab af de to forsøg på det tidspunkt, hvor koncentrationen er faldet til under detektionsgrænsen (det givne antal dage er anført i parentes efter tabet).

Generelt ses det, at der er et vist abiotisk tab af benzen formentlig p.g.a. for-dampning samt et vist abiotisk tab af de øvrige stoffer i forsøgsserien med spi-king af alle komponenterne. I de uspikede prøver sker der kun tab af benzen.

Med hensyn til lag fase er den for stort set alle forsøg på ca. 8 dage, forment-ligt svarende til kulturernes tilvæning til forsøgsforholdene, idet der jo allere-de er tale om adapterede kulturer fra sedimentet. Undtagelsen er 2,6- dimethylphenol, hvor der går ganske lang tid, inden en nedbrydning går i gang, og hvor den slet ikke går i gang i nogle af triplikaterne i de enkelte for- søgsserier.

Generelt er nedbrydningshastighederne størst for de lette komponenter og for de spikede prøver. Spredningen triplikaterne i mellem er dog stor for stort set alle komponenter og forsøgsserier. Nedbrydningskonstanterne for de ikke spi- kede stoffer i forsøgsserie 2 vil muligvis ikke være retvisende, fordi udgangs- koncentrationerne er meget lave, og koncentrationerne derfor relativt hurtigt falder under detektionsgrænserne. Dette betyder, at den reelle reduktion ikke kan bestemmes. De beregnede konstanter i disse forsøg skal derfor tages med forbehold for de ikke spikede stoffer. Det ses, at nedbrydningshastigheden generelt øges ved tilsætning af nitrat (sammenligning af forsøgsserie 3 og 4).

I tabel 6.3 er nedbrydningskonstanterne beregnet under hensyntagen til først det abiotiske tab forstået på den måde, at dette tab er fratrukket startkoncen- trationen, inden nedbrydningskonstanten beregnes på tilsvarende måde som ovenfor beskrevet. Dernæst er mere konservative nedbrydningskonstanter be- regnet under hensyntagen til både abiotisk tab og de ovenfor beskrevne hæn- delser i serierne. Endelig er nedbrydningskonstanterne sammenlignet med værdier hentet fra det udførte litteraturstudie, se kapittel 4 /1/.

Det ses, at selv om der tages højde for abiotisk tab samt evt. hændelser under- vejs i forsøget, ligger nedbrydningskonstanter højt for de spikede prøver. Som tidligere nævnt er nedbrydningskonstanterne nok ikke retvisende for de ikke spikede stoffer (NSO-forbindelserne) i forsøgsserie 2, idet udgangskoncentra- tionerne er meget lave i forhold til metodens detektionsgrænse.

Det vurderes alt i alt, at resultaterne fra forsøgsserie 3 med inddragelse af abiotisk tab samt hensyntagen til forsøgsforløb, der kan have været forstyrret af hændelser undervejs, giver det bedste estimat på de faktiske nedbrydnings- konstanter i felten.

Som nævnt i afsnit 6.4 vurderes nedbrydningen og dermed nedbrydningsra- terne af problemstofferne under stærkt jernreducerende forhold at være over- estimeret i flaskeforsøgene (serie 3) som følge af oxidation af opløst jern til let tilgængelig form af jern(III) ved inddiffusion af ilt eller iltning i forbindelse med udtagelse af prøvemateriale eller oxidation med nitrat eller af frigivelse af lettilgængeligt jern ved opslemning af materiale i grundvand, m.m. De reelle nedbrydningsrater i denne zone vurderes at være negligeble.

Tabel 6.3. Nedbrydningskonstanter for de 4 forsøgsserier under hensyntagen til abiotisk tab, reviderede konstanter for forsøgsserie 1 og 4 samt litteraturværdier, fra /5/. Spredningen er angivet i parentes.

	Forsøgsserie 1	Forsøgsserie 2	Forsøgsserie 3	Forsøgsserie 4
<b>Benzen:</b>				
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> *	0,139 (0,001)	0,287 (0,0005)	0,063 (0,067)	0,27 (0,079)
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> **	0,14 (0,0005)	0,286	0,016 (0,002)	0,159
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> ***	0 – 0,13			
<b>2,6 – dimethylphenol:</b>				
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> *	0,069 (0,028)	0,019 (0,015)	0,031 (0,044)	0,088 (0,0009)
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> **	0,052 (0,014)	0,00007	0 (0)	0,089
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> ***	0,0004 – 0,0018			
<b>Benzothiophen:</b>				
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> *	0,034 (0,032)	0,03 (0,017)	0,01 (0,009)	0,084 (0,36)
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> **	0,016 (0,015)	0,0063	0,0035 (0,0006)	0,033
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> ***	0,139 ****			
<b>Thiophen:</b>				
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> *	0,033 (0,023)	0,019 (0,004)	0,038 (0,046)	0,091 (0,018)***
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> **	0,017 (0,003)	0,019	0,0053 (0,0004)	0,066
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> ***	-			
<b>2 - methylbenzofuraner:</b>				
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> *	0,028 (0,026)	0,022 (0,009)	0,009 (0,011)	0,061 (0,016)**
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> **	0,0098 (0,008)	0,011	0,0011 (0,0003)	0,038
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> ***	-			
<b>Methylbenzofuraner:</b>				
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> *	0,028 (0,026)	0,023 (0,015)**	0,009 (0,011)	0,069 (0,019)**
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> **	0,0098 (0,0082)	0,003	0,0015 (0,0002)	0,042
Nedbr. konstant, dag <sup>-1</sup> ***	-			

\*: under hensyntagen til abiotisk tab, \*\*: forsøgsserie 1: forsøg 2 & 3; forsøgsserie 2: forsøg 2; forsøgsserie 3: forsøg 2 & 3; forsøgsserie 4: forsøg 2, \*\*\*: nedbrydningskonstanter anført i (Broholm, 2005), \*\*\*\*: aerob nedbrydningsrate.

## 6.6 Vurdering af nedbrydning i zoner i grundvandsmagasinet

Nedenfor er den vurderede nedbrydning af problemstofferne i de 3 zoner repræsenteret ved forsøgsserie 3 (centrale del af fanen med stærkt jernreducerende forhold), 1 (jernreducerende forhold) og 4 (nitratreducerende forhold) sammenfattet.

### **Den centrale del af fanen, stærkt jernreducerende forhold:**

I denne del af fanen sker ingen eller kun ubetydelig nedbrydning af problemstofferne.

### **Jernreducerende forhold udenfor den centrale del af fanen:**

Nedbrydningen og nedbrydningsraten af benzen og thiophen er formodentlig overestimeret i flaskeforsøgene, men da der i alle batch ses komplet nedbrydning i den første periode vurderes det troværdigt, at benzen og thiophen nedbrydes hurtigt under jernreducerende forhold svarende til periferien og den længst nedstrøms ende af fanen.

Det vurderes dokumenteret i flaskeforsøgene, at der sker nedbrydning af 2,6-xylenol under jernreducerende forhold svarende til forholdene i periferien og den længst nedstrøms ende af fanen med rater af en størrelsesorden som gengivet for serie 1 i tabel 6.3.

Det vurderes dokumenteret, at benzothiophen og methylbenzofuraner nedbrydes under svagt jernreducerende forhold svarende til forholdene i periferien og den længst nedstrøms ende af fanen med rater af en størrelsesorden som gengivet for serie 1 i tabel 6.3.

### **Nitratreducerende forhold:**

Det vurderes troværdigt, at benzen og thiophen nedbrydes hurtigt under nitratreducerende forhold i grundvandsmagasinet.

2,6-xylenol, benzothiophen og methylbenzofuraner nedbrydes hurtigere under nitrat end under jernreducerende forhold. Rater af en størrelsesorden som gengivet i tabel 6.3 for nitratreducerende forhold (serie 4) vurderes troværdige.

### **Sammenfattende:**

Resultaterne af de anaerobe nedbrydningsforsøg indikerer, at der udenfor den centrale del af forureningsfanen, hvor forholdene er mest reducerede, er et godt potentiale for nedbrydning af problemstofferne, samt at det er muligt at stimulere nedbrydningen ved at tilføje nitrat. NSO-forbindelserne har tilsyneladende ingen væsentlig inhiberende effekt for nedbrydningen af benzen og 2,6-xylenol i grundvandsmagasinet.

En sammenfatning af vurderingerne om nedbrydning med hensyn til nedbrydningsrater for problemstofferne i de forskellige redoxzoner er givet i tabel 6.4. Fra tabel 6.3 i afsnit 6.5 er medtaget nedbrydningsrater, der er af en størrelsesorden, som det vurderes sandsynliggjort, at stofferne nedbrydes med.

Tabel 6.4: Sammenfatning af nedbrydningsrater ( $\text{Fe}^{++}$  (periferi, nedstrøms) og  $\text{NO}_3^-$  fra tabel 6.3 i afsnit 6.5), som vurderet jf. teksten ovenfor, fra /7/.

Stof	Nedbrydningsrater i redoxzoner		
	$\text{Fe}^{++}$ (centrale fane) k (dag <sup>-1</sup> )	$\text{Fe}^{++}$ (periferi, nedstrøms) k (dag <sup>-1</sup> )	$\text{NO}_3^-$ k (dag <sup>-1</sup> )
Benzen	0	0,14	0,19
2,6-Xylenol	0	0,05	0,09
Thiophen	0	0,02	0,07
Benzothiophen	0	0,02	0,03
Methylbenzofuraner	0	0,01	0,04





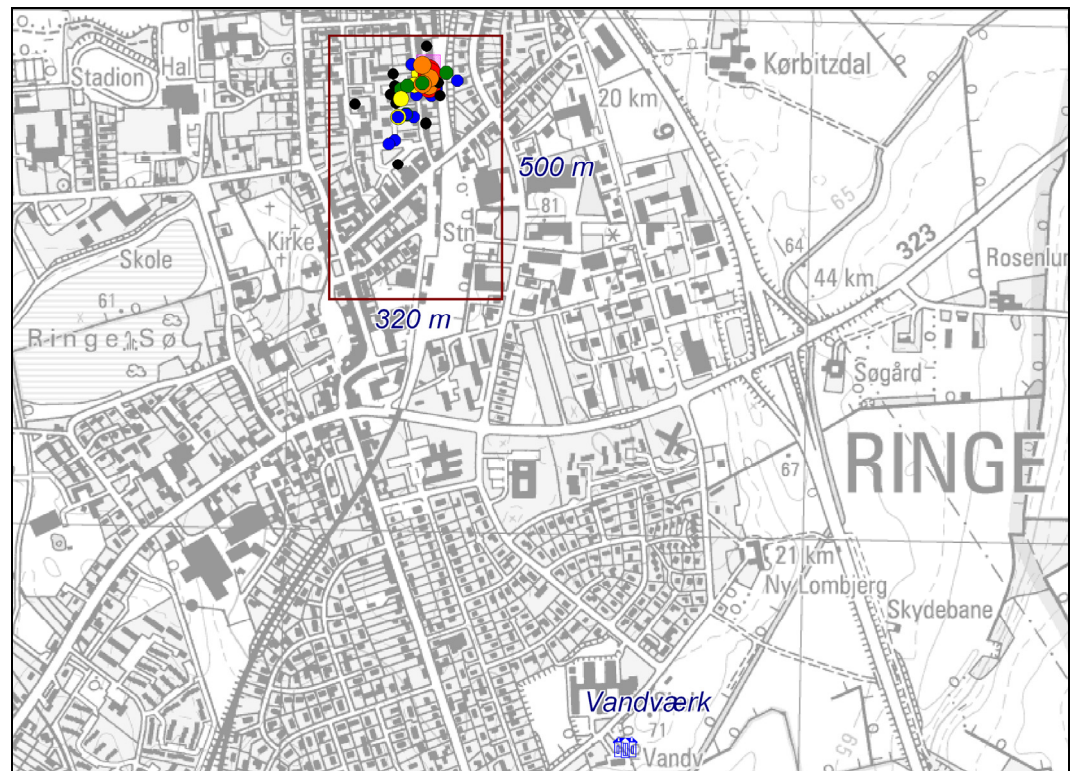
# 7 Stoftransportmodellering

Med henblik på at integrere de indsamlede data fra lokaliteten og udarbejde en modelbaseret risikovurdering af forureningsspredningen fra RTA-grunden i relation til de nedstrøms liggende vandforsyninger er der etableret en stoftransportmodel for grundvandsmagasinet /6/.

Der er udført simulering for 3 af problemstofferne (benzen, 2,6-xylenol og benzothiophen) observeret i fanen fra RTA. Problemstofferne repræsenterer de under anaerobe forhold sværest nedbrydelige stoffer fra hver sin gruppe af tjærestoffer.

## 7.1 Model opsætning

Modelområdet og det nedstrøms beliggende vandværk er vist i figur 7.1.



Figur 7.1: Detail model område omkring RTA-grunden sammen med tematiserede værdier for BTEX'er i boringer omkring RTA, fra /6/. (Røde og orange nuancer angiver høj BTEX koncentration, mens hhv. grøn, gul, blå og sorte nuancer angiver aftagende BTEX koncentrationer).

Med afsæt i den konceptuelle forståelsesmodel, kapitel 2 figur 2.5, og den detaljerede geologiske model, kapitel 2 figur 2.2, er den numeriske model opstillet i 56 modellag af 1 m med en diskretisering på 5x5 m celler og i alt 350.000 beregningsceller. Den tætte diskretisering retfærdiggøres af den detaljerede geologiske model og beskrivelserne af kemiske og hydrauliske forhold på lokaliteten /6/.

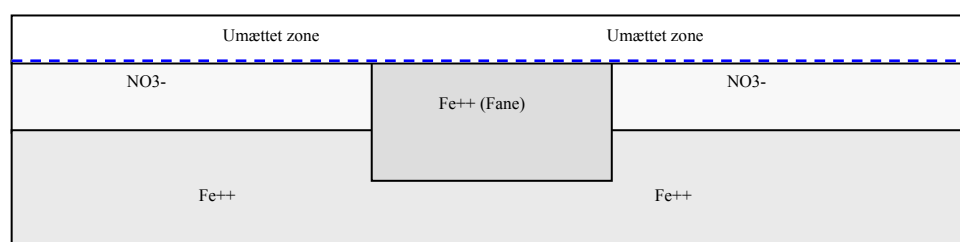
Tabel 7.1 sammenfatter på overordnet niveau opbygningen af og indhold i hhv. strømnings- og stoftransportmodellen.

Tabel 7.1: Opbygning af og indhold i strømnings- og stoftransportmodel /6/.

Strømningsmodel	
Modelkerne	Modflow
Geologi	56 model lag af 1 m i mægtighed, 5 forskellige geologiske enheder
Diskretisering	5x5 m celler i 300x500 m modelområde
Randbetingelser	Baseret på regional model, regionale potentialekort og lokale tolkninger
Kalibreringsgrundlag	Data og tolkninger vedr. prøvepumpninger, pejlinger, K/T-værdier
Stoftransportmodel	
Modelkerne	MT3D
Randbetingelser	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kilde: Fastholdt flux (mass load) i kildeområdet, <math>[f(C,t)]</math></li> <li>• Redoxgrænser: Redoxmiljø varierende i sted, konstant over tid</li> </ul>
Stofomsætning	First-order irreversible kinetic reaction – cell by cell
Stofretardation	Linear isotherm – cell by cell
Numerisk løser	Third order TVD scheme (Ultimate)
Dispersion	Dispersivitet = 0 m (den numeriske dispersion udgør et tilstrækkeligt bidrag)
Kalibreringsgrundlag	Observerede koncentrationer (generelle niveauer)
Usikkerhed	Håndteres gennem dialog og scenarier

## 7.2 Zonering af grundvandsmagasin og valg af scenarier

På basis af observerede redoxforhold i kildeområde, fane og magasinet i øvrigt, er foretaget en inddeling i 3 zoner med forskelligt nedbrydningspotentiale. En stærkt jernreducerende zone i kildeområdet og fanetraceet ud til mellem boring 9911 (DGU nr. 155.1062) og F3-2 (DGU nr. 155.1317) og udenfor denne zone øverst nitratreducerende og nederst svagt jernreducerende forhold. En principskitse er vist i figur 7.2.



Figur 7.2: Principskitse for udbredelsen af forskellige redoxzoner indlagt i modellen illustreret som et profil snit på tværs af forureningsfanen, fra /6/.

Feltobservationerne viste ingen nedbrydning af benzen baseret på isotopfraktionering og ingen indikationer på nedbrydning af 2,6-xylenol eller benzothiophen i den centrale del af fanen ud til mellem boring 9911 (DGU nr. 155.1062) og F3-2 (DGU nr. 155.1317) svarende til en i modellen indlagt zonegrænse omkring 120 m nedstrøms kildeområdet. Efter dette punkt obser-

veredes indikationer på nedbrydning af benzen og et andet problemstof thiophen.

Anbefalinger vedrørende valg af scenarier, herunder anvendelse af nedbrydningsrater, til stoftransportmodellering er udarbejdet med udgangspunkt i en vurdering af stoftransport og nedbrydning på basis af feltundersøgelser, herunder isotopfraktionering og specifikke nedbrydningsprodukter, kapitel 5, og vurdering af nedbrydning af udvalgte problemstoffer på basis af laboratorieforsøg med materialer fra lokaliteten, kapitel 6.

På baggrund af feltdataene alene blev følgende foreslået:

- Modellering for 2,6-xylenol, benzothiophen og benzen
- 2,6-xylenol og benzothiophen regnes persistente men med forskellig retardationsfaktor
- Methylbenzofuraner repræsenteres af benzothiophen
- Benzen nedbrydes i den yderste del af fanen i et men ikke i et andet scenarie
- Thiophen repræsenteres af benzen

Baseret på foreløbige kurver for nedbrydningen af stofferne (frem til ca. 6 mdr.) og en foreløbig tabel over nedbrydningsrater for problemstofferne (omtalt i afsnit 6.5) blev givet en indledende beskrivelse (først i afsnit 6.4) og anbefaling til scenarier.

Da nedbrydningsforsøgene viste, at der for alle stoffer kan ske nedbrydning under flere af de for magasinet relevante forhold, blev det anbefalet, at der for alle de 3 modelstoffer udføres et scenarium med nedbrydning i magasinet, med anvendelse af nedbrydningsrater fra den foreløbige tabel for de relevante forsøgsserier. Udført som scenarie 1-3.

Nedbrydningsraterne fra forsøgene var, som nævnt, overraskende høje, og for benzen og NSO-forbindelserne domineret af et meget overraskende markant fald i koncentrationer mellem prøvetagningerne dag 8 og dag 35. For den centrale del af fanen var denne nedbrydning i strid med feltobservationerne, og de høje rater måtte forventes at resultere i alt for lille forureningsudbredelse for stofferne sammenholdt med den reelle udbredelse. Det blev derfor anbefalet, at udføre en følsomhedsanalyse med reducerede nedbrydningsrater for et af stofferne. Dette blev gjort for 2,6-xylenol i scenarie 4-5.

For at få en fornemmelse af betydningen af højere rater udenfor det centrale trace med kraftig forurening (specielt i nitratreducerende zone) blev det desuden anbefalet at udføre en simulering, hvor raterne under stærkt jernreducerende forhold og svagt jernreducerende forhold var reduceret (meget hhv. mindre). Udført som scenarie 6.

Da rapporten for nedbrydningsforsøgene og modelkørsler for de ovennævnte scenarier forelå, blev disse sammenholdt med feltdata. De mest sandsynlige nedbrydningsrater for problemstofferne i de nævnte redoxzoner baseret på nedbrydningsforsøgene og feltdata blev udpeget, disse fremgår af tabel 6.4, og det blev anbefalet at udføre 3 supplerende modelscenarier. Et med de forventet mest troværdige nedbrydningsrater for hvert af stofferne 2,6-xylenol (sce-

narie 7) og benzothiophen (scenarie 8) og et worst-case scenarie for benzothiophen (scenarie 9, svarende til scenarie 5 for 2,6-xylenol).

En samlet oversigt over de udførte scenarier fremgår af tabel 7.2. Resultaterne for udvalgte scenarier fremgår af figurer i afsnit 7.3.

Tabel 7.2: Gennemførte modelscenarier, oversigt, fra /6/. De mest realistiske scenarier (MR) og worst case scenarier (WC) er markeret under type.

Type	Scenarium	Parameter	Reaktionskonstanter i redoxzoner					
			Fe <sup>++</sup> [fane]		Fe <sup>++</sup> [nedstrøms]		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
			K [d <sup>-1</sup> ], T½[d]		K [d <sup>-1</sup> ], T½[d]		K [d <sup>-1</sup> ], T½[d]	
	1 <sup>(A)</sup>	Benzen	0,065	11	0,313	2	0,223	3
	2a <sup>(A)</sup>	2,6-Xylenol	0,014	50	0,089	8	0,091	8
	2b <sup>(A)</sup>	2,6-Xylenol	0,014	50	0,089	8	0,091	8
	3 <sup>(A)</sup>	Benzothiophen	0,010	69	0,036	19	0,326	2
	4 <sup>(B)</sup>	2,6-Xylenol	0,0014	495	0,0089	78	0,0091	76
WC	5 <sup>(B)</sup>	2,6-Xylenol	0,00014	4.951	0,00089	770	0,00091	762
MR	6 <sup>(B)</sup>	2,6-Xylenol	0,0014	495	0,045	15	0,091	8
MR	7 <sup>(B)</sup>	2,6-Xylenol	0,0002	3.653	0,019	36	0,088	8
	8 <sup>(D)</sup>	Benzothiophen	0,0002	3.653	0,016	43	0,033	21
WC	9 <sup>(D)</sup>	Benzothiophen	0,0002	3.653	0,00034	2.039	0,00033	2.100
	10 <sup>(C)</sup>	2,6-Xylenol	0,014	50	0,089	8	0,091	8
	11 <sup>(C)</sup>	2,6-Xylenol	0,014	50	0,089	8	0,091	8

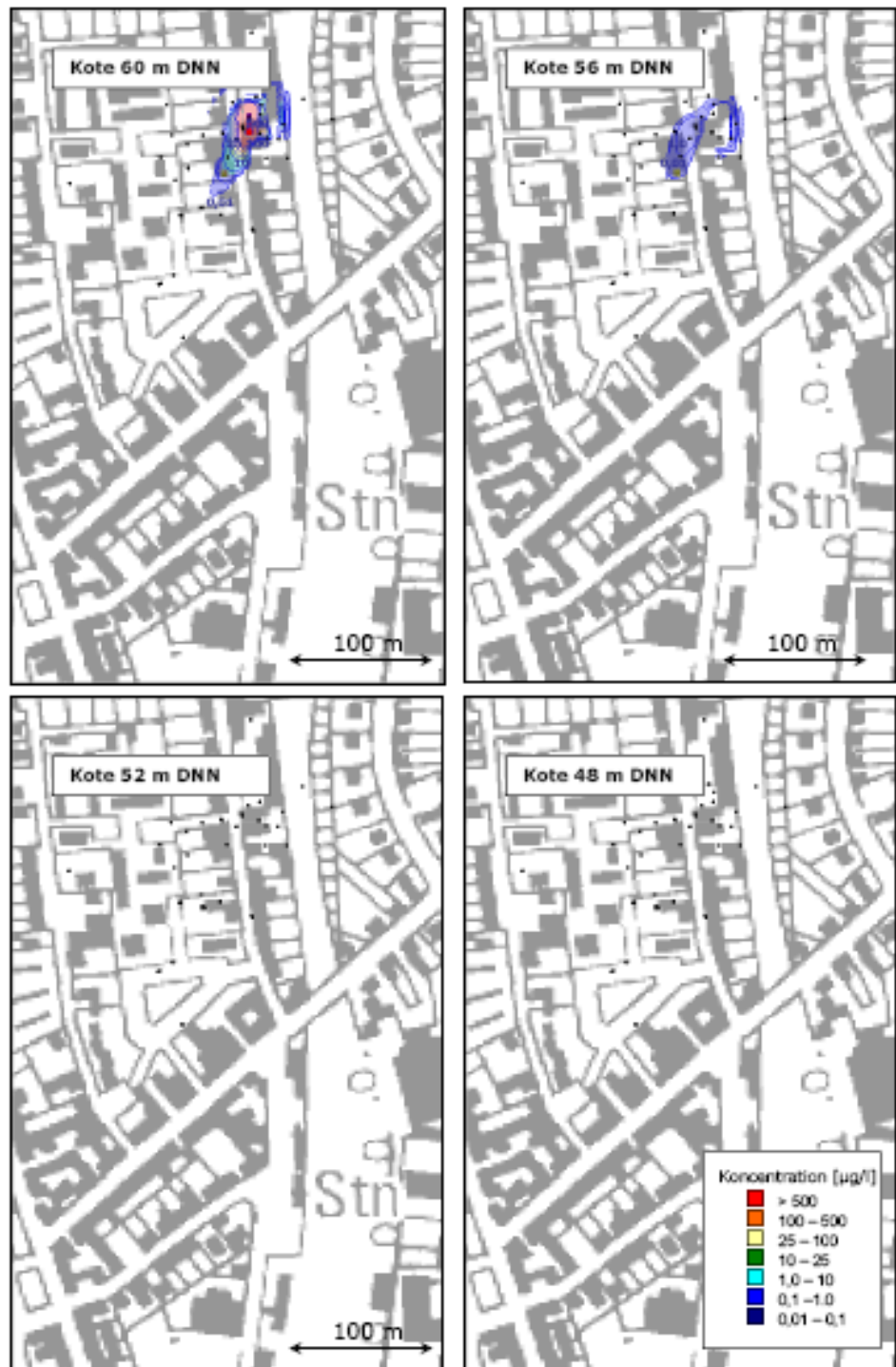
(A) Base scenarier med data fra lokaliteten – vurdering af forureningsspredning, (B) Følsomhed på kemiske parametre og vurdering af worst case for 2,6-xylenol, (C) Følsomhed på kemiske parametre og vurdering af worst case for benzothiophen, (D) Følsomhed på hydrauliske parametre med afsæt i base case for 2,6-xylenol

### 7.3 Simuleringsresultater

Resultaterne af scenarie 1-3 med nedbrydning af problemstofferne benzen, 2,6-xylenol og benzothiophen i alle redoxzoner (nedbrydningsrater fra foreløbig tabel, samme størrelsesorden som rater angivet i tabel 6.2), scenarie 7 og 8 med forventet mest sandsynlige nedbrydningsrater for 2,6-xylenol hhv. benzothiophen (svarende til rater fra tabel 6.4) og scenarie 5 og 9 med worst-case nedbrydning af 2,6-xylenol og benzothiophen er illustreret i figur 7.3-7.9.

Der er regnet med en konstant belastning med stofferne på lokaliteten i 50 år. Fanerne bliver stationære indenfor de første 10-20 år. Figurerne viser fanens største udbredelse (dvs. stationær udbredelse ved nedbrydning, inden ophør af belastning i kildeområdet) for det givne scenarie.

Scenarie 1-3 simuleringerne (figur 7.3-7.5) viste, som ventet, en meget mindre faneudbredelse end observeret i felten. Nedbrydningsraterne anvendt i kildeområdet og den centrale del af fanen i disse scenarier var altså urealistisk høje. Følsomhedsanalysen i scenarie 4-5 pegede på at scenarie 5 havde den mest realistiske nedbrydningsrate (svarende til at koncentrationsændringer overvejende var styret af dispersion og fortynding uden væsentlig betydning af nedbrydning) i kildeområdet og den centrale del af fanen og en konservativ rate i de andre zoner. Scenarie 5 (figur 7.7) kunne således udpeges som worst-case scenarie. Scenarie 6 viste, at simuleringer af fanens bredde ikke var følsomme overfor ændringer i nedbrydningsrate i zonerne (nitratreducerende og svagere jernreducerende) udenfor den centrale del af fanen.



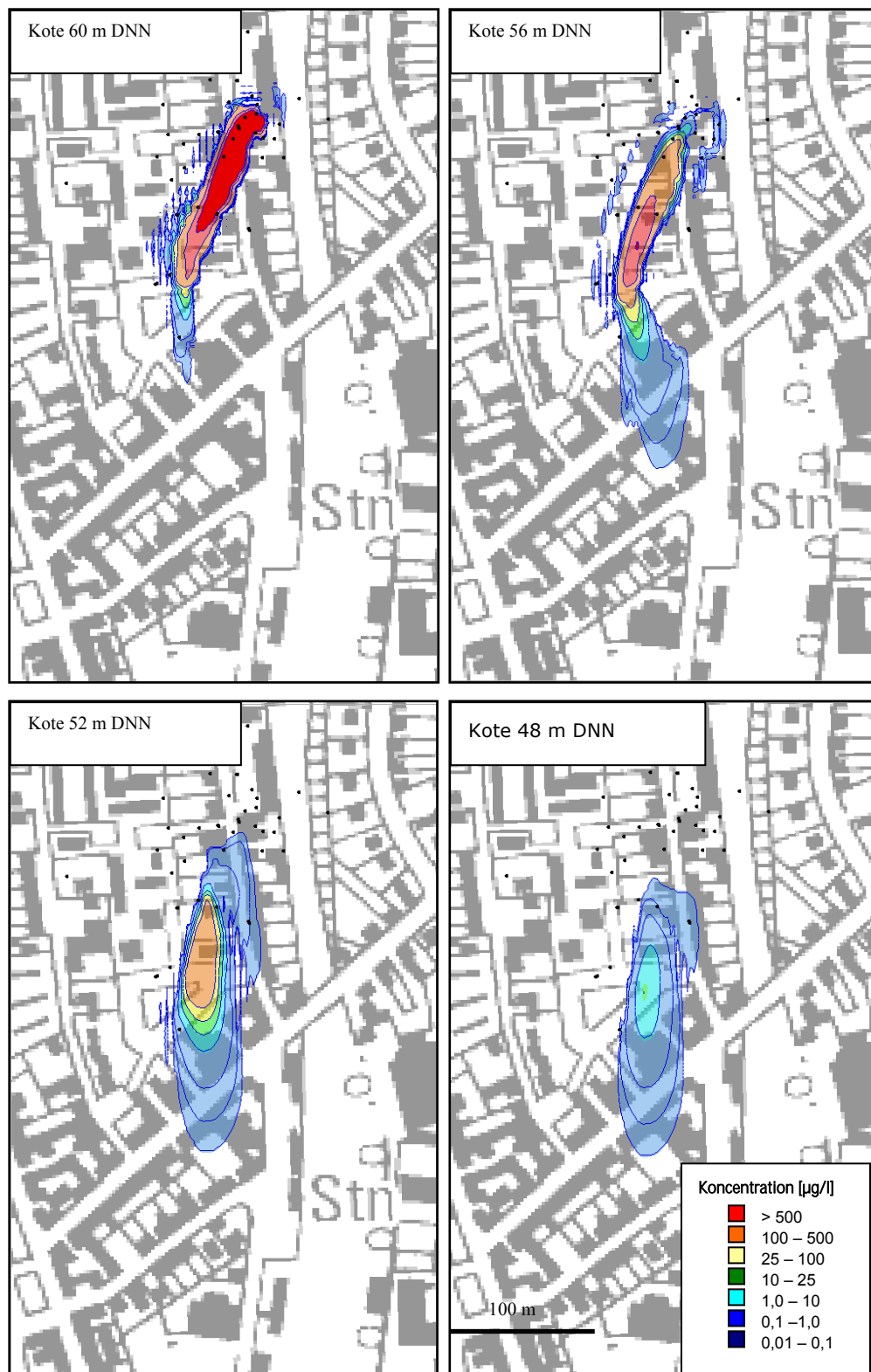
Figur 7.3: Simuleret udbredelse af benzen (scenarie 1) ved nedbrydning i alle zoner, fra /6/. Parametervalg: Tilførsel af stof: 7,6 kg/år;  $T_{1/2}$ ,  $[\text{Fe}^{++}(\text{fane})]$  = 11 d;  $T_{1/2}$ ,  $[\text{Fe}^{++}]$  = 2 d;  $T_{1/2}$ ,  $[\text{NO}_3]$  = 3 d.



Figur 7.4: Simuleret udbredelse af 2,6-xylenol (scenarie 2) ved nedbrydning i alle zoner, fra /6/. Parametervalg: Tilførsel af stof: 2,3 kg/år;  $T_{1/2}$ , [Fe<sup>++</sup>(fane)] = 50 d;  $T_{1/2}$ , [Fe<sup>++</sup>] = 8 d;  $T_{1/2}$ , [NO<sub>3</sub>] = 8 d.

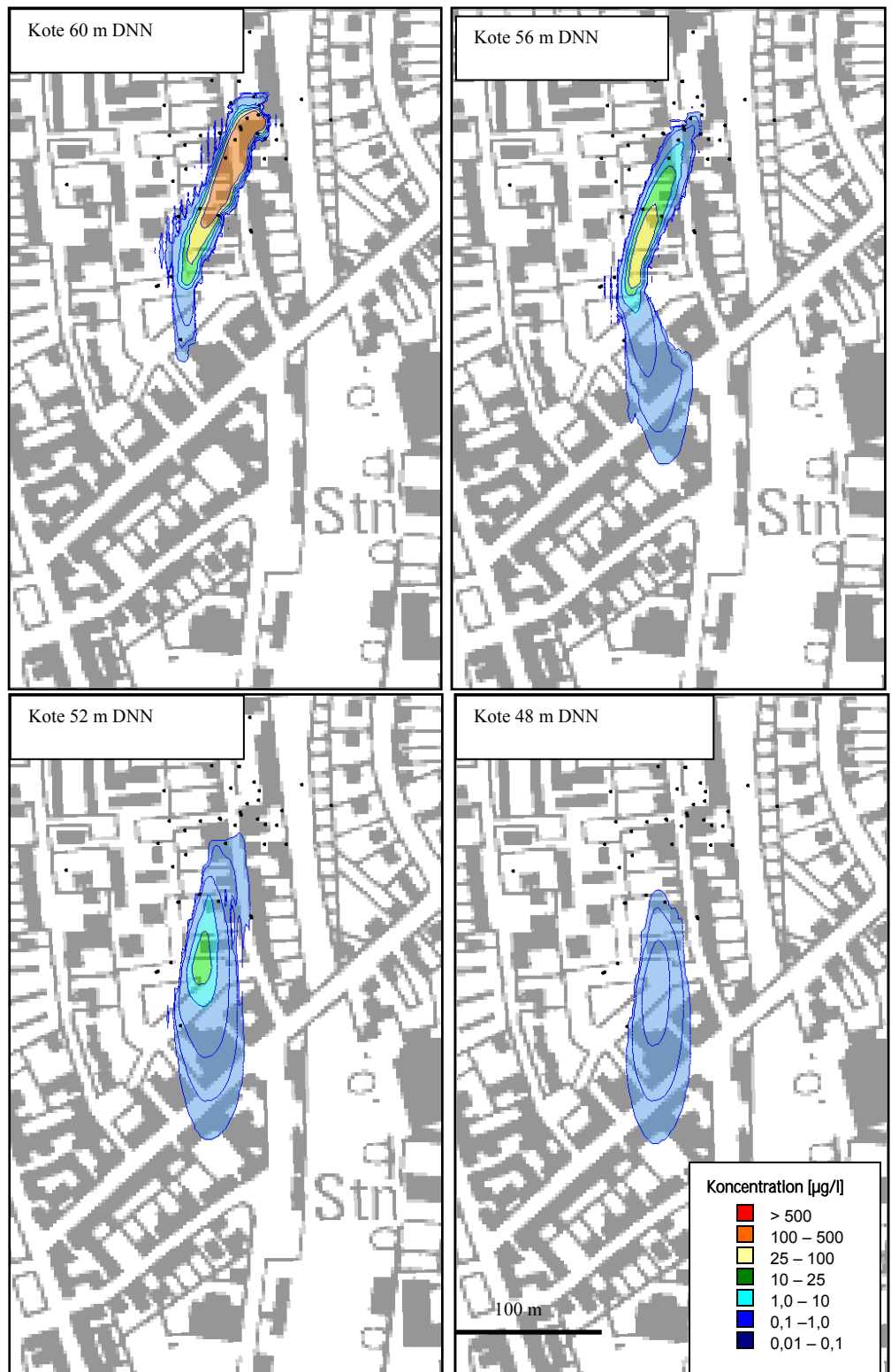


Figur 7.5: Simuleret udbredelse af benzothiophen (scenarie 3) med nedbrydning i alle zoner, fra /6/. Parametervalg: Tilførsel af stof: 0,2 kg/år;  $T_{1/2}$ ,  $[\text{Fe}^{++}(\text{fane})]$  = 69 d;  $T_{1/2}$ ,  $[\text{Fe}^{++}]$  = 19 d;  $T_{1/2}$ ,  $[\text{NO}_3^-]$  = 2 d.

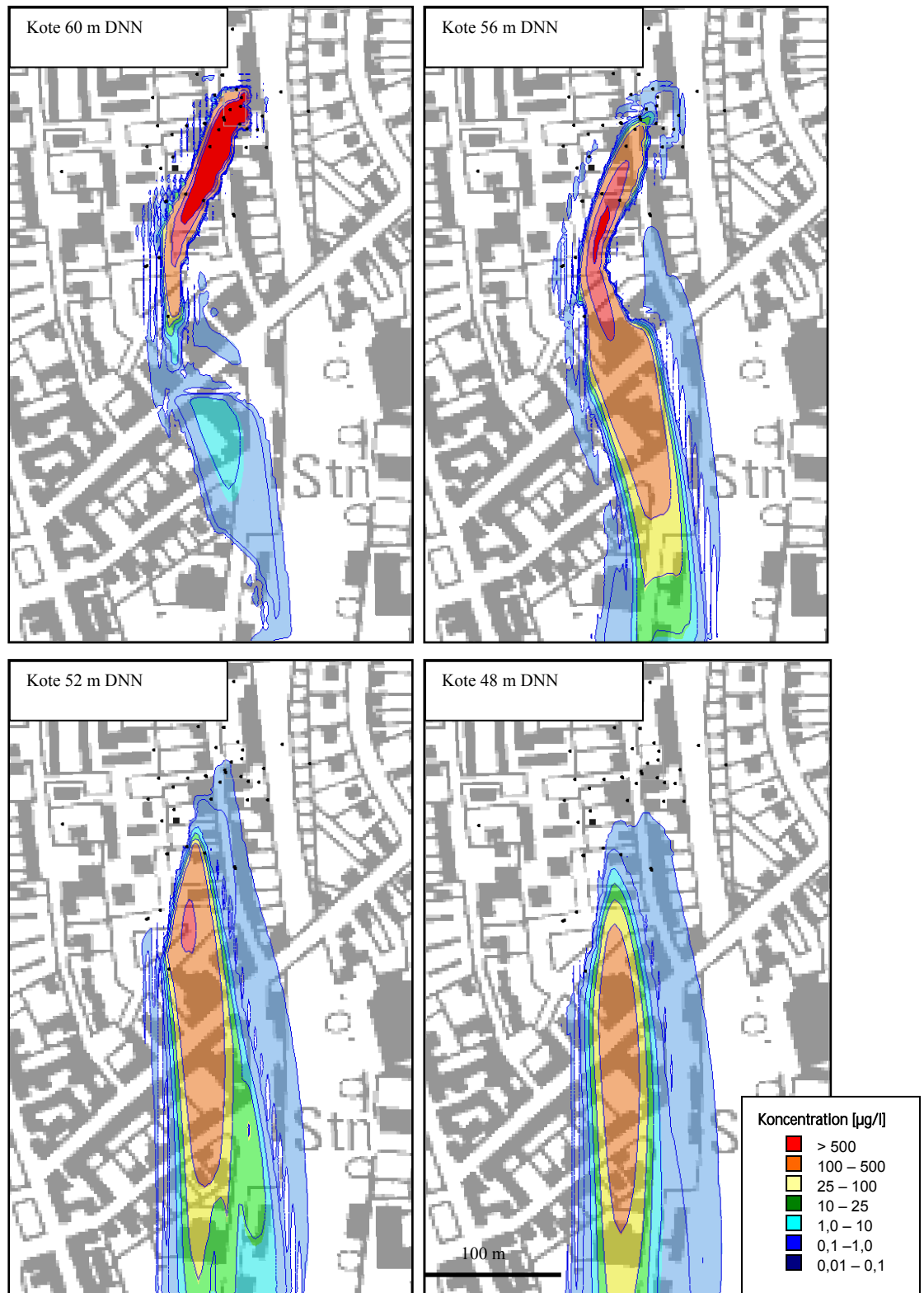


Figur 7.6: Simuleret udbredelse af 2,6-xylenol (scenarie 7) under de på basis af nedbrydningsforsøgene forventede mest realistiske nedbrydningsforhold. Parametervalg: Tilførsel af stof: 2,3 kg/år;  $T_{1/2}$ ,  $[\text{Fe}^{++}(\text{fane})]$  = 3650 d;  $T_{1/2}$ ,  $[\text{Fe}^{++}]$  = 36 d;  $T_{1/2}$ ,  $[\text{NO}_3]$  = 8 d.

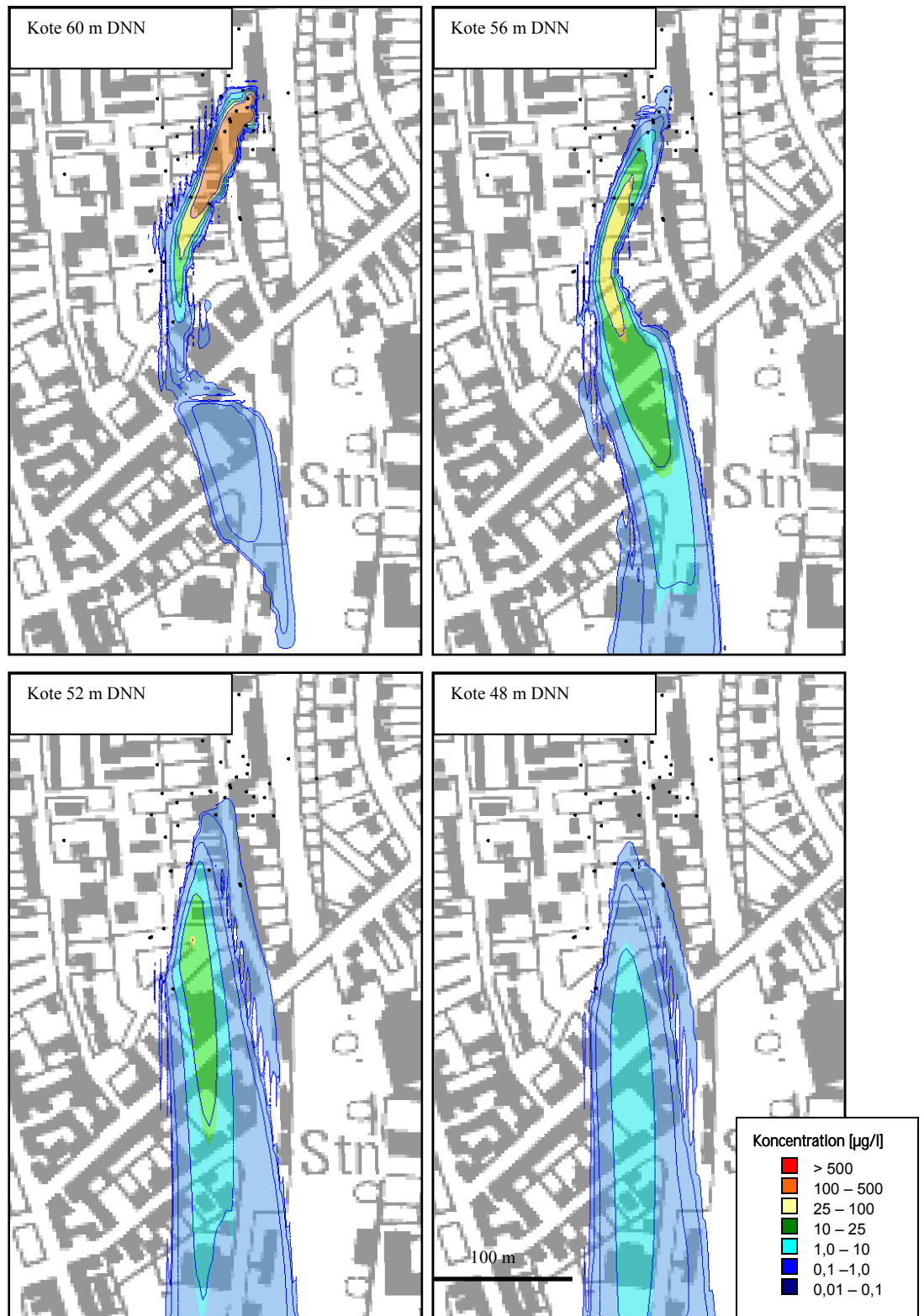




Figur 7.7: Simuleret udbredelse af benzothiophen (scenarie 8) under de på basis af nedbrydningsforsøgene forventede mest realistiske nedbrydningsforhold. Parametervalg: Tilførsel af stof: 0.2 kg/år;  $T_{1/2}$ ,  $[Fe^{++}(fane)] = 3650$  d;  $T_{1/2}, [Fe^{++}] = 43$  d;  $T_{1/2}, [NO_3] = 21$  d.



Figur 7.8: Simuleret udbredelse af 2,6-xylenol (scenarie 5) med lavere nedbrydningsrater. Parametervalg: Tilførsel af stof: 2,3 kg/år;  $T_{1/2}, \text{Fe}^{++}(\text{fane})=4951 \text{ d}$ ;  $T_{1/2}, [\text{Fe}^{++}] = 779 \text{ d}$ ;  $T_{1/2}, [\text{NO}_3]=762 \text{ d}$ .



Figur 7.9: Simuleret udbredelse af benzothiophen (scenarie 9) med lavere nedbrydningsrater. Parametervalg: Tilførsel af stof: 0,2 kg/år;  $T_{1/2}, [Fe^{++}(fane)] = 3650$  d;  $T_{1/2}, [Fe^{++}] = 2039$  d;  $T_{1/2}, [NO_3^-] = 2100$  d.

De simulerede faner i scenarierne 7-8 (forventet mest realistiske) samt 5 og 9 (worst-case) er sammenholdt med feltdata i afsnit 7.4.

## 7.4 Vurdering af simulerede scenarier

Baseret på nedbrydningsforsøgene vurderes scenarier uden nedbrydning i fane frem til zonegrænsen mellem boring 9911 (DGU nr. 155.1062) og F3-2 (DGU nr. 155.1317) og derefter med nedbrydningsrater svarende til de laveste rater for svagt jernreducerende hhv. nitratreducerende forhold bestemt i nedbrydningsforsøgene (kapitel 7) for de mest realistiske scenarier for stofferne. Resultater for simuleringer med disse forhold (nedbrydningsrate centralt i fane så lav, at det reelt svarer til ingen nedbrydning inden zonegrænsen) er illustreret i figur 7.6 for 2,6-xylenol (scenarie 7) og figur 7.7 for benzothiophen (scenarie 8).

Da tilførslen af stof var justeret ind med henblik på at opnå korrekte koncentrationer i kildeområdet (kildestyrker) i scenarium 1-3, hvor nedbrydningsraten i kildeområde og centrale dele af fanen var sat højt, bliver kildestyrken i de øvrige scenarier for høje. Dette er der taget højde for ved vurderingerne nedenfor.

Sammenholdes de simulerede koncentrationsniveauer for 2,6-xylenol og benzothiophen (under hensyntagen til de for høje kildestyrker) med de målte, tabel 7.3 scenarie 7 og 8, ses det simulerede koncentrationsniveau i en afstand nedstrøms zonegrænsen svarende til afstanden til F3 (DGU 155.1317) at være lavere end målt i F3. Foruden nedbrydningsraten er placeringen af zonegrænsen afgørende for det simulerede koncentrationsniveau. En mindre ændring af afstanden til zonegrænsen ville give bedre overensstemmelse for scenarium 7 og 8.

Variationen i koncentrationer i de enkelte boringer er betydelig, formodentlig som følge af variation i grundvandsstrømningen og dermed forløbet af den meget smalle fane. Der har også været en tidlig udvikling i udvaskningen af fanen. Udvasningen af de lettest opløselige stoffer som 2,6-xylenol har formodentlig således tidligere været større end i dag, hvilket der ikke tages hensyn til i simuleringerne, og som derfor resulterer i lavere simulerede koncentrationer.

For benzen og thiophen ville scenarier svarende til scenarium 7 og 8 have givet simulerede udbredelser i fin overensstemmelse med målte koncentrationer. Problemstofferne methylbenzofuraner svarer i udbredelse og nedbrydningspotentiale til benzothiophen, hvorfor de ikke er separat modelleret.

I scenarierne 5 og 9 (worst-case scenarier) for henholdsvis 2,6-xylenol og benzothiophen er nedbrydningsraten nedstrøms zonegrænsen sat 1-2 størrelsesordener lavere. Resultater af simuleringerne er illustreret på henholdsvis figur 7.8 og 7.9. Der sås umiddelbart en bedre overensstemmelse mellem scenarierne 5 og 9 og de målte koncentrationer i F3. Scenarierne 7 og 8 viste et lavt koncentrationsniveau i en afstand svarende til F4 (DGU nr. 155.1318). Ved worst-case scenarierne 5 og 9 simuleredes derimod ret høje niveauer af stofferne i denne afstand, i hvilken forureningen ikke var truffet ved undersøgelserne i 2005-2006. Dette kunne imidlertid skyldes, at DGU nr. 155.1318 ikke havde truffet fanen, som er meget smal.

Resultaterne for boring F7 (155.1359) og F8 (155.1360) etableret i den igangværende undersøgelse viser en fin overensstemmelse med de simulerede koncentrationer i scenarie 7 og 8, hvilket øger troværdigheden af disse scenarier som de mest realistiske. For benzothiophen aftager koncentrationen endog mere end simuleret.

Tabel 8.3: Sammenligning af simulerede data med feltdata, fra /6, 7/ og igangværende undersøgelse (boring F7 og F8).

Sted	Felt, Måling		Simulering			
	Boring (DGU nr. 155.)	Afstand fra K1 (m)	Afstand (m)			
1	1010 (816)	-8	Kilde			
	K1-2 (1298)	0				
	9912 (1064)	8				
2	F5-1 (1319)	16,8	Udenfor kilde			
3	Pumpeboring (1056)	56,6	50			
4	9911 (1062)	89,6	100			
5	F3-2 (1317)	132,6				
6	F7-3 (1359)	146,8	150			
7	F8 (1360)	162	200			
Stof	2,6-Xylenol		Benzothiophen			
Scenarie		7	5		8	9
Sted	Felt	Simulering	Simulering	Felt	Simulering	Simulering
1	41-1.800	7.100	7.800	2,6-180	600	640
2	85	3.350	3.800	12	290	320
3	49-370	1.300	1.500	17	110	125
4	72-450	800	900	61-173	60	70
5	250			45		
6	37	20	390	i.d.	3	35
7	i.d.	0,3	270	i.d.	0	25

For simuleringer svarende til scenarium 7 og 8 for hhv. 2,6-xylenol og benzothiophen nedbrydes alle stofferne til under kvalitetskriterierne for grundvand indenfor modelområdet (benzen 1 µg/l, 2,6-xylenol 0,5 µg/l, NSO-forbindelserne antaget 0,1 µg/l). Derimod syntes udbredelsen af fanen større end modelområdet for worst-case simuleringer med nedbrydningsrater, der var 1-2 størrelsesordener lavere (scenarium 5 og 9).

Det maksimale koncentrationsniveau af 2,6-xylenol ved den sydlige modelrand ca. 400 m syd for RTA er i scenarium 5 ved korrektion for høj kildestyrke ca. 20 µg/l eller 40 gange højere end kvalitetskriteriet for grundvand (0,5 µg/l). En kvalitativ vurdering af reduktionsfaktor og afstand giver en forventning om, at kvalitetskriteriet nås ca. 1 km syd for RTA i worst-case scenarium 5. Tilsvarende er det maksimale koncentrationsniveau for benzothiophen ved den sydlige rand ca. 8 µg/l. Antages et kvalitetskriterium for benzothiophen på 0,1 µg/l i grundvand, forventes kriteriet nået ca. 2 km syd for RTA i worst-case scenarium 9.

Ved væsentligt lavere nedbrydningsrater ville fanen blive større, med højere koncentrationsniveau til følge, hvilket ville gøre det mindre sandsynligt, at F4 (DGU nr. 155.1318) ikke skulle have truffet fanen. Scenarium 5 og 9 vurderes derfor at illustrere en worst-case situation. Med de anvendte nedbrydningshastigheder i scenarium 5 og 9 er koncentrationsreduktionen i fanen domineret af spredning/fortynding (ikke nedbrydning) indenfor modelområdet.

Fanens udbredelse og koncentrationsniveau nedstrøms F3 (DGU nr. 155.1317) var meget usikkert. Det anbefaledes derfor, at udføre supplerende undersøgelser for nærmere belysning af fanens beliggenhed og koncentrationsniveau i en afstand svarende til F4 (DGU nr. 155.1318). Simuleringerne viste, at fanen ville være lidt bredere og påvirker et større dybdeinterval, samt at koncentrationsniveauet i fanen ved lavere nedbrydningsrater ville være væsentlig større i en afstand svarende til F4. Undersøgelse af forureningen på tværs af fanen forventedes således at afklare, om scenarierne med de forventet mest repræsentative nedbrydningsrater (scenarie 7 og 8) er repræsentative for forureningsfanen, og således om worst-case scenarierne kan afvises. De supplerende undersøgelser har ved F7 og F8 vist, at koncentrationerne i en afstand svarende til F7 og F8 stemmer godt overens med scenarierne med de forventet mest repræsentative nedbrydningsrater.

Yderst i fanen er denne af de geologiske forhold presset opefter i magasinet, hvor der ses nitratreducerende forhold, hvilket er langt gunstigere forhold for nedbrydningen.

## 7.5 Vurdering af påvirkning af grundvandsressourcen

En stor del af tjærestofferne nedbrydes allerede indenfor kildeområdet eller umiddelbart nedstrøms dette. Koncentrationsniveauet aftager således med 2 størrelsesordener mellem K1 (DGU 155.1298) centralt i kildeområdet og F5 (DGU 155.1319) umiddelbart nedstrøms lokaliteten (ca. 17 m fra K1). De under anaerobe forhold tungest nedbrydelige eller persistente af de mobile tjærestoffer spredes videre nedstrøms forbi boring 9911 (DGU 155.1062) i ca. 90 m afstand fra kildeområdet uden væsentligt fald i koncentrationsniveau. Disse problemstoffer omfatter benzen, 2,6-xylenol, thiophen, benzothiophen og methylbenzofuraner.

For de øvrige tjærestoffer er deres andel af forureningen aftaget dramatisk og hovedparten er i boring 9911 (DGU 155.1062) lavere end eller på niveau med acceptkriterierne for indhold i grundvand. For mange af tjærestofferne vurderes naturlig nedbrydning i dag og fremover at være i stand til at holde påvirkningen af grundvandet 100 m nedstrøms lokaliteten nede på et acceptabelt niveau. Dette gælder imidlertid ikke for problemstofferne.

Benzen og thiophen aftager i andel og koncentration mellem 9911 (DGU155.1062) og F3 (DGU155.1317) beliggende ca. 130 m nedstrøms lokaliteten til et acceptabelt niveau. På sigt forventes koncentrationerne at aftage som følge af ændret sammensætning i kilden forårsaget af udvaskning. Sammenligning med modelsimuleringer sandsynliggør, at disse stoffer har en begrænset udbredelse syd for 9911 (DGU155.1062).

De 3 andre problemstoffer, 2,6-xylenol, benzothiophen og methylbenzofuraner, tiltager derved i andel. Koncentrationsniveauet af disse stoffer aftager ikke væsentligt inden F3 (DGU 155.1062). Tværtimod er der en tendens til, at 2,6-xylenol tiltager i koncentrationsniveau fra 9911 (DGU 155.1062) til F3 (DGU 155.1317). Det skyldes formodentlig, at andelen af 2,6-xylenol i tjærefasen i kildeområdet i dag, som følge af udvaskning, er lavere end tidligere.

Nedbrydningsforsøg har vist et godt potentiale for nedbrydning af problemstofferne nedstrøms en på basis af redoxdata mv. placeret zonegrænse mellem stærk jernreducerende forhold med høj forureningspåvirkning og svagt jernre-

ducerende forhold med relativt lav forureningspåvirkning beliggende mellem 9911 (DGU 155.1062) og F3 (DGU 155.1317).

Simuleringer med anvendelse af de forventet mest realistiske nedbrydningsrater for problemstofferne (scenarie 7 og 8) indikerede, at koncentrationsniveauet for problemstofferne ville ligge indenfor et acceptabelt niveau indenfor ca. 200 m nedstrøms lokaliteten. De simulerede koncentrationsniveauer i en afstand nedstrøms zonegrænsen svarende til afstanden til F3 (DGU 155.1317) var lavere end målt i F3. Foruden nedbrydningsraten er placeringen af zonegrænsen afgørende for det simulerede koncentrationsniveau, og en mindre ændring af afstanden til zonegrænsen ville give bedre overensstemmelse for scenarium 7 og 8. Variationen i koncentrationer i de enkelte boringer er betydelig, formodentlig som følge af variation i strømmingen og dermed forløbet af den meget smalle fane. Der har også været en tidlig udvikling i udvaskningen af fanen. Udvaskningen af de lettest opløselige stoffer som 2,6-xylenol har formodentlig således tidligere været større end i dag, hvilket der ikke tages hensyn til i simuleringerne, som derfor resulterer i lavere simulerede koncentrationer. For simuleringer med 30-50 gange lavere nedbrydningsrate (scenarie 5 og 9, worst-case) ses umiddelbart en bedre overensstemmelse mellem scenarierne 5 og 9 og de målte koncentrationer i F3 (DGU 155.1317).

Scenarierne 7 og 8 viste et lavt koncentrationsniveau i en afstand svarende til F4 (DGU 155.1318). Ved worst-case scenarierne 5 og 9 simuleredes derimod ret høje niveauer af stofferne i denne afstand, i hvilken forureningen ikke var truffet. Dette kunne imidlertid skyldes, at F4 (DGU 155.1318) ikke har truffet fanen, som er meget smal. De efterfølgende igangværende undersøgelser har derfor omfattet 3 boringer i afstande svarende til mellem F3 og F4 (F7 155.1359) hhv. svarende til F4 (F8 155.1360 og F6 155.1355).

I F6 blev tilsvarende F4 ikke truffet indhold af problemstofferne, og boringen kan ligesom F4 være placeret uden for den smalle fane. I F7 blev problemstoffet 2,6-xylenol truffet, i betydelig men lavere koncentration end i F3, mens problemstofferne benzothiophen og methylbenzofuraner ikke er truffet i F7. Der er ret god overensstemmelse mellem modelscenarierne 7 og koncentrationsniveauet af 2,6-xylenol i F7. Benzothiophen er ikke detekteret i F7 og således lavere end simuleret i scenarie 8. Fanen træffes lidt højere i magasinet i F7 end i F3, hvilket formodentlig skyldes de geologiske forhold. I denne dybde (og afstand) er forholdene mindre reducerede. Der er således truffet nitrat og dermed nitratreducerende forhold. Under nitratreducerende forhold er potentialet for nedbrydning af problemstofferne i nedbrydningsforsøgene vist at være bedre end under jernreducerende forhold. Der blev ved nedbrydningsforsøgene under nitratreducerende forhold ikke set nedbrydning af 2,6-xylenol før NSO-forbindelserne var nedbrudt, hvilket muligvis kan skyldes inhibering af nedbrydningen af 2,6-xylenol ved tilstedeværelse af NSO-forbindelserne. Det er således ikke overraskende at 2,6-xylenol er det sidste resterende problemstof i fanen i denne afstand under de observerede forhold. I F7 er det alene 2,6-xylenol, som overskrider kvalitetskriteriet. I F8 placeret nedstrøms F7 mellem F4 og F6 er ikke detekteret 2,6-xylenol eller andre af problemstofferne. Det bestyrker, at 2,6-xylenol nedbrydes, og at scenarie 7 er realistisk.

Kvalitativ vurdering af reduktionsfaktor og afstand gav en forventning om at kvalitetskriterierne for problemstofferne 2,6-xylenol hhv. benzothiophen og methylbenzofuraner ved worst-case scenarierne ville nås ca. 1 og ca. 2 km syd for RTA. For 2,6-xylenol indikerede worst-case simuleringen, at koncentrationsniveauet i grundvandet ved vandværket ville være på niveau med detek-

tionsgrænsen, mens benzothiophen ville være lidt højere. Der er antaget et meget lavt kvalitetskriterium på 0,1 µg/l for NSO-forbindelserne. Resultaterne af de igangværende undersøgelser (F7-8) viser at worst-case scenariet for benzothiophen ikke er relevant, idet benzothiophen tilsyneladende er nedbrudt hurtigere end simuleret i scenarie 8 (forventet mest realistiske). For 2,6-xylenol ses en god overensstemmelse mellem F7 og simuleringen i scenarie 7, og redoxforholdene er mere gunstige, hvorfor worst-case scenariet for 2,6-xylenol også må anses for at overestimere udbredelsen af stoffet. Dette bestyrkes af, at der ikke detekteres 2,6-xylenol i F8.

Bredden af fanen skønnes ved 9911 (DGU 155.1062) og F3 (DGU 155.1317) at være ca. 30 m. Simuleringerne viser rimelig overensstemmelse hermed. I en afstand svarende til F4 indikerede simuleringer 7 og 8 en fanebredde på 30-50 m, mens worst case scenarierne 5 og 9 indikerede en fanebredde på 50-70 m. Ved modellens nedstrøms rand indikerede scenarie 5 og 9 en worst-case fanebredde på knap 100 m. De geologiske forhold er afgørende for fanens udbredelse. Viden om lokalgeologiske forhold i en afstand svarende til F4 var meget begrænsede, hvorfor fanens reelle bredde var ret usikker. De igangværende undersøgelser viser, at fanen ikke eksisterer mere i en afstand svarende til F4, F6 og F8. Den er altså mindre end simuleret i scenarie 7.

Der er ikke konstateret nogen påvirkning af vandindvindingen på Ringe Vandværk ca. 1,4 km nedstrøms RTA. Fanen er i alle simuleringer for længst blevet stabil, og fortsat udvaskning af problemstofferne i kildeområdet fører til lavere koncentrationsniveau i kildeområde og dermed fane. Der vil ske en fortynding ved indvinding (se nedenfor). Der forventedes derfor ikke at ske nogen uacceptabel påvirkning af vandforsyningen, selv i worst-case scenarierne. Med resultaterne fra de igangværende undersøgelser forventes fanen slet ikke at nå vandværket.

Da koncentrationsniveauet af problemstofferne 2,6-xylenol, benzothiophen og methylbenzofuraner i fanen fra mere end 130 m nedstrøms lokaliteten og ud til vandværket ikke var kendt, var den reelle udbredelse af fanen i nedstrøms retning usikker (afstande mellem 130 m og vandværket) – forud for den igangværende undersøgelse.

Når der blev taget udgangspunkt i worst-case simuleringerne (laveste nedbrydning) og alt det stof, der passerer modellens nedre rand, blev antaget at blive opsamlet i en boring med en årlig indvinding på 200.000 m<sup>3</sup>, blev resultatet en gennemsnitlig koncentration i boringen på 0,5 µg/l 2,6-xylenol og 0,25 µg/l benzothiophen. Da der fortsat ville ske nedbrydning syd for modelranden, ville de resulterende koncentrationer være lavere og kvalitetskriterierne (2,6-xylenol 0,5 µg/l og benzothiophen 0,1 µg/l) næppe være overskredet.

Hvis der slet ingen nedbrydning skete af problemstofferne i grundvandsmagasinet, så alt tilført masse i kildeområdet blev opsamlet i boringen, ville koncentrationsniveauet være 3 µg/l for 2,6-xylenol og 0,6 µg/l for benzothiophen (tilsvarende for methylbenzofuraner). Massereduktionen (faktor ca. 6 hhv. 3) sker mellem zonegrænsen og modelranden, dvs. over ca. 250-300 m. Når en tilsvarende reduktion pr. ca. 300 m over de yderligere ca. 1000 m ned til vandværket (reduktionsfaktor 63 hhv. 33) blev antaget resulterede det i et koncentrationsniveau i boringen langt under detektionsniveau for 2,6-xylenol og omkring detektionsniveau for benzothiophen.

Da det nok ikke er så sandsynligt, at hele fanen opsamles i en boring, er det usandsynligt, at koncentrationsniveauet i en indvindingsboring ville overskride



kvalitetskriteriet eller detektionsgrænsen. Resultaterne fra den igangværende undersøgelse viser, som nævnt, at fanen slet ikke når indvindingsboringerne.

På det nu foreliggende grundlag forventes en målsætning om overholdelse af kvalitetskriterierne at være overholdt indenfor en influenszone svarende til scenarie 7 og 8 simuleringerne med nedbrydningsrater, som er vurderet realistiske på basis af nedbrydningsforsøgene. De igangværende supplerende undersøgelser har givet en væsentlig bedre vurdering af influenszonen end etableret inden da.

Påvirkningen af grundvandsressourcen nedstrøms RTA forventes umiddelbart at aftage med tiden som følge af aftagende udvaskning af problemstofferne kombineret med naturlig nedbrydning. En begrænsning kan ligge i, om der er tilstrækkeligt med reducerbart jern tilbage i den stærkt jernreducerende og svagere jernreducerende zone til forsat at sikre omsætningen af udvaskede tjærestoffer. I modsat fald kan udbredelsen øges. I traceet med den centrale del af fanen, kan de stærkt jernreducerende forhold meget vel være en konsekvens af nedbrydning af tjærestoffer gennem årtier. Lokalt/periodisk er i enkelte filtre i kildeområdet observeret sulfatreduktion, dvs. det lettest reducerbare jern i sedimentet er opbrugt. Dette relateres til øget reduktion af jern og reduktion af sulfat ved nedbrydningen af tjærestoffer. Det kan ikke udelukkes, at der vil ske yderligere reduktion i traceet og den stærkt jernreducerende zone derved vil vokse. Yderst i fanen fortyndes stofferne imidlertid betydeligt, og fanen tvinges op i en midre reduceret del af magasinet. I dette område forventes ikke umiddelbart at være et problem med begrænsning i tilgængeligt reducerbart jern. Dette begrænser risikoen for en væsentlig forøgelse af den stærkt jernreducerende fane. Men traceet med de stærkt jernreducerende forhold kan meget vel betyde, at problemstofferne i denne zone kun vil aftage ved aftagende udvaskning, og der således fortsat vil være en zone på mellem 90 og 130 m nedstrøms lokaliteten, hvor der ikke ses væsentlig nedbrydning af problemstofferne.

Fanen forventes at kunne nedbringes hurtigere ved at stimulere nedbrydning i kildeområdet og sandsynligvis dermed udvaskning af problemstofferne og/eller i traceet nedstrøms dette.



## 8 Vurdering af naturlig nedbrydning i forureningsfanen ved RTA

Der er på RTA sket nedsivning af tjære som NAPL såvel som opløste tjærestoffer gennem morælerslag til det primære sandmagasin. Fra NAPL fasen opløses tjærestoffer i grundvandet. Dette har ledt til kraftig grundvandsforurening under og nedstrøms lokaliteten.

Undersøgelsen viser både tilbageholdelse ved sorption og nedbrydning af tjærestoffer i/nær kildeområdet. Flere tjærestoffer ses - ved sammenligning af andelen af enkeltstoffer indenfor en stofgruppe i grundvandet sammenholdt med den teoretiske sammensætning i porevand i kontakt med tjærefasen og ved sammenligning mellem boringer i og umiddelbart nedstrøms kildeområdet - at nedbrydes allerede i kildeområdet. Der er god overensstemmelse mellem de stoffer, som aftager i andel, og den på basis af litteraturstudie forventede nedbrydelighed af stofferne.

Blandt de stoffer, som aftager i andel er toluen, ethylbenzen og xylener i gruppen af BTEX'er. Analyser for specifikke anaerobe nedbrydningsprodukter fra disse dokumenterer anaerob nedbrydning af toluen og o- og m-xylen i og umiddelbart nedstrøms kildeområdet. Ligeledes dokumenterer analyser for isotopfraktioneringen af disse stoffer at toluen, ethylbenzen og m-xylen nedbrydes i kildeområdet og forureningsfanen.

Blandt de stoffer som tiltager i andel er benzen fra gruppen af BTEX'er, hvilket er i overensstemmelse med, at benzen er det forventet tungest nedbrydelige stof i gruppen under anaerobe forhold. Analyser af isotopfraktioneringen af benzen i kildeområdet og fanen indikerer i overensstemmelse hermed, at benzen er persistent i kildeområdet og den del af fanen, hvor koncentrationerne er tilstrækkelige for udførelse af isotopanalyse.

En stor del af de opløste tjærestoffer tilbageholdes eller nedbrydes i kildeområdet og den første del af forureningsfanen, men de udpegede problemstoffer benzen fra gruppen af BTEX'er, 2,6-xylenol fra gruppen af phenoler, og thiophen, benzothiophen og methylbenzofuraner (primært 2-methylbenzofuran) fra gruppen af NSO-forbindelser optræder i tiltagende andel ud gennem den første del af fanen og optræder langt ud i denne.

Potentialet for naturlig og stimuleret nedbrydning af disse problemstoffer er belyst i laboratoriet i nedbrydningsforsøg med materiale og grundvand fra magasinet ved RTA.

Forsøgene viste et godt potentiale for nedbrydning af problemstofferne i grundvandsmagasinet under jernreducerende såvel som nitratreducerende forhold, men et ringere potentiale for nedbrydning af 2,6-xylenol, benzothiophen og 2-methylbenzofuran i den mest koncentrerede del af fanen, hvor forholdene er stærkt jernreducerende. Resultaterne af feltundersøgelserne viser imidlertid, at benzen og thiophen heller ikke nedbrydes i den mest koncentrerede del af fanen. Modsætningsforholdet kan skyldes hændelser under nedbrydningsforsøgene og/eller, at tilgængeligheden af mindre reducerede mineraler øges ved opsætning af forsøgene. Disse forhold kan også have haft

betydning for nedbrydningsrater for de øvrige stoffer bestemt ved nedbrydningsforsøgene, hvorfor anvendte nedbrydningsrater er baseret på gennemsnit, hvor særligt høje enkeltbestemmelser er udeladt. Resultaterne viste den længste adaptationstid for 2,6-xylenol, hvilket potentielt kan skyldes en inhiberende effekt af tilstedeværelse af NSO-forbindelser.

Mellem ca. 90 og ca. 130 m nedstrøms bliver forholdene i fanen knap så reducerede og andelen af benzen og thiophen aftager, mens de øvrige problemstoffer tiltager i andel. Dette indikerer, at benzen og thiophen nedbrydes i fanen. Nedbrydningsforsøgene viste som omtalt, at der under de mindre reducerede forhold også er et godt potentiale for nedbrydning af de øvrige problemstoffer.

Sammenligning af den ved hjælp af stoftransportmodeller simulerede udbredelse af benzothiophen og 2,6-xylenol ved de på basis af nedbrydningsforsøgene forventet mest realistiske nedbrydningsrater og ved lavere forventet "worst-case" nedbrydningsrater med de målte koncentrationer i grundvandet, viste at der var meget stor forskel på forureningsudbredelsen ved scenarier, som var i overensstemmelse med observationerne. Simuleringerne var meget følsomme overfor beliggenheden af skiftet i redoxforhold mellem 90 og 130 m nedstrøms lokaliteten. For at opnå en bedre vurdering af den sandsynlige udbredelse, var der behov for supplerende data fra fanen nedstrøms redoxgrænsen.

De igangværende undersøgelser viser, at fanen presses op i en zone med nitratreducerende forhold. Nedbrydningsforsøgene viste et øget potentiale for nedbrydning under nitratreducerende forhold. Resultaterne af den igangværende undersøgelse viser desuden at andelen af benzothiophen og methylbenzofuraner aftager 130-150 m nedstrøms, og at koncentrationsniveauet for 2,6-xylenol ( eneste tilbageværende problemstof) aftager. Der ses en fin overensstemmelse med den simulerede udbredelse af 2,6-xylenol med den forventet mest realistiske nedbrydningsrate. Den igangværende undersøgelse har således givet en langt bedre vurdering af forureningsudbredelsen og dermed af størrelsen af den påvirkede grundvandsressource.

Samlet set har metoden med "line of evidence", hvor forskellige traditionelle og nyere metoder til vurdering af naturlig nedbrydning, vist at der sker en betydelig naturlig nedbrydning af tjærestoffer, herunder de under anaerobe forhold tungest nedbrydelige enkeltstoffer, i grundvandsmagasinet.

Aftagende udvaskning af problemstofferne fra kildeområdet vil på sigt føre til at forureningsfanens udbredelse aftager.

## 9 Vurdering af påvirkningen af grundvandsressourcen og risikoen for påvirkning af vandforsyningen

De udpegede problemstoffer benzen og thiophen hhv. benzothiophen og methylbenzofuraner aftager til under detektionsgrænsen eller acceptabelt niveau indenfor ca. 130 m hhv. ca. 150 m nedstrøms lokaliteten.

Simulering af udbredelsen af 2,6-xylenol, det eneste tilbageværende problemstoffer i > 150 m's afstand fra lokaliteten, med den forventet mest realistiske nedbrydningsrate, stemmer godt overens med observerede koncentrationer. Denne simulering viser, at koncentrationsniveauet aftager til under acceptabelt niveau i en afstand på ca. 200 m nedstrøms lokaliteten. Fanens bredde er i 130-150 m's afstand mindre end 20-30 m.

Den grundvandsressource, som i simuleringen ses at være påvirket, udgør således et areal på størrelsesordenen 500 m<sup>2</sup>. Da fanen ved den igangværende undersøgelse ikke er detekteret i borerne 160-170 m nedstrøms er det reelle areal mindre. Acceptkriterierne er således overholdt i en afstand af ca. 170 m nedstrøms lokaliteten.

Idet indholdet af problemstofferne i tjæren aftager over tid forventes udbredelsen af forureningsfanen på sigt at aftage.

Nærmeste eksisterende vandforsyning er beliggende ca. 2 km nedstrøms lokaliteten. Der er ikke observeret nogen påvirkning af vandforsyningen. Der vurderes ikke at være nogen risiko for påvirkning af grundvandet ved vandforsyningen i fremtiden.



# 10 Vurdering af metodernes anvendelighed

For grundvandsforureningen med tjærestoffer på og nedstrøms RTA er anvendt traditionelle metoder i samspil med mere specielle metoder og nyere metoder for dokumentation "line of evidence" af naturlig nedbrydning.

## 10.1 Udvikling i stofsammensætning

Vurdering af udvikling i stofsammensætning indenfor stofgrupperne og i det totale indhold af tjærestoffer har været meget velegnet til at vurdere, hvilke stoffer der potentielt udgør problemstoffer, og som indikation på, hvilke stoffer der nedbrydes. For optimalt udbytte heraf er det meget væsentligt, at der foretages analyser for alle betydende stoffer indenfor hver stofgruppe. Desuden er det væsentligt, at der analyseres i kildeområde såvel som fane og helst også på evt. NAPL-fase eller kraftigt forurenede jordprøver. Endelig er det vigtigt at tage højde for evt. effekt af sorption og NAPL opløsning, hvorfor et godt kendskab til stoffernes karakter er nødvendigt.

Sammenligning med viden om stoffernes nedbrydelighed indhentet ved litteraturstudiet har været essentielt for at validere vurderingerne foretaget på basis af traditionelle analyser. Litteraturstudiet har desuden bidraget til at udpege potentielle problemstoffer, som ikke var omfattet af standard analysepakkerne men væsentlige for vurdering af risikoen.

## 10.2 Redoxparametre

I nogle tilfælde kan forbruget af redoxfølsomme parametre som elektronacceptorer anvendes som dokumentation for, at der foregår nedbrydning (ikke stofspecifik). Måling af redoxparametre har kun i begrænset omfang kunnet tjene til dokumentation af, at nogle af stofferne nedbrydes i/nær kildeområdet ved denne lokalitet. Specielt i fanen, hvor stofkoncentrationerne er lavere, er det vanskeligt at bedømme, om redoxforholdene er påvirket af nedbrydning af tjærestoffer, idet forholdene i magasinet er naturligt reducerede. Dette må forventes også at gøre sig gældende ved mange andre lokaliteter.

Redoxforholdene er imidlertid af afgørende betydning for, om stofferne nedbrydes og i givet fald hvor hurtigt. Det er derfor af stor betydning, at der foretages målinger af redoxparametrene for vurdering af redoxforholdene og dermed nedbrydningspotentialer.

## 10.3 Specifikke nedbrydningsprodukter

En nyere teknik er bestemmelse af specifikke nedbrydningsprodukter. I dette tilfælde er der analyseret for specifikke anaerobe nedbrydningsprodukter af TEXmN'er. Detektion af de specifikke nedbrydningsprodukter er dokumentation for nedbrydning af det specifikke stof. Da nedbrydningsprodukterne ikke akkumuleres men nedbrydes videre, er manglende detektion ikke udtryk

for persistens. Et tilstrækkeligt lavt detektionsniveau for nedbrydningsprodukter i det forurenede grundvand er afgørende for anvendelse af metoden. På denne lokalitet var metoden succesfuld og dokumenterede anaerob nedbrydning af flere TEXmN'er i det kraftigt forurenede område. Desværre findes der ikke noget specifikt nedbrydningsprodukt af benzen. For de øvrige stofgrupper er der kun kendskab til enkelte specifikke nedbrydningsprodukter, og analyser herfor var ikke tilgængelige for projektet.

#### 10.4 Isotopfraktionering

En anden nyere teknik er isotopfraktionering. Nedbrydning af organiske stoffer kan bevirke en ændring i sammensætningen af stabile kulstofisotoper i stoffet. Denne teknik kan anvendes til dokumentation for nedbrydning af en række organiske stoffer, men er kun tilgængelig for en del af tjærestofferne. Blandt tjærestofferne har metoden hidtil fortrinsvis været anvendt for BTEX'erne. Isotopfraktioneringen ved nedbrydningen af BTEX'er er forholdsvis lille, hvilket bl.a. er relateret til det høje antal kulstof i molekylerne.

Metoden er på denne lokalitet anvendt for BTEX. Metoden dokumenterede nedbrydning af TEX i kildeområde og fane i fin overensstemmelse med detektionen af de specifikke nedbrydningsprodukter. For benzen viste metoden ingen nedbrydning af benzen i den koncentrerede del af fanen og yderst i fanen var koncentrationsniveauet for lavt for bestemmelse af isotopfraktion. Metoden var således velegnet for vurdering af nedbrydning ved denne lokalitet men ikke tilstrækkeligt følsom for benzen yderst i fanen. Potentialet for brug af metoden er godt, men det kan øges ved udvikling af en metode med forbedret følsomhed.

De nyere teknikker – specifikke nedbrydningsprodukter og isotopfraktionering – er ikke et alternativ til traditionelle metoder, og de bør således altid anvendes sammen med de traditionelle metoder.

#### 10.5 Nedbrydningsforsøg

En styrke ved de ovennævnte metoder er, at de måles på prøver fra forureningsfanen og giver direkte information om processer i fanen. I flowssystemer, hvor der løbende sker opløsning, transport og fortynding af stofferne, er det vanskeligt at vurdere, om et stof nedbrydes langsomt eller er persistent. I flaskeforsøg kan effekten på koncentrationen af et problemstof ved nedbrydning adskilles fra effekter af opløsning og fortynding. Når de omtalte nyere feltteknikker ikke er til rådighed for alle relevante stoffer, er laboratorieforsøg med materialer fra lokaliteten en mulighed for belysning af nedbrydningspotential.

En stor udfordring ved opsætning af laboratorieforsøg er at opnå og bibeholde forhold, som er repræsentative for forholdene i forureningsfanen. Der kan være betydelig variation i forholdene lokalt i fanen/magasinet, så alene det at udtage materialer og grundvand, som er repræsentative for hele eller dele af en forureningsfane, er en udfordring. Den efterfølgende homogenisering og opblanding af materiale og grundvand må naturligvis føre til en vis ændring af forholdene. Hertil kommer så den påvirkning, som kan/vil ske under prøvetagning og opsætning af forsøgene samt den efterfølgende håndtering.

Nedbrydningsforsøg i flasker i laboratoriet med materiale fra lokaliteten er i dette projekt anvendt til at belyse nedbrydningspotential naturligt og ved



stimulering samt til at bestemme nedbrydningsrater for udvalgte problemstoffer.

Som følge af den komplekse geologi og smalle forureningsfane ved lokaliteten, var det yderst vanskeligt at sikre udtagelse af repræsentative materialer til forsøgene. Desuden viste det sig ikke muligt at udtage intakte materialer fra dele af magasinet. Ved sammensætningen af materialer og grundvand er det tilstræbt at skabe forhold repræsentative for forskellige dele af fanen. Desuden er det tilstræbt, at undgå påvirkning af forholdene under udtagelse af materialer og forsøgsopsætning samt håndtering.

Det er ved forsøgene lykkedes at opnå forhold som ligger tæt op ad forholdene i dele af forureningsfanen. Men forholdene var tilsyneladende ikke fuldt repræsentative for den centrale del af fanen, hvor den kraftigste forurening og de mest reducerede forhold er truffet. Det er vanskeligt at vurdere, i hvor høj grad dette skyldes, at det tilgængelige materiale fra magasinet/fanen ikke var repræsentativt for forholdene i den centrale del af fanen, og i hvor høj grad det er relateret til påvirkninger ved udtagelse, opsætning og hændelser i forbindelse med håndteringen.

Nedbrydningsforsøgene har for denne lokalitet vist, at der er et godt potentiale for nedbrydning af problemstofferne udenfor den centrale del af fanen, hvor forholdene er kraftigst reducerede, samt at nitrat stimulerer nedbrydningen. Der er set en fin overensstemmelse mellem flaskeforsøgene og feltresultaterne mht., hvilke problemstoffer der først nedbrydes, og hvilket der er tungest nedbrydeligt. Nedbrydningsforsøgene har således udgjort et væsentligt led i "line of evidence" på trods af vanskelighederne med at opnå/bibeholde repræsentative forhold i flaskerne. Men vanskelighederne med at opnå repræsentative forhold illustrerer vigtigheden af ikke at lade nedbrydningsforsøg stå alene, men at forholde sig kritisk til resultaterne og anvende disse i sammenhæng med feltundersøgelser.

### 10.5.1 Nedbrydningsrater

På basis af nedbrydningsforsøg er det muligt at bestemme lokale nedbrydningsrater for stofferne. Nedbrydningsraterne vil ofte være meget afhængige af forholdene, herunder tilgængeligheden af elektronacceptorer. Det er således meget vigtigt at forholde sig kritisk til, hvilke forhold forsøgene repræsenterer, og hvilke forhold der hersker i forureningsfanen. De meget varierende forhold, som kan optræde i en forureningsfane eller generelt i et magasin, betyder, at der kan være meget varierende nedbrydningsrater i forskellige dele af en forureningsfane. Flaskeforsøg vil således kun repræsentere den del af en fane, som optræder under tilsvarende forhold.

I de udførte forsøg blev målt meget høje nedbrydningsrater for specielt benzen og thiophen. Det skabte nogen usikkerhed omkring, hvorvidt hændelser i starten af forsøgene kunne have påvirket forholdene, således at nedbrydningen skete urealistisk hurtigt. Der er dog ikke umiddelbar sammenhæng mellem hændelserne og den hurtige nedbrydning. Det indikerer, at forholdene i flaskerne ikke repræsenterede den centrale del af fanen. Længst ude i fanen er forholdene mere reducerede, og her viser feltresultaterne faktisk også hurtig nedbrydning af disse stoffer. For de øvrige stoffer var nedbrydningsraterne typisk lavere og forskellige for forskellige flaskeserier, ligesom der specielt for 2,6-xyleneol var en betydeligt længere lag-fase. De mest realistiske nedbrydningsrater vurderet på basis af forsøgene for den ydre del af fanen har ved de

igangværende undersøgelser vist sig også at resultere i en realistisk faneudbredelse.

Nedbrydningsforsøgene har således vist sig ved kritisk anvendelse af resultaterne at være velegnede til at bedømme nedbrydningsrater lokalt, hvor tilstrækkeligt repræsentative forhold opnås i forsøgene.

Nedbrydningsrater fra flaskeforsøg kan ikke anvendes ukritisk og skal altid sammenholdes med de aktuelle forhold for brug ved risikovurderinger.

## 10.6 Stoftransportmodellering

Ved stoftransportmodellering for en forureningsfane kan strømning og fortynding kobles sammen med retardation ved sorption samt nedbrydning knyttet til redoxforhold. Dette giver mulighed for at opstille forskellige scenarier – f.eks. med forskellige nedbrydningsrater for forskellige zoner i magasinet – og sammenligne scenarierne med forureningsudbredelsen. Efter kalibrering i forhold til målte koncentrations niveauer kan stoftransportmodellering anvendes til støtte for risikovurdering, herunder vurdering af behov for supplerende undersøgelser, og vurdering af evt. tiltag over for forureningen.

Ved RTA er foretaget stoftransportmodellering for udvalgte problemstoffer. Kildestyrken i modellen er simplificeret til et konstant input, der er således ikke taget højde for variation i udvaskning over tid i modellen. Da de geologiske og dermed strømningsmæssige forhold ved RTA er meget komplekse er det ikke forsøgt at få den simulerede fane til at falde nøjagtigt sammen med den reelle fane, i stedet er sammenligninger gjort for maksimal koncentrationer i en given afstand, og skift i redoxzoner (og dermed nedbrydningsrater) er indlagt for afstande svarende til de afstande, hvor den reelle fane er vurderet at passere disse. Dette koncept har vist sig velegnet for RTA fanen.

For RTA er stoftransportmodellen anvendt til at simulere scenarier med forskellige nedbrydningsrater, dels de ved nedbrydningsforsøgene bestemte rater og dels lavere rater. Udbredelsen af stofferne i simuleringerne er så sammenholdt med målte koncentrationsniveauer. Derved har det været muligt at bedømme, indenfor hvilket interval fanen måtte ligge, og derved hvor stor en ressource, der kunne være påvirket. Om end placeringen af nye boringer fortrinsvis er fastlagt ud fra de geologiske og dermed strømningsmæssige forhold og ud fra forureningspåvirkningen i eksisterende boringer, har modelleringen derved bidraget til fastlæggelse af i hvilken afstand ny viden primært ville bidrage til vurdering af forureningsudbredelsen ved sammenligning med simuleringerne.

I dette tilfælde har stoftransportmodelleringen været anvendt meget interaktivt sammen med geologiske og kemiske data og været med til at validere brugen af nedbrydningsrater fra nedbrydningsforsøgene. Dette kræver relativt kompleks stoftransportmodellering med mulighed for horizontal og vertikal zoning og tilskrivning af forskellige nedbrydningsrater mv. i zonerne. Til gengæld har det i dette tilfælde vist sig at være et meget stærkt værktøj. For optimal anvendelse af stoftransportmodellering kræves ret detaljeret viden om/tolkning af geologiske/hydrogeologiske forhold, forureningsforhold og nedbrydningsforhold. I dette tilfælde er ikke anvendt sekventiel nedbrydning, ved andre forureningstyper er der imidlertid ofte behov for dette.

## 10.7 "Line of evidence"

Metoderne til vurdering af naturlig nedbrydning beskrevet ovenfor er hver især stærke kort i vurderingen. Ingen af dem kan dog stå alene, styrken består i at anvende dem sammen og interaktivt. Specielt for en kompleks forurening og geologi som ved RTA er der behov for alle metoderne for at opnå "line of evidence" for den rette tolkning af betydningen af den naturlige nedbrydning og dermed udbredelsen af forureningen, som ligger til grund for risikovurdering og vurdering af behovet for yderligere tiltag.



# Referenceliste

- /1/ Broholm, M.M., 2005. Fyns Amt, Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Litteraturstudie for tjærestoffer og vurdering af grundvandsrisiko fra Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Miljø og Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet.
- /2/ Ringe Tjære- og Asfaltfabrik, Ringe. Konceptuel model og oplæg til undersøgelser. Orbicon, april 2005.
- /3/ Fyns Amt. Ringe Tjære og Asfaltfabrik. Supplerende undersøgelse af grundvandsforurening i kildeområde og forureningsfane. Orbicon, Januar 2007.
- /4/ Fyns Amt. Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Naturlig nedbrydning af tjærestoffer i grundvandsmagasinet. Udviklingsprojekt. Feltundersøgelse. Lektor Mette M. Broholm, Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet. December 2006.
- /5/ Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Anaerobe nedbrydningsforsøg. DHI Institut for Vand og Miljø. December 2006.
- /6/ Fyns Amt. Ringe Tjære og Asfaltfabrik. Opstilling af detaljeret grundvandsmodel. Orbicon, December 2006.
- /8/ Geologisk model af RTA-Grunden ved Villavej i Ringe. En 3-D geologisk model af kildeområde og faneområde ved den forurenede grund ved den tidligere Ringe Tjære Asfalt fabrik på Villavej i Ringe. Knud Erik Klint & Frants von Platen-Hallermund, Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse. 2006.
- /9/ Geologisk model af RTA-grunden i Ringe. En 3-D geologisk model af området omkring RTA-grunden på Villavej i Ringe. GEUS, 2004.
- /10/ Fyns Amt. Ringe Tjære- og Asfaltgrund, RTA. Delelement til afværgekatalog. Konceptuel model. NIRAS, april 2005.
- /11/ Müller, J.G., Chapman, P.J., Prichard, P.H., 1989. Creosote Contaminated Sites. Their potential for bioremediation. Environ. Sci. Tech., 23, 1197-1201.
- /12/ Johansen, S.S., Hansen, A.B., Mosbæk, H., Arvin, E., 1997. Identification of heterocyclic and other organic compounds in ground water at creosote-contaminated sites in Denmark. GWMR, spring 1997, 106-115.
- /13/ Broholm, M.M., Jones, I., Torstensson, D., Arvin, E., 1998a. Groundwater contamination from a coal carbonization plant. In: Lerner, D.N., Walton, N.R.G. (eds.). Contaminated land and groundwater: Future directions. Geological Society, London, Engineering Geology Special Publications, 14, 159-165.

- /14/ Broholm, M.M., 1998b. Retardation and degradation of coal-tar compounds in fractured geologic media. Ph.D. thesis. Technical University of Denmark.
- /15/ Kemp & Lauritzen, 1992. Fyns Amt. Forureningsundersøgelse. Affaldsdepot nr. 473-14. Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Jordforureningsundersøgelse.
- /16/ Kemp & Lauritzen, 1995. Fyns Amt. Supplerende forureningsundersøgelse. Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. December 1995.
- /17/ Dyreborg, S., 1996. Microbial degradation of Water soluble creosote compounds. Ph.D. Thesis. Institut for Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet.
- /18/ Broholm, K., Jørgensen, P.R., Hansen, A.B., Arvin, E og Hansen, M., 1999a. Transport of dissolved creosote compounds in an intact macroporous clayey till column. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 309-329.
- /19/ Broholm, K., Hansen, A.B., Jørgensen, P.R., Arvin, E., Hansen, M., 1999b. Transport and biodegradation of creosote compounds in a large, intact, fractured clayey till column. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 331-348.
- /20/ Hinsby, K., McKay, L.D., Jørgensen, P.R., Lenczewski, M., Gerba, C.P., 1996. Fracture aperture measurements and migration of solutes, viruses, and immiscible creosote in a column of clay-rich till. *Ground Water*, 34, 1065-1075.
- /21/ Gmoets, J., Vanermen, G., De Vries, P. Van De Sterren, G., Weyting, K., 2002. NSO-heterocyclic compounds at MGP sites: Characterization and potential for bioremediation. Proceedings of the third international conference on chlorinated and recalcitrant compounds, 389-395.
- /22/ Kjeldsen, P., Christensen, T.H., 1996. Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20.
- /23/ Mackay, D., Shiou, W.Y., and Ma, K.C., 1992. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume I, II and IV. Lewis Publishers, Michigan.
- /24/ Zamfirescu, D., Grathwohl, P., 2001. Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gaswork site. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 407-427.
- /25/ Williams, G.M., Pickup, R.W., Thornton, S.F., Lerner, D.N., Mallinson, H.E.H., Moore, Y., White, C., 2001. Biogeochemical characterization of a coal tar distillate plume. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 175-197.
- /26/ Broholm, M.M., Broholm, K., Arvin, E., 1999a. Sorption of heterocyclic compounds on natural clayey till. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 183-200.
- /27/ Broholm, M.M., Broholm, K., Arvin, E., 1999b. Sorption of heterocyclic compounds from a complex mixture of coal-tar compounds on natural clayey till. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 201-226.

- /28/ Broholm, M.M., Broholm, K., Arvin, E., 1999c. Diffusion of heterocyclic compounds from a complex mixture of coal-tar compounds in natural clayey till. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 227-247.
- /29/ Broholm, K., Nilsson, B., Sidle, R.C., Arvin, E., 2000. Fate of dissolved creosote compounds in fractured clayey till, a field experiment. *J. Contam. Hydrol.*, 41, 309-329.
- /30/ Karickhoff, S.W., Brown, D.S., and Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.*, 13: 241-248.
- /31/ Vulava, V.M., McKay, L.D., Broholm, M.M., McCarthy, J.F., Sayler, G.S., 2004. Dissolution and transport of coal tar compounds in a highly fractured limestone-shale saprolite monolith. Submitted to *J. Contam. Hydrol.*
- /32/ Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K., 1996a. The influence of creosote compounds on the aerobic degradation of toluene. *Biodegrad.*, 7, 97-107.
- /33/ Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K., 1996b. Effects of creosote compounds on the aerobic bio-degradation of benzene. *Biodegrad.*, 7, 191-201.
- /34/ Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K., 1997. Biodegradation of NSO-compounds under different redox-conditions. *J. Contam. Hydrol.*, 25, 177-197.
- /35/ WaterTech, 2003. Fyns Amt. Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Grundvandsmodel, prøvepumpning, mv. Endelig rapport. Oktober 2003.
- /36/ VKI, 1999. Undersøgelse af nedbrydningspotentiale i grundvandet ved Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Rapport til Fyns Amt.
- /37/ Broholm, M.M., Arvin, E., 2000a. Biodegradation of phenols in a sandstone aquifer under aerobic conditions and mixed nitrate and iron reducing conditions. *J. Contam. Hydrol.*, 44, 239-273.
- /38/ Broholm, M.M., Crouzet, C., Arvin, E., Mouvet, C., 2000b. Concurrent nitrate and Fe(III) reduction during anaerobic biodegradation of phenols in a sandstone aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 44, 275-300.
- /39/ Bockelmann, A., Ptak, T., Teutsch, G., 2001. An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gas-work site. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 429-453.
- /40/ King, M.W.G., Barker, 1999a. Migration and natural fate of a coal tar creosote plume. 1. Overview and plume development. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 249-279.
- /41/ King, M.W.G., Barker, J.F., Devlin, J.F., Butler, B.J., 1999b. Migration and natural fate of a coal tar creosote plume. 2. Mass balance and biodegradation indicators. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 281-307.
- /42/ Thornton, S., Quigley, S., Spence, M.J., Banwart, S.A., Bottrell, S., Lerner, D.N., 2001. Processes controlling the distribution and natural attenuation of dissolved phenolic compounds in a deep sandstone aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 233-267.

- /43/ Spence, M.J., Bottrell, S.H., Higgo, J.J.W., Harrison, I., Fallick, A.E., 2001a. Denitrification and phenol degradation in a contaminated aquifer. *J. Contam Hydrol.*, 53, 305-318.
- /44/ Spence, M.J., Bottrell, S.H., Thornton, S.F., Lerner, D.N., 2001b. Isotopic modelling of the significance of bacterial sulphate reduction for phenol attenuation in a contaminated aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 285-304.
- /45/ Broholm, K., Arvin, E., 2001. Biodegradation of creosote compounds: Comparison of experiments at different scales. *GWMR*. Fall 2001, 101-108.
- /46/ Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K., 1998. Concomitant aerobic biodegradation of benzene and thiophene. *Env. Toxicol. Chem.*, 17(5), 851-858.
- /47/ Reitzel, L.A., 2005. Quantification of natural attenuation using analytical-chemical tools. Ph.D.-thesis. Environment and Resources. Technical University of Denmark. ISBN 87-89220-81-1.
- /48/ Griebler, C., Safinowski, M., Vieth, A., Richnow, H.H., Meckenstock, R.U., 2004: Combined application of stable carbon isotope analysis and specific metabolites determination for assessing in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a tar oil-contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 617-631.
- /49/ Rivas, I.M., Mosbæk, H., Arvin, E., 2003. Product formation from thiophene by a mixed bacterial culture. Influence of benzene as growth substrate. *Water Research*, 37, 3047-3053.
- /50/ Broholm, M.M., Hunkeler, D., Abe, Y., Jeannotat, S., Aravena, R., Westergaard, C., Jacobsen, C.S., og Bjerg, P.L., 2007. Vurdering af naturlig nedbrydning af PCE i grundvandsmagasin ved isotopfraktionering. Udkast til teknologirapport til udgivelse af Miljøstyrelsen.
- /51/ Bouchard, D., Hunkeler, D., Gaganis, P., Aravena, R., Höhener, P., Broholm, M., Kjeldsen, P., (2005). Carbon isotope fractionation during migration of petroleum hydrocarbon vapors in the unsaturated zone: field experiment at Værløse Airbase, Denmark, and modeling. *Environ. Sci. Technol.*, In print.
- /52/ Peter, A., Steinbach, A., Liedl, R., Ptak, T., Michaelis, W., Teutsch, G., 2004. Assessing microbial degradation of o-xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analyses. *J. Contam. Hydrol.*, 71, 127-154.
- /53/ Richnow, H.H., Annweiler, E., Michaelis, W., 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.