# Oprensning af forureningsfaner i grundvand

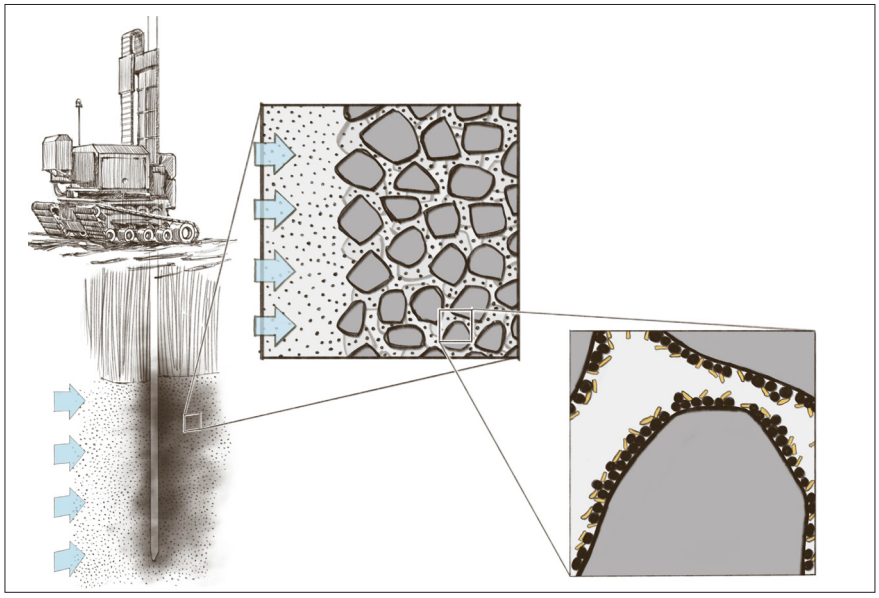
Forureningsfaner i grundvandsmagasiner, hvor kilden ikke kan lokaliseres, oprenses traditionelt ved oppumpning og rensning af det forurenede grundvand. Dette er typisk en langvarig og ressourcekrævende proces. I dette udviklingsprojekt er der for første gang i Danmark testet en nyere in-situ metode med sorption og efterfølgende nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler. Virker det i praksis i typiske danske grundvandsmagasiner?

Dorte Harrekilde, Mette M. Broholm, Annika Sidelmann Fjordbøge, Cecilie F. Ottosen & Nina Tuxen

Der er mange forurenede lokaliteter, hvor forureningskilden enten er fjernet, vanskeligt tilgængelig eller ikke kan lokaliseres. Der kan dog stadig være en forureningsfane i grundvandet, som kan udgøre en risiko overfor værdifuldt grundvand. Traditionelt håndteres forureningsfanerne ved at oppumpe og rense det forurenede grundvand (Pump&Treat). Pump&Treat er som oftest en langsommelig afværgemetode, der kræver ressourcer til drift og monitering i mange år.

Der er derfor et behov for at udvikle og teste nye metoder til at afværge danske grundvandsforureninger med chlorerede opløsningsmidler (tetrachlorethylen (PCE) og trichlorethylen (TCE)) og deres nedbrydningsprodukter (dichlorethylener (DCE) og vinylchlorid (VC)) mere effektivt. En af de lovende metoder (se figur 1) er in-situ anvendelse af aktivt kul kombineret med reduktiv dechlorering til oprensning af en grundvandsfane med chlorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter (fremover kaldt chlorerede ethener). Metoden er afprøvet på en lokalitet med en typisk østdansk geologi og hydrogeologi med et sandmagasin under et dæklag af moræneler.

Formålet med projektet er at teste og dokumentere effekten af metoden. Det er ikke et mål at oprense selve forureningen, men gennem moniteringen at forstå de involverede processer dvs. fordeling af reaktanter i grundvandsmagasinet, sorption af chlorerede ethener og biologisk nedbrydning af stofferne ved stimuleret reduktiv dechlorering (SRD).



*Figur 1. Injektion af PlumeStop® med aktivt kul (sort), som ved sorption tilbageholder forureningsstofferne i en reaktiv barriere. Zoom illustrerer bakterier (gule), der sætter sig på det aktive kul for at nedbryde de chlorerede stoffer.*

Projektet er rapporteret i /1/, hvortil der henvises for nærmere beskrivelse af dokumentationsværktøjer, monitering og resultater. Projektet er gennemført af Region Hovedstaden i samarbejde med DTU Sustain, Regenesis og Rambøll.

## Afværgemetode

Metoden består af etablering af en reaktiv barriere ved injektion af partikler af aktivt kul (PlumeStop®) i grundvandsmagasinet, se figur 2, efterfulgt af injektion af elektrondonor og bakteriekultur. Det aktive kul danner en permeabel barriere i undergrunden og sorberer de chlorerede ethener. Donor og bakterier vil efterfølgende medvirke til nedbrydning af de chlorerede ethener ved SRD (TCE→DCE→VC→ethen). Herved vil det grundvand, der strømmer ud af behandlingszonen være renset. I forhold til Pump&Treat kræver metoden ikke aktiv vedligeholdelse, men kun begrænset monitering for at sikre, at processerne forløber som tiltænkt.

PlumeStop® består af kulstofpartikler på 1-2 $\mu$m suspenderet i vand. Kulstofpartiklerne er overfladebehandlet med polymerer og tilsætningsstoffer, hvilket forbedrer fordelingen af kulstoffet på jordpartiklerne og minimerer sammenklumpning af kulstoffet. Tilsætningsstofferne og kulstoffet er vurderet ikke at kunne forurene grundvand.

Elektrondonoren er en viskøs polylaktat ester bestående af glycerol tripolylaktat, glycerin og mælkesyre, og er designet til at frigive donor i op til 5 år.

Bakteriekulturen indeholder bakterier og gener, der er nødvendige for at SRD kan foregå, bl.a. *Dehalococcoides* sp., TCE Reductase, vinylchlorid reductase og *Dehalogenimonas* sp.

## Etableret afværgesystem

Grundvandet, der især er forurenet med trichlorethylen (TCE op til ca. 1.200 $\mu$g/l), findes i et sandmagasin, som er overlejret af moræneler. Den forurenede grundvandsfane findes i 12-20 m's dybde. En reaktiv permeabel væg, som dermed udgør behandlingszonen, er etableret på tværs af grundvandets strømningsretning over hele fanens dybde for at sorbere og nedbryde de chlorerede ethener. TCE nedbrydes ved SRD ved sekventiel dechlorering via dichlorethylener (primært cis-DCE) og vinylchlorid (VC) til ethen.

Injektion af PlumeStop®, donor og bakteriekultur er udført i to omgange. Første injektion dækkede det meste af forureningsfanens bredde på 30 m med 12 injektionspunkter. Første injektion foregik i faste filtre/boringer, hvor reaktanter blev injiceret i adskilte dybdeintervaller hver meter. Intensiv monitering efter injektionen viste, at fordelingen (og mængden) af PlumeStop® var utilstrækkelig, og at antallet af aktive bakterier ikke var højt nok. Derfor blev der udført en reinjektion i et mindre område (10 m) af fanen med 5 injektionspunkter.

Reinjektionen adskilte sig fra den første injektion ved, at der foruden reinjektion i et af de faste punkter blev foretaget dybdediskrete injektioner (hver 5-10 cm over dybden) ved direct push i 4 punkter. Der blev udvist større forsigtighed omkring injektionen af bakteriekultur og tilsat næringsstoffer for øget effektivitet af SRD. Endvidere blev der foretaget kontinuerte målinger af injektionstryk og -flow, og udtaget vandprøver og foretaget kontrolmålinger i nærmeste moniteringsboringer. En grundig gennemgang af injektionsmetoder inkl. fordele og ulemper er givet i /2/.

## Monitering

Grundvandsboringer er etableret med henblik på monitering af kemiske og mikrobiologiske parametre før og efter etablering af afværgesystemet. I alt er der etableret mere end 70 filtre, her fokuseres på et transekt placeret i grundvandets strømningsretning. Der er udført 13 moniteringsrunder, hvilket giver et meget omfattende datasæt.

For at monitere afværgeeffekten er der i udviklingsprojektet afprøvet mange forskellige dokumentationsværktøjer, /1/, hvoraf de vigtigste er vist i tabel 1. Et af de mest brugte og anvendelige værktøjer er udtagning af niveauspecifikke vand- og jordprøver via direct push.

Jordprøverne er, efter udtagning og iltning, visuelt inspiceret mhp. at kortlægge sorte/grå PlumeStop® lag. På jordprøver med PlumeStop® er der desuden udført bestemmelse af sorptionskapaciteten, /3/.

Vandprøverne er analyseret for chlorerede ethener, dechlorerende bakterier og stabile kulstofisotoper, der har vist sig at være uundværlige værktøjer i vurderingen af de processer, der reducerer indholdet af chlorerede ethener.

## Fordeling af reaktanter

Sorptionskapacitetstestene samt de visuelle

*Figur 2. Vand med PlumeStop® inden injektion i grundvandsmagasinet – kan det virkeligt fjerne de chlorerede stoffer?*

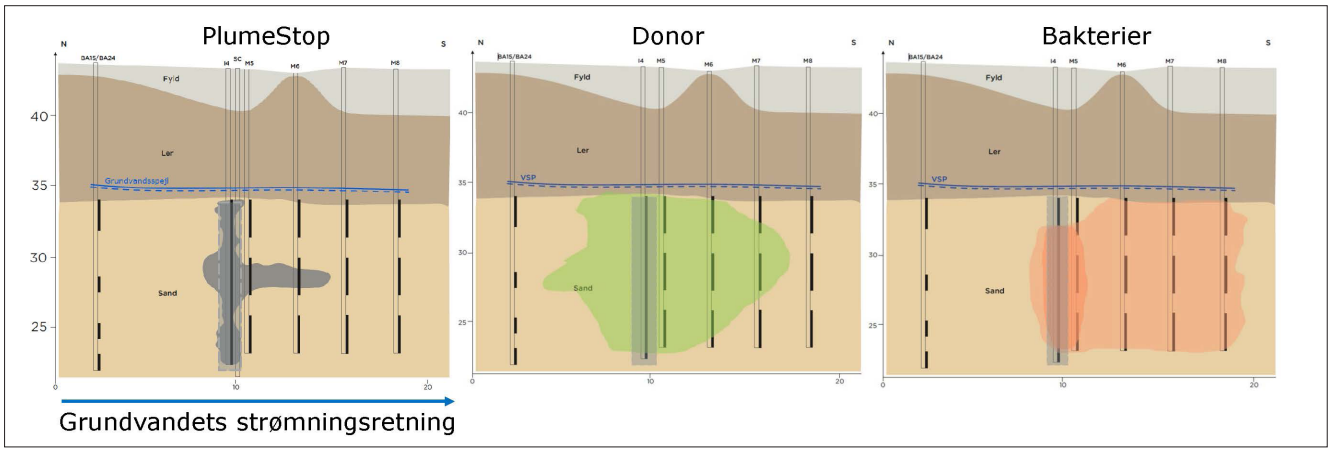
observationer af PlumeStop® i jord- og vandprøver viser, at PlumeStop® efter reinjektionen er godt fordelt i den øverste og midterste del af grundvandsmagasinet men mere ujævnt i den nedre del af magasinet, se figur 3.

Donorfordeling er undersøgt bl.a. ved analyse af vandprøver for NVOC (non-volatile organic carbon). Analyseresultaterne viser, at donor er blevet godt fordelt både under første og anden injektion. Data viser, at donor efter anden injektion er spredt en anelse opstrøms injektionspunkterne som vist konceptuelt i figur 3. Data viser også, at der i den hurtigste strømningszone repræsenteret ved de midterste filtre er sket et fald i NVOC, og at donor her muligvis er ved at være opbrugt.

Fordelingen af bakterier efter første injektion var mangelfuld, og antallet af bakterier og gener var lavt og under det niveau, der giver en effektiv dechlorering. Årsagen er bl.a. vurderet at være sure forhold i grundvandsmagasinet omkring injektionspunktet pga. injiceret

*Tabel 1. Udvalgte dokumentationsværktøjer, fra /1/*

| Metode | Nedbrydning | Sorption | Fordeling | Kommentar |
|---|---|---|---|---|
| Traditionelle analyser | x | x | x | Analyse for CE, redoxparametre, NVOC osv. |
| CSIA | x | | x | Dokumenterer nedbrydningsgrad af CE. Viste uensartet fordeling af reaktanter |
| Mikrobielle analyser | x | | | Analyse for bakterier og gener, der kan nedbryde CE |
| Slug tests | | | x | Viste at de injicerede reaktanter og biologiske processer ikke ændrer jordens permeabilitet og grundvandets strømningsretning |
| Kornstørrelses-fordeling | | | x | Jordens pore throat størrelser estimerede, viste at reaktanterne ikke er for store til at kunne fordeles I jorden |
| Visuel inspektion af vand- og jordprøver | | | x | Forekomst at PlumeStop® i prøver brugt til vurdering af fordeling, kan ikke bruges til kvantificering af koncentration |
| Sorptionskapacitet | | x | x | Viste, hvor PlumeStop® er fordelt og estimerer sorptionskapaciteten |




*Figur 3. Fordeling af PlumeStop®, donor og bakterier i grundvandsmagasinet. Behandlingszonen er vist med grå kasse midt i billedet*

donor samt utilstrækkeligt indhold af næringsstoffer (N, P, vitamin B12) i magasinet, /4/.

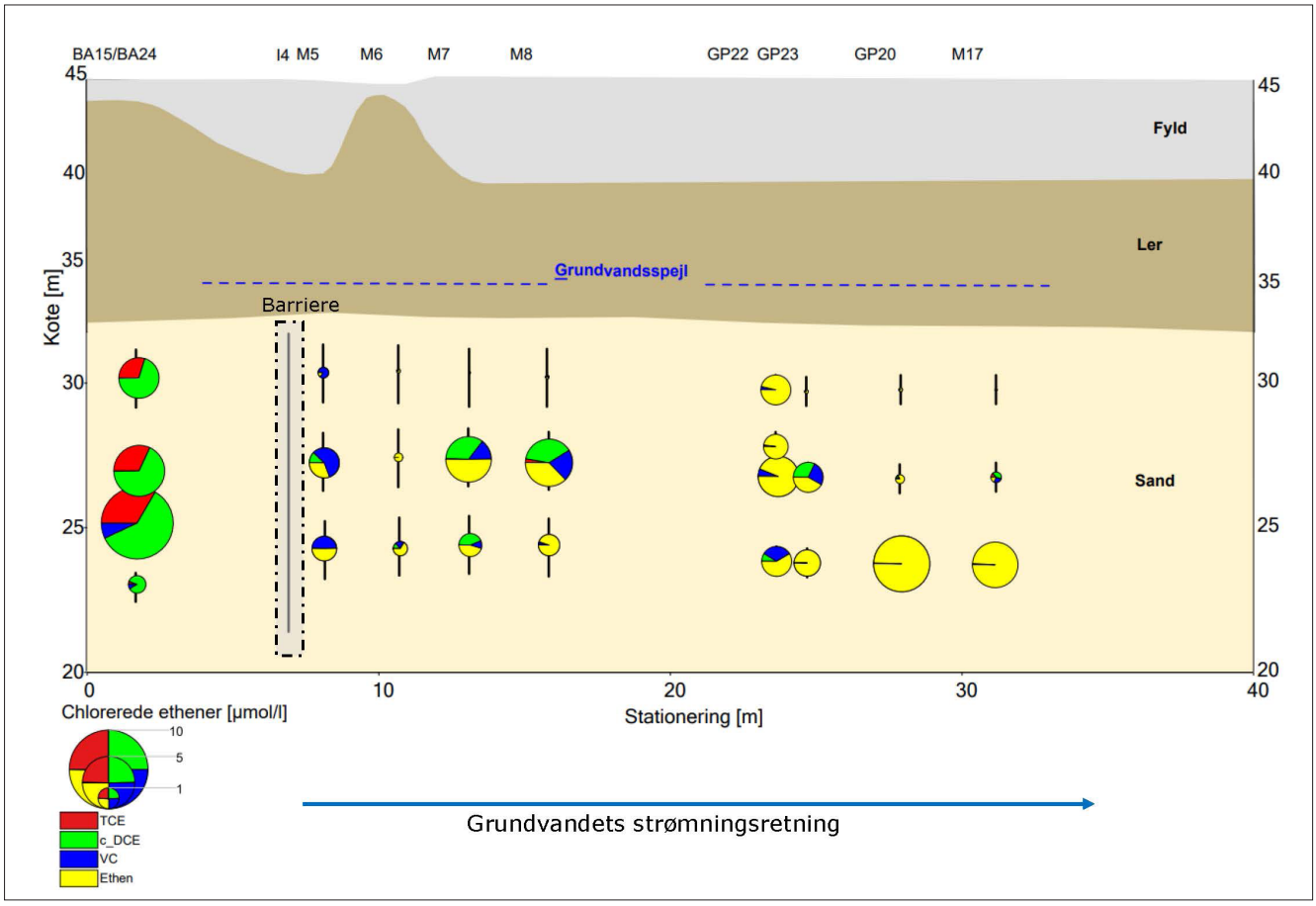
Ved reinjektionen blev donor og bakterier injiceret tidsmæssigt forskudt, der blev anvendt anaerobt vand ved injektionen, og der blev tilsat næringsstoffer. Efter reinjektion af bakterier viste de mikrobielle analyser, at de dehalogenerende bakterier er godt fordelt i behandlingszonen og nedstrøms, figur 3. De sidste moniteringsrunder viser, at antallet af bakterier i behandlingszonen er begyndt at falde, og at antallet nedstrøms er stabilt. Data viser, at bakterierne er spredt udover behandlingszonen og danner en reaktiv zone nedstrøms selve behandlingszonen/barrieren med PlumeStop®.

## Sorption og nedbrydning

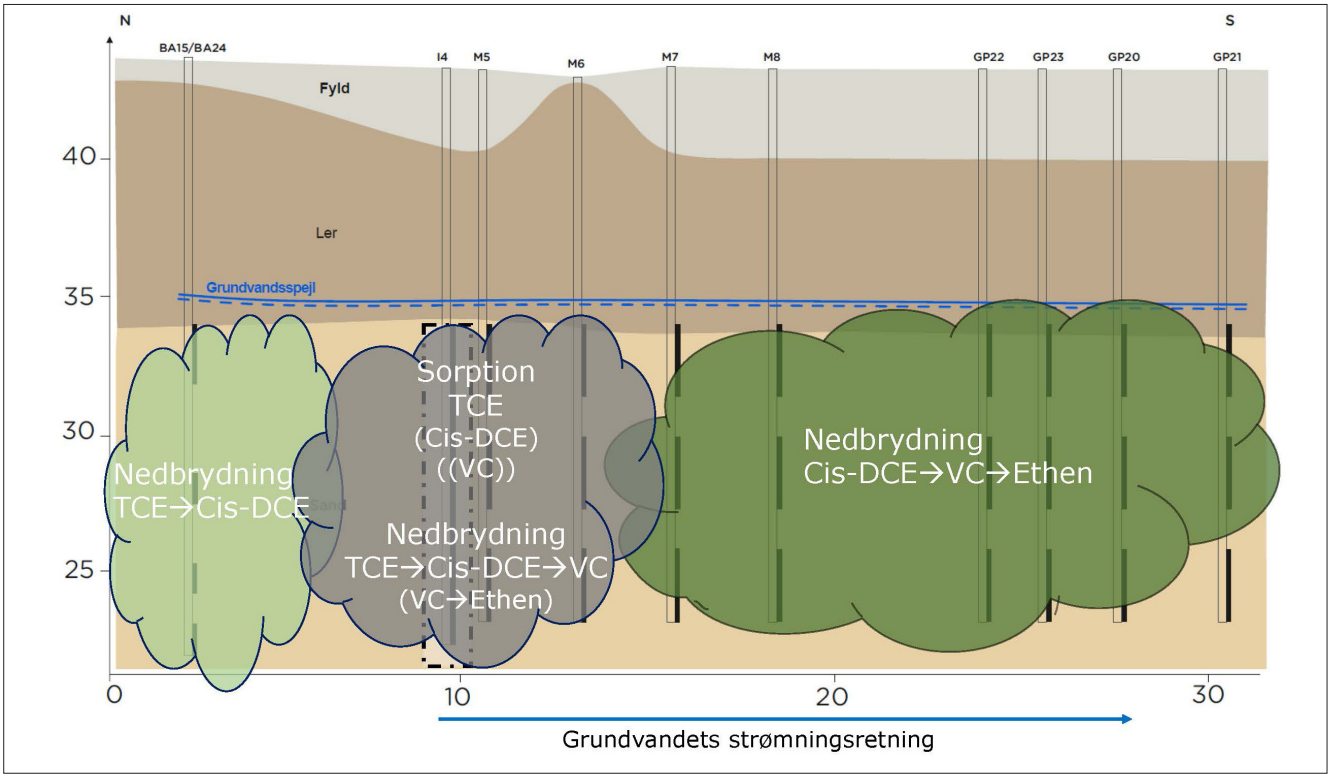
Der er varierende sorption i behandlingszonen med lokale forskelle selv indenfor meget korte afstande. Variationerne er vurderet at skyldes uens fordeling af PlumeStop® i magasinet. Der ses tydelig sorption, hvor fordelingen af PlumeStop® var god.

Redoxforholdene er velegnede til reduktiv dechlorering. Dette bekræftes af analyseresultater for chlorerede ethener og ethen, der er vist i figur 4. Fordelingen af disse stoffer viser, at der i behandlingszonen er en dominans af VC, mens ethen bliver mere dominerende nedstrøms. Der sker nedbrydning i og umiddelbart nedstrøms behandlingszonen i en afstand af ca. 20 m. Derudover antyder resultaterne, at der også desorberes DCE og VC fra PlumeStop® i behandlingszonen.

Andelen af ethen i vandprøverne overstiger andelen af VC, hvilket antyder, at VC ikke akkumulerer, og samtidig at dechloreringen stedvist ikke foregår hurtigt nok til at ned-




*Figur 4. Fordeling af chlorerede ethener og ethen i vandprøver i det nedstrøms transekt, visende fuldstændig nedbrydning fra TCE via DCE og VC til ethen nedstrøms behandlingszonen.*




*Figur 5. Konceptuel forståelse af sorption og nedbrydning af de chlorerede ethener*

bryde alt produceret og indstrømmende VC. Fuldstændig nedbrydning til ethen sker dog længere nedstrøms.

## Erfaringer, implementering og perspektivering

Sorption og nedbrydning sker de steder, hvor PlumeStop®, donor og bakterier er blevet fordelt. Tolkning af de igangværende processer viser også, at der opstrøms behandlingszonen sker en omsætning af TCE til cDCE, som fortsætter i behandlingszonen, hvor de chlorerede ethener sorberes og hvor VC til dels nedbrydes til ethen. Længere nedstrøms behandlingszonen er der en reaktiv zone, hvor der sker en fuldstændig nedbrydning til ethen, jf. figur 5. Resultaterne viser, at selvom der er tale om et udviklingsprojekt, hvor hovedformålet ikke er at afværge forureningen, og selvom reaktanterne ikke i alle tilfælde er velfordelte i hele behandlingszonen, så er der alligevel nedstrøms behandlingszonen opnået så stor en fluxreduktion, at forureningen ikke længere udgør en risiko for grundvandsressourcen.

Helt overordnet er fordelingen af reaktanter det kritiske punkt. Hvis reaktanter er godt fordelt i behandlingszonen, så er der god basis for en succesfuld oprensning. Zoner med de højeste hydrauliske ledningsevner vil oftest være de zoner, hvor der transporteres mest forurening og det vil også være disse, der bestemmer behandlingszonens levetid. Der er i projektet givet en række forslag til, hvordan fordelingen af reaktanter kan dokumenteres /1/.

Det er vigtigt at overveje både, hvordan injektionen af reaktanter skal ske og i hvilken rækkefølge. Udviklingsprojektet har også vist vigtigheden af at anvende injektionsmetoder egnet til den specifikke geologi. Desuden bør injektionsforløbet dokumenteres undervejs f. eks. ved måling af tryk og flow.

Et robust moniteringsprogram sikrer, at afværgeeffekten overvåges med mulighed for at vurdere, om sorption og nedbrydning foregår i tilstrækkeligt omfang. Tilhørende alarm- og aktionskriterier er opsat, så det sikres, at der kan reageres, når det er nødvendigt. Det kan f.eks. være hvis data viser, at det er tid til at reinjicere donor for at holde gang i nedbrydningsprocessen. Projektet giver forslag til dokumentationsmetoder, der kan anvendes.

En analyse af bæredygtigheden af PlumeStop® kombineret med reduktiv dechlorering er gennemført og sammenlignet med Pump&Treat. Sammenligningen viser, at PlumeStop® med SRD er mere bæredygtigt end Pump&Treat især på de miljømæssige indikatorer, mens de samfundsmæssige og økonomiske indikatorer er scoret nogenlunde ens /5/.

Behandlingsmetoden er således fundet velegnet til typiske danske grundvandsmagasiner og er et mere bæredygtigt alternativ sammenlignet med Pump&Treat.

## Referencer

/1/ Region Hovedstaden. Documentation report – Remediation of chlorinated solvents in groundwater plumes. Prepared by Ramboll, June 2023 https://kmiregh.kontainer.com/folder/267736

/2/ Geosyntec. April 2022. Direct Push Technology Injection of Solid Amendments - Practitioner´s Guide. Prepared for the Capital Region of Denmark

/3/ Fjordbøge, A.S., Broholm, M.M, 2020. Assessment of the PlumeStop distribution based on depth discrete sorption capacity tests on core material. https://kmiregh.kontainer.com/folder/267736

/4/ Ottosen, C.B., Bjerg, P.L., Hunkeler, D., Zimmermann, J., Tuxen, N., Harrekilde, D., Bennedsen, L., Leonard, G., Brabæk, L., Kristensen, I.L., Broholm, M.M., 2021. Assessment of chlorinated ethenes degradation after field scale injection of activated carbon and bio-amendments: Application of isotopic and microbial analyses, J. Contam. Hydrol., 240, 103794.

/5/ Miljøstyrelsen, 2022. Sustainable Remediation. Methodology for Assessment. MP 2209/2022

Dorte Harrekilde (doh@ramboll.dk), chefkonsulent, Rambøll

Mette M. Broholm (mmbr@dtu.dk), lektor, DTU Sustain

Annika Sidelmann Fjordbøge (asfj@dtu.dk), seniorforsker, DTU Sustain

Cecilie F. Ottosen (ceot@dtu.dk), adjunkt, DTU Sustain

Nina Tuxen (nina.tuxen@regionh.dk), chefkonsulent, Region Hovedstaden