

Nedbrydning af 1,1,1-TCA ved stimuleret reduktiv dechlorering

Treatability-forsøg for lokaliteterne Baldersbækvej, Høje
Taastrup Vej og Vasbyvej.

Statusnotat
April 2010

Mette M. Broholm og Charlotte Scheutz
DTU Miljø

Indhold

INDHOLD	3
1 INDLEDNING	5
2 BALDERSBÆKVEJ	6
2.1 Donor og redoxforhold	6
Figur 2.2: Methanudvikling i flasker repræsenterende kildeområde og fane.	7
2.2 Nedbrydning af chlorerede ethaner	8
2.3 Nedbrydning af chlorerede ethener	10
2.4 Massebetragtning for chlorerede ethaner	11
3 HØJE TAASTRUP VEJ	14
3.1 Donor og redoxforhold	14
3.2 Nedbrydning af chlorerede ethaner	16
3.3 Nedbrydning af chlorerede ethener	17
3.4 Massebestemmelse	18
4 VASBYVEJ	20
4.1 Donor og redoxforhold	20
4.2 Nedbrydning af chlorerede ethaner	22
4.3 Nedbrydning af chlorerede ethener	24
4.4 Massebestemmelse	25
4.5 Dokumentation af nedbrydning ved isotopfraktionering	26
5 SAMMENFATTENDE VURDERING AF ANVENDELIGHEDEN AF STIMULERET REDUKTIV DECHLORERING PÅ LOKALITETER FORURENET MED 1,1,1-TCA.	29
BILAG	
1 BALDERSBÆKVEJ	
1.1 Donor, fermentering	
1.2 Redoxudvikling	
1.3 Nedbrydning af chlorerede ethaner	
1.4 Nedbrydning af chlorerede ethener	
2 HØJE TAASTRUP VEJ	
2.1 Donor, fermentering	
2.2 Redoxudvikling	
2.3 Nedbrydning af chlorerede ethaner	
2.4 Nedbrydning af chlorerede ethener	
3 VASBYVEJ	
3.1 Donor, fermentering	
3.2 Redoxudvikling	

- 3.3 Nedbrydning af chlorerede ethaner
- 3.4 Nedbrydning af chlorerede ethener
- 3.5 Isotopfraktionering

4 MASSEBESTEMMELSE

1 Indledning

Dette statusnotat beskriver den videre udvikling i treatabilitetsforsøgene rapporteret i Broholm et al. (2009). Baggrund, opsætning af forsøg og resultaterne fra den første del af forsøgene fremgår af Broholm et al. (2009). Efterfølgende er foretaget gentilsætning af donor og bakteriekulturer til en af hver replikat af de stimulerede og bioaugmenterede flasker (ulige nr.). Gentilsætning er foretaget efter prøvetagningen på dag 296 for Baldersbækvej og Høje Taastrup Vej og dag 259 for Vasbyvej. Der er anvendt samme type og mængde af donor og bakteriekulturer, som ved den indledende tilsætning. Friske kulturer er indhentet fra SiREM til gentilsætningen. Monitoringen er fortsat for alle flasker. I dette notat er resultaterne i figurer opdateret og de nye data samt den nye udvikling i flaskerne er beskrevet.

En opdateret tabeloversigt over udviklingen i treatability-forsøgene er givet i tabel 5.1. Ligeledes er alle data i bilagene opdateret.

2 Baldersbækvej

2.1 Oversigt over treatability-forsøg

I tabel 2.1 er givet en oversigt over treatability-forsøgene for Baldersbækvej. Indledende tilsætning af donor og kulturer er foretaget dag 0 til alle stimulerede og/eller bioaugmenterede flasker og gentilsætning er foretaget dag 296 til den ene replikat (ulige nr.), mængder er angivet i tabel 2.1.

Tabel 2.1. Baldersbækvej. Oversigt over treatabilityforsøg.

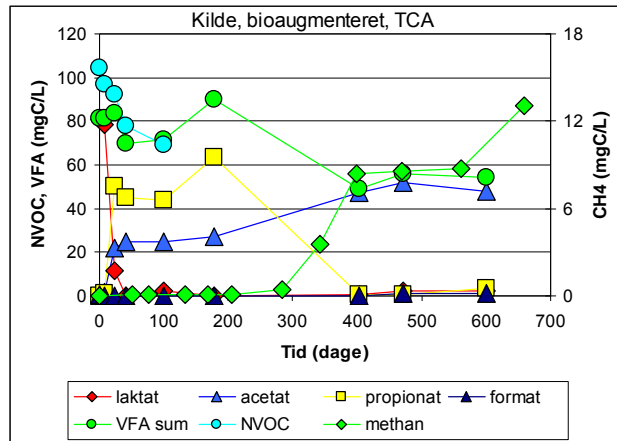
Flaske nr.	Område, materiale	Type	1,1,1-TCA konc. (µg/L)	PCE konc. (µg/L)	Laktat tilsat + gentilsat (µL opl.)	ACTIII tilsat + gentilsat (µL)	KB1 tilsat + gentilsat (µL)
1 og 2	Kilde, moræneler	Abiotisk kontrol (ak)	1000	0	0	0	0
3 og 4		Biotisk kontrol (bk)	1000	0	0	0	0
5		Stimuleret (ss)	1000	0	100+100	0	0
6		Stimuleret (s)	1000	0	100	0	0
7		Stimuleret (ss)	1000	1000	100+100	0	0
8		Stimuleret (s)	1000	1000	100	0	0
9		Bioaugmenteret (s++)	1000	0	100+100	150+150	150+150
10		Bioaugmenteret (s+)	1000	0	100	150	150
11		Bioaugmenteret (s++)	1000	1000	100+100	150+150	150+150
12		Bioaugmenteret (s)	1000	1000	100	150	150
13 og 14	Fane, Sand	Biotisk kontrol (bk)	500	0	0	0	0
15		Stimuleret (ss)	500	500	100+100	0	0
16		Stimuleret (s)	500	500	100	0	0
17		Bioaugmenteret (s++)	500	500	100+100	150+150	150+150
18		Bioaugmenteret (s+)	500	500	100	150	150

For type er I parantes angivet den i legends i figurer i dette notat anvendte forkortelse.

Efter afslutning af forsøgene med monitoring dag 601 er for alle flasker (undtaget nr. 7, 8, 11 og 12) foretaget kvantifikation - ved ekstraktion (i pentan) og analyse (GC-ECD) af ekstraktet - af det resterende total-indhold (sorberet og opløst i vand- og luftfase) af 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, PCE, TCE, cis-DCE og 1,1-DCE i flaskerne dag 721 (sammenhørende vandprøve er analyseret). Når flaskerne nr. 7, 8, 11 og 12 ikke er medtaget skyldes det, at udvikling og sammensætning i disse svarede til flasker nr. 5, 6, 9 hhv. 10 for chlorerede ethaner i vandfasen, og de chlorerede ethener var komplet omsat. CA, VC, ethen og ethan kan ikke kvantificeres ved metoden, idet de lavere kogepunkt end ekstraktionsmidlet og ikke kan adskilles. Sorption af disse stoffer, som er gasser, til sedimentet anses for forsvindende i forhold til indholdet i vand- og luftfase. Endvidere umuliggjorde en uidentificeret top i chromatogrammet kvantifikation af trans-DCE, som formentlig ikke var tilstede i betydelig mængde (lille trans-DCE:cis-DCE forhold i vandprøverne ved afslutning af forsøgene).

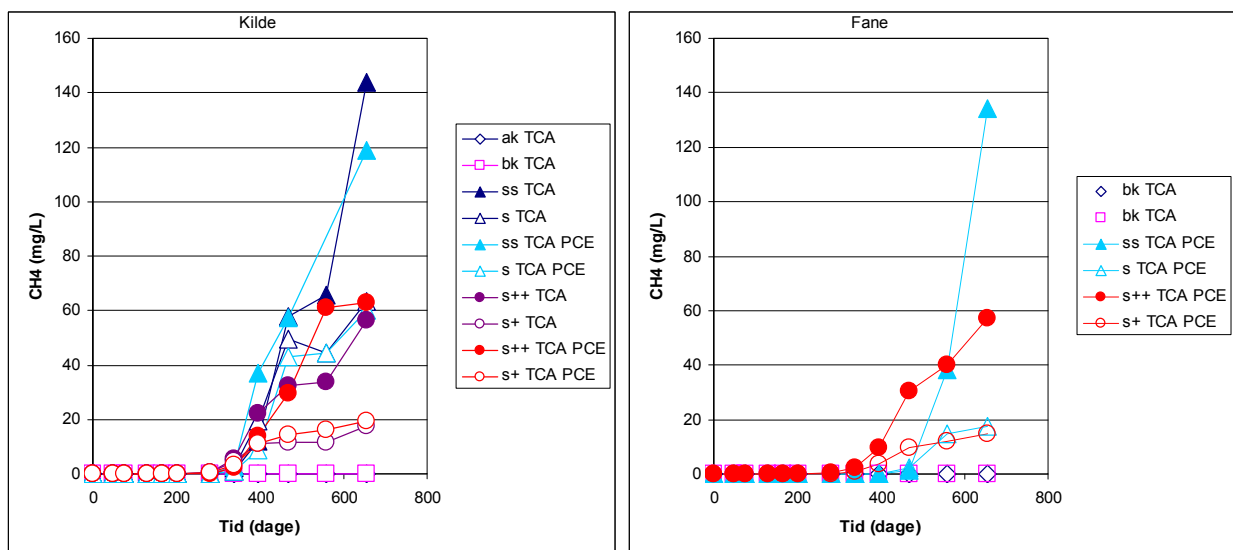
2.2 Donor og redoxforhold

Propionat fra fermenteringen af laktat er videre fermenteret til acetat og methan i stimulerede flasker og bioaugmenterede flasker repræsenterende kilde og fane, illustreret i figur 2.1. I flasker som er stimuleret og/eller bioaugmenteret igen efter prøvetagningen dag 296 observeres dannelse af propionat i små mængder dag 402 og mere acetat ved de 3 sidste prøvetagninger.



Figur 2.1: Fermentering af donor i bioaugmenteret flaske.

Efter omtrent et år se betydelig methandannelse i alle stimulerede og bioaugmenterede flasker repræsenterende kildeområde og fane, figur 2.2. Der sker generelt størst methandannelse i de flasker, som er stimuleret men ikke bioaugmenteret. I de stimulerede flasker omsættes acetat såvel som propionat sideløbende med methandannelsen, mens der i de bioaugmenterede flasker ikke ses omsætning men derimod dannelse af acetat ved omsætningen af propionat, bilag 1.1. For flasker repræsenterende fanen stiger methankoncentrationen lidt senere i stimulerede end i bioaugmenterede flasker, muligvis tegn på at det initielle indhold af methanogene bakterier i fanen er beskedent, figur 2.2.



Figur 2.2: Methanudvikling i flasker repræsenterende kildeområde og fane. Flasker med gentilsætning af donor og/eller kultur er her angivet ved udfyldt legend. Legend

forkortelse for flaske type fremgår af tabel 2.1, TCA eller PCE angiver at stoffet er tilsat flasken.

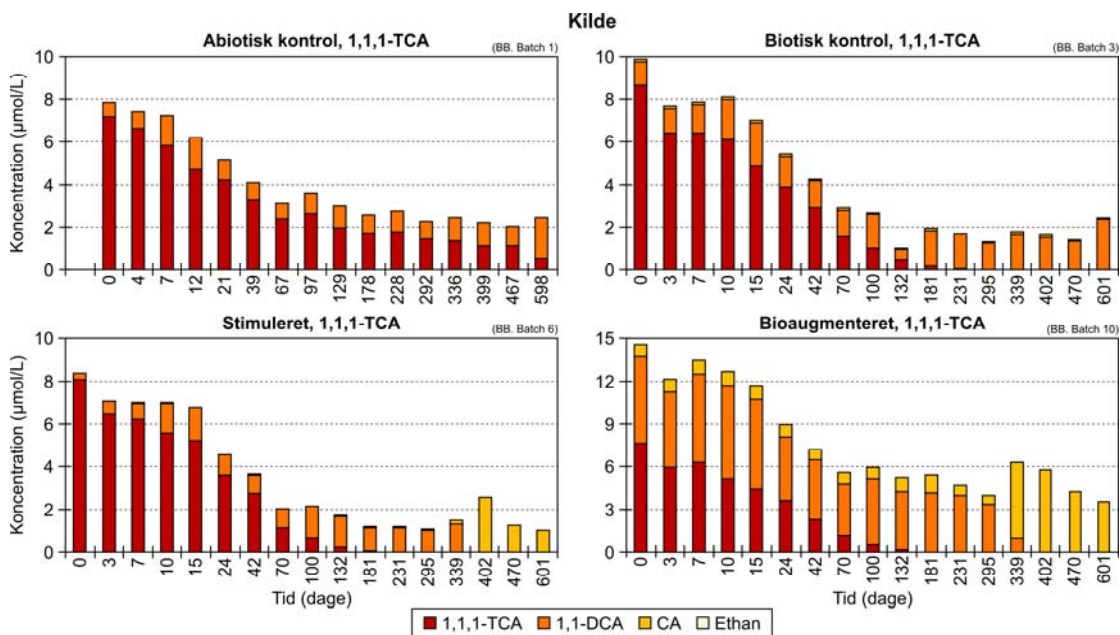
I biotiske kontroller bliver forholdene ikke methanogene (bilag 1.1), hvilket formodentlig skyldes donorbegrænsning.

1,1,1-TCA formodes at have været inhiberende for de methanogene bakterier og dermed være forklaringen på, at der er gået lang tid, fra sulfat var reduceret i stimulerede og bioaugmenterede flasker, til methandannelsen sætter ind, bilag 1.2.

Forløbet af udviklingen er ens i flasker med og uden gentilsætning, men methanproduktionen er ikke overraskende højere i flasker, hvor donor er gentilsat, figur 2.2.

2.3 Nedbrydning af chlorerede ethaner

Udviklingen i koncentrationer og sammensætning af chlorerede ethaner i flasker repræsenterende kildeområdet tilsat 1,1,1-TCA alene er illustreret i figur 2.3, og udviklingen i dechloreringsgrad ses i figur 2.5. For flasker tilsat såvel PCE som 1,1,1-TCA ses et tilsvarende forløb, bilag 1.3.

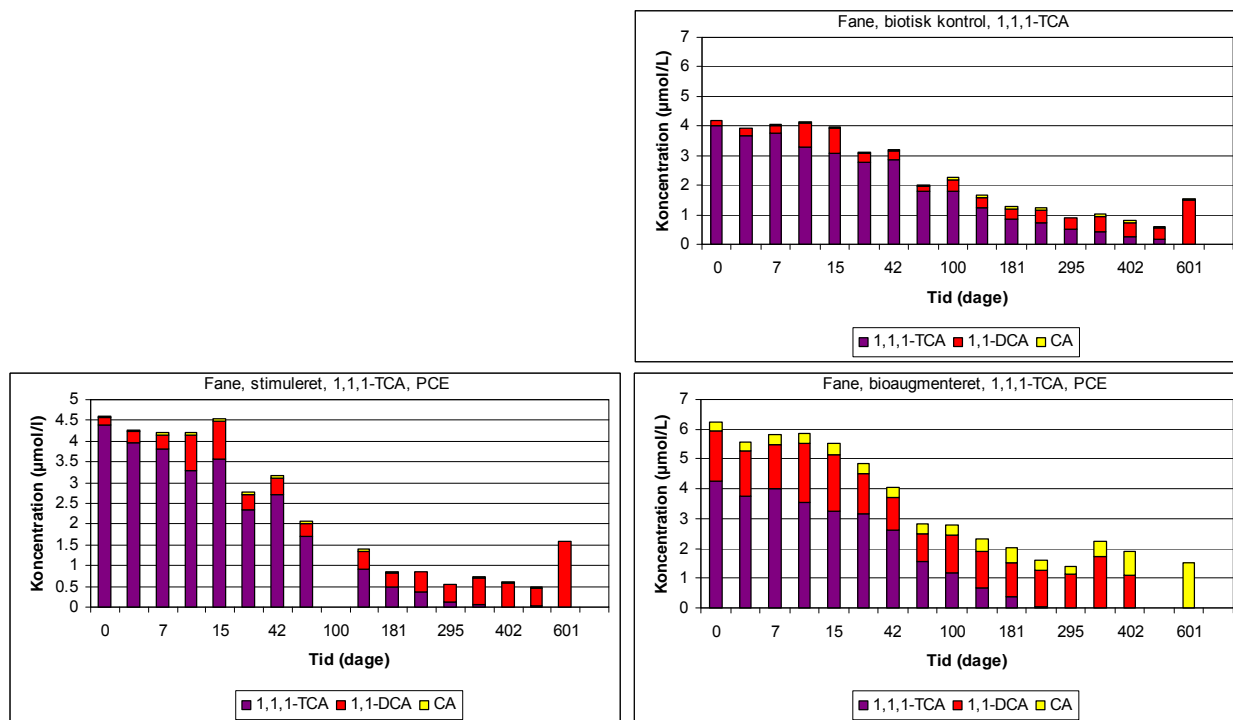


Figur 2.3: Nedbrydning af 1,1,1-TCA i abiotisk kontrol, biotisk kontrol, stimuleret flaske og bioaugmenteret flaske fra kildeområdet tilsat 1,1,1-TCA. Der er **ikke** foretaget gentilsætning af donor og kulturer til de illustrerede flasker.

I stimuleret og bioaugmenteret flaske repræsenterende kildeområdet nedbrydes 1,1-DCA til CA efter ca. 1 år, eller ca. 3-4 mdr. efter at TCA koncentrationen er aftaget til under detektionsniveau i vandfasen. I biotiske kontrol ses ikke nedbrydning af 1,1-DCA. Nedbrydningen af 1,1-DCA sker samtidig med stigningen i methan og omsætningen af propionat. Det kunne tyde på, at der kræves methanogene forhold for nedbrydning af 1,1-DCA. En anden mulighed er, at også 1,1-DCA nedbrydningen var

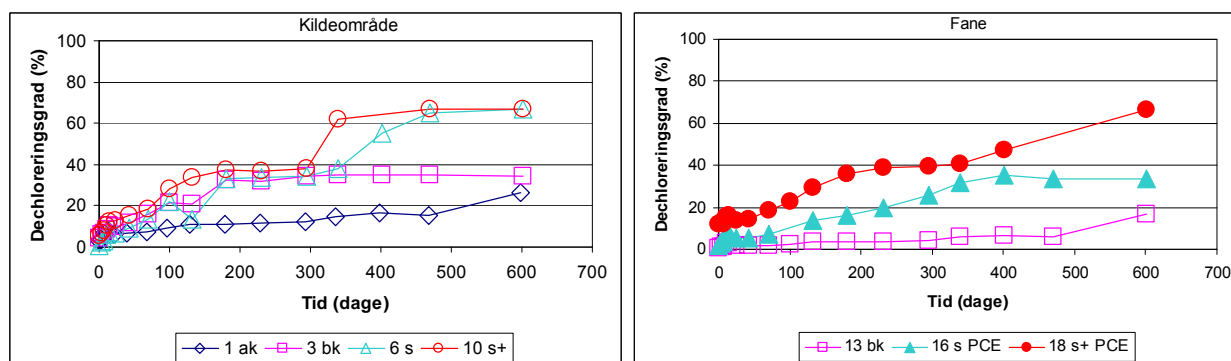
inhiberet af 1,1,1-TCA. Der ses ingen videre omsætning af CA i flasker repræsenterende kildeområdet.

Udviklingen i koncentrationer og sammensætning af chlorerede ethaner i flasker repræsenterende fanen tilsat 1,1,1-TCA og PCE er illustreret i figur 2.4 og udviklingen i dechloreringsgrad ses i figur 2.5.



Figur 2.4: Nedbrydning af 1,1,1-TCA i biotisk kontrol, stimuleret flaske og bioaugmenteret flaske fra fanen tilsat 1,1,1-TCA. Der er **ikke** foretaget gentilsætning af donor og kulturer til de illustrerede flasker.

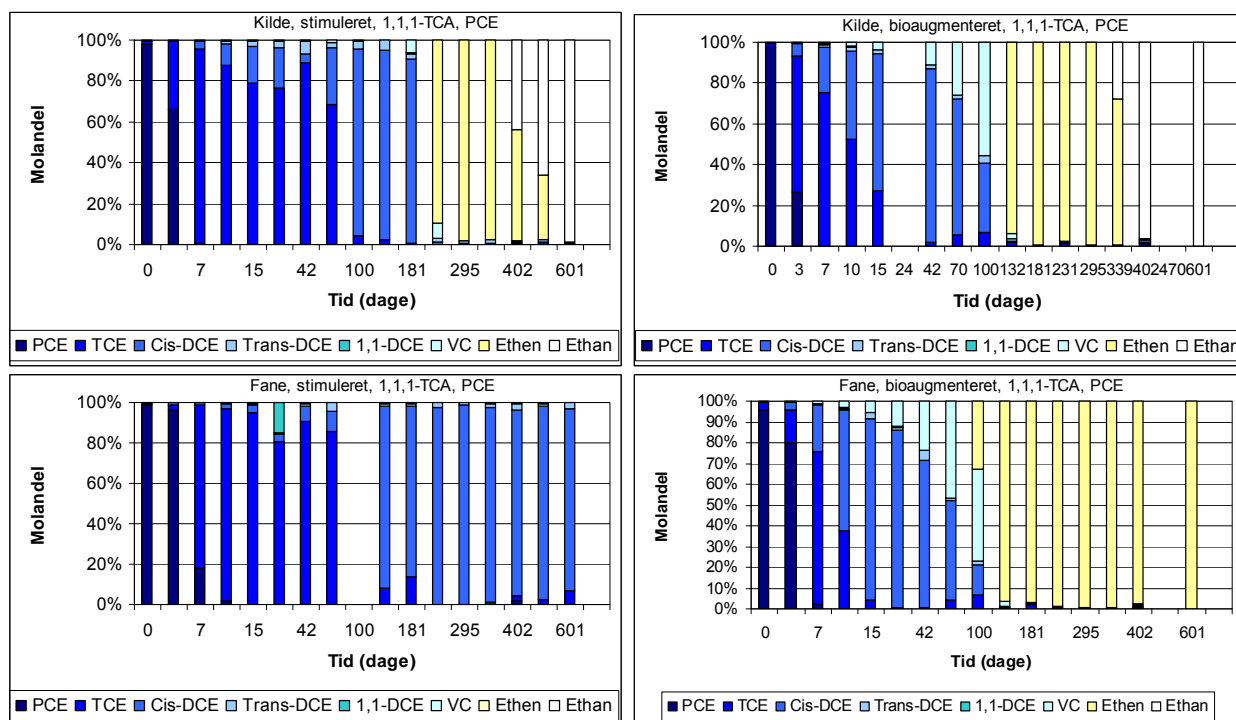
I fanen ses alene omsætning af 1,1-DCA til CA i bioaugmenterede flasker. Dette indikerer, at der ikke optræder specifikke nedbrydere for omsætning af 1,1-DCA i sandmagasinet, og bioaugmentering er nødvendig for omsætning af 1,1-DCA i fanen. Der observeres ingen videre omsætning af CA i flasker repræsenterende fanen.



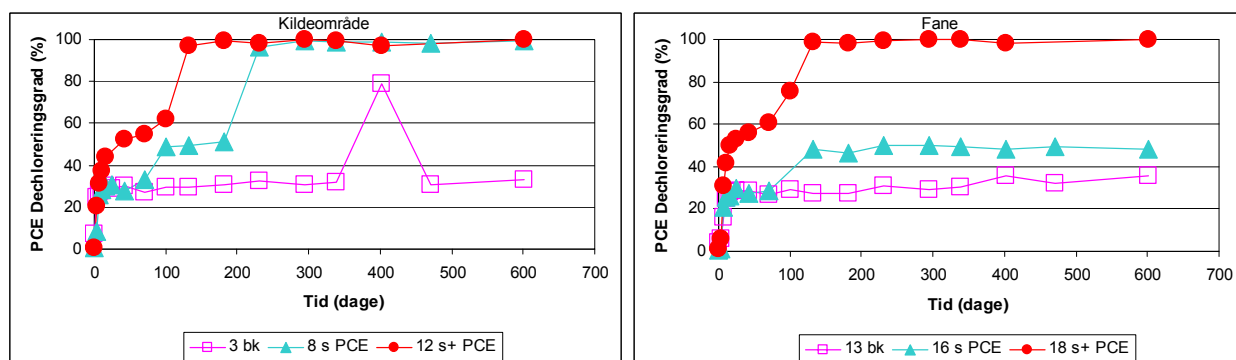
Figur 2.5: Udvikling i dechloreringsgrad i flasker repræsenterende kildeområde og fane. Der er **ikke** foretaget gentilsætning af donor og kulturer til de illustrerede flasker.

2.4 Nedbrydning af chlorerede ethener

Udviklingen i koncentrationer og sammensætning af chlorerede ethener i flasker repræsenterende kildeområdet og fanen tilsat PCE såvel som 1,1,1-TCA er illustreret i figur 2.6, og dechloreringsgrad er vist i figur 2.7. Data for øvrige flasker fremgår af bilag 1.4.



Figur 2.6: Nedbrydning af PCE i stimuleret flaske og bioaugmenteret flaske repræsenterende kildeområdet og fanen tilsat PCE såvel som 1,1,1-TCA.



Figur 2.7: Udvikling i dechloreringsgrad for PCE i flasker repræsenterende kildeområde og fane.

I flasker repræsenterende kildeområdet sker forholdsvis hurtigt komplet omsætning af PCE til ethen og ethan i stimuleret flaske mens der i flasker repræsenterende fanen alene sker omsætning af PCE til cis-DCE i stimuleret flaske mod komplet omsætning til ethen i bioaugmenteret flaske. I biotiske kontroller ses alene omsætning af PCE til TCE. Der synes således at være donorbegrænsning i kildeområde såvel som fane.

Specifikke nedbrydere for cis-DCE nedbrydning optræder tilsyneladende alene i kildeområdet, idet bioaugmentering er nødvendig for komplet omsætning i fanen.

I stimulerede og bioaugmenterede flasker repræsenterende kildeområdet, som er tilsat PCE, ses betydelig dannelse af ethan. Dannelsen af ethan sker sideløbende med aftagende koncentration af ethen. I flasker som ikke er tilsat PCE (men alene 1,1,1-TCA) ses kun beskeden dannelse af ethan og også her sideløbende med aftagende ethen (stammende fra cis-DCE på det udtagne sediment). Den dannede ethan vurderes på dette grundlag at stamme fra reductiv nedbrydning af ethen og dermed de chlorerede ethener og således **ikke** at stamme fra nedbrydning af chlorerede ethaner. Nedbrydningen af ethen til ethan sker i øvrigt samtidigt med omsætningen af 1,1-DCA til CA og stigende dannelse af methan. Der observeres ikke forskel på flasker med hhv. uden gentilsætning af donor og kulturer.

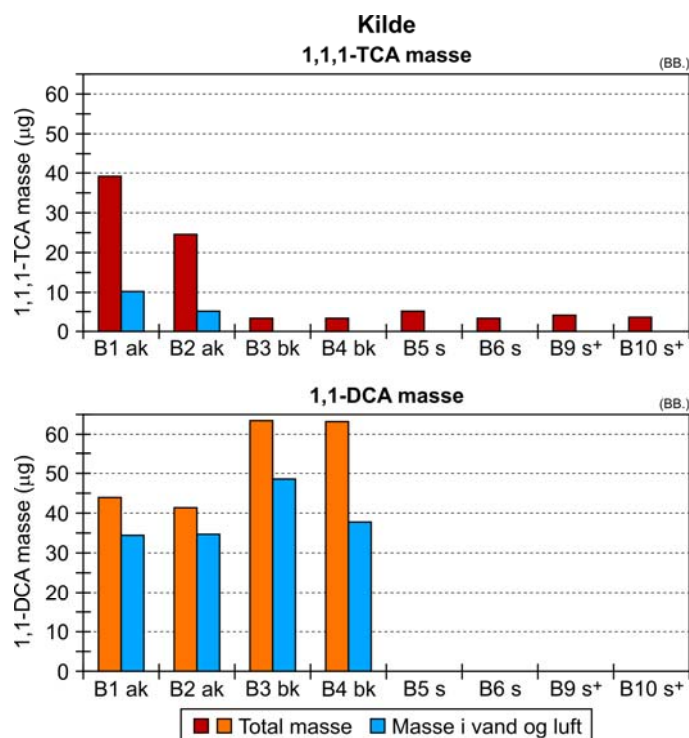
2.5 Massebetragtning for chlorerede ethaner

Betragtes koncentrationsudviklingen i chlorerede ethaner i flasker repræsenterende kildeområdet i figur 2.1 og bilag 1.3, er det slående, at 1,1,1-TCA koncentrationen i starten aftager i alle flasker, inklusiv de abiotiske kontroller. Dette kan tilskrives sorption af den tilsatte 1,1,1-TCA til sedimentet, idet alene opløst og gasfase koncentrationer er medtaget i afbildningen i figur 2.1. I modsætning til abiotiske kontroller aftager 1,1,1-TCA til under detektionsgrænsen i alle biotiske flasker, inkl. biotiske kontroller. Der observeres kun en meget begrænset dannelse af 1,1-DCA og i flasker, hvor der sker videre omsætning til CA, begrænset dannelse af CA. Da 1,1-DCA og specielt CA forventes at sorbere væsentligt mindre end 1,1,1-TCA forventedes en stigning i koncentrationerne af disse som følge af desorption og omsætning af 1,1,1-TCA. At dette ikke sker, kan have 2 forklaringer, at en del af 1,1,1-TCA omsættes ad en anden nedbrydningsvej, eller at 1,1,1-TCA sorberes irreversibelt (dvs. ikke desorberes, når 1,1,1-TCA koncentrationen i vandfasen aftager som følge af nedbrydning af opløst 1,1,1-TCA).

Dette er undersøgt nærmere ved at ekstrahere hele flaskens indhold af 1,1,1-TCA og 1,1-DCA med pentan og analysere ekstraktet. Resultatet (total-indhold) er illustreret i figur 2.8 sammen med indholdet i vand- og gasfase for flasker (alene tilsat 1,1,1-TCA) repræsenterende kildeområdet og i bilag 4 endvidere for flasker repræsenterende fanen. Idet der over det store koncentrationsspænd i vandfasen næppe kan forventes linearitet af sorptionen vil beregninger af totalkoncentration ud fra vandkoncentration føre til et forholdsvis stort spænd i koncentration. Idet jord:vand forholdet endvidere er lavt (sammenholdt med typiske jord:vand forhold for sorptionsforsøg) er dataene fra treatabilityforsøgene ikke egnede for estimering af K_d værdier.

I de abiotiske kontroller observeres i figur 2.8, som ventet, en betydelig andel sorberet 1,1,1-TCA, mens den sorberede andel af 1,1-DCA er meget beskeden. I de biotiske flasker er massen af 1,1,1-TCA sorberet til sedimentet væsentligt lavere (koncentrationen i pentan-ekstraktet er væsentligt lavere end laveste standard og på niveau med blindprøver). Der er således ikke tegn på irreversibel sorption af 1,1,1-TCA (dvs. på at 1,1,1-TCA ikke skulle desorberes til vandfasen, når koncentrationen i vandfasen aftager som følge af nedbrydning i vandfasen). Der optræder en betydelig masse af 1,1-

DCA i de biotiske kontroller, men den sorberede andel er ikke væsentligt højere end i de abiotiske kontroller, så der er heller ikke tegn på at den lavere koncentration af 1,1,1-TCA i vandfasen kan forklares ved omsætning til 1,1-DCA og sorption heraf. Endelig ses der i stimulerede og bioaugmenterede flasker ingen 1,1-DCA på sedimentet.



Figur 2.8: Total masse (total ekstraheret med pentan) og masse i vand- og gasfase af 1,1,1-TCA og 1,1-DCA i flasker repræsenterende kildeområdet. Sorberet masse udgør forskellen mellem total masse og masse i vand og luft. Det var ikke muligt at analysere for CA i ekstraktet, da CAs kogepunkt er lavere end ekstraktionsmidlets.

Samlet set indikerer resultaterne således, at der i biotiske flasker er sket en omsætning af 1,1,1-TCA ad en anden nedbrydningsvej end ved reduktiv dechlorering til 1,1-DCA. Der er ikke andre kendte biotiske nedbrydningsveje for 1,1,1-TCA under anaerobe forhold.

1,1,1-TCA kan nedbrydes abiotisk til 1,1-DCE eller acetat. Der er ikke observeret dannelse af 1,1-DCE i flaskerne. I biotiske kontroller og stimulerede flasker vurderes videre nedbrydning af evt. dannet 1,1-DCE ikke sandsynlig, idet TCE fortsat er tilstede og der endnu ikke er indtrådt nedbrydning af cis-DCE og dannelse af VC. Der er en meget betydelig dannelse af acetat fra omsætningen af laktat, hvorfor evt. dannelse af acetat fra 1,1,1-TCA ikke kan skelnes. Abiotisk nedbrydning vil imidlertid umiddelbart også forventes at ske i de abiotiske kontroller, da omsætningen ikke er afhængig af biologisk aktivitet (i abiotiske kontroller resulterede autoklavering i dannelse af 1,1-DCE fra 1,1,1-TCA på sedimentet, men der observeres ikke senere yderligere dannelse af 1,1-DCE i disse). Det kan dog ikke udelukkes, at andre forhold som forskelle i redox kan være af betydning for raten ved abiotisk omsætning. Forholdene i de abiotiske flasker fra kildeområdet er langt mindre reducerede end i de biotiske kontroller.

For flaskerne fra fanen ses mindre sorption for 1,1,1-TCA og ingen målelig sorption for 1,1-DCA i biotisk kontrol. Andelen af massen, der er sorberet, kan slet ikke redegøre for koncentrationsfaldet i 1,1,1-TCA i væskefasen. Også her synes der således at ske en nedbrydning af 1,1,1-TCA via en anden nedbrydningsvej end reduktiv dechlorering til 1,1-DCA.

3 Høje Taastrup Vej

3.1 Oversigt over treatability-forsøg

I tabel 3.1 er givet en oversigt over treatability-forsøgene for Høje Taastrup Vej. Indledende tilsætning af donor og kulturer er foretaget dag 0 til alle stimulerede og/eller bioaugmenterede flasker og gentilsætning er foretaget dag 296 til den ene replikat (ulige nr.), mængder er angivet i tabel 3.1.

Tabel 3.1. Høje Taastrup Vej. Oversigt over treatabilityforsøg.

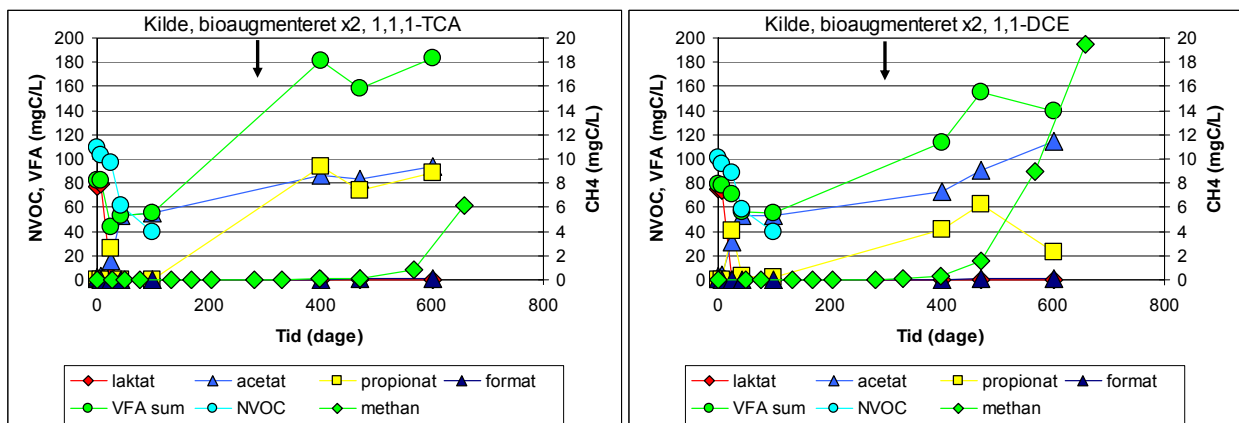
Flaske nr.	Område, materiale	Type	1,1,1-TCA konc. (µg/L)	1,1-DCE konc. (µg/L)	CA konc. (µg/L)	Laktat tilsat + gentilsat (µL opl.)	ACTIII tilsat + gentilsat (µL)	KB1 tilsat + gentilsat (µL)	
1 og 2	Kilde, moræneler	Abiotisk kontrol (ak)	5000	0	0	0	0	0	
3 og 4		Biotisk kontrol (bk)	5000	0	0	0	0	0	
5		Stimuleret (ss)	5000	0	0	100+100	0	0	
6		Stimuleret (s)	5000	0	0	100	0	0	
7		Bioaugmenteret (s++)	5000	0	0	100+100	150+150	150+150	
8		Bioaugmenteret (s+)	5000	0	0	100	150	150	
9 og 10		Kilde, moræneler	Abiotisk kontrol (ak)	0	1000	0	0	0	0
11 og 12			Biotisk kontrol (bk)	0	1000	0	0	0	0
13	Stimuleret (ss)		0	1000	0	100+100	0	0	
14	Stimuleret (s)		0	1000	0	100	0	0	
15	Bioaugmenteret (s++)		0	1000	0	100+100	150+150	150+150	
16	Bioaugmenteret (s+)		0	1000	0	100	150	150	
17 og 18	Kilde, moræneler		Abiotisk kontrol (ak)	0	0	1000	0	0	0
19 og 20		Biotisk kontrol (bk)	0	0	1000	0	0	0	
21		Stimuleret (ss)	0	0	1000	100+100	0	0	
22		Stimuleret (s)	0	0	1000	100	0	0	
23		Bioaugmenteret (s++)	0	0	1000	100+100	150+150	150+150	
24		Bioaugmenteret (s+)	0	0	1000	100	150	150	

For type er i parentes angivet den i legends i figurer i dette notat anvendte forkortelse.

Efter afslutning af forsøgene med monitoring dag 601 er for samtlige flasker tilsat 1,1,1-TCA eller 1,1-DCE (nr. 1-16) foretaget kvantifikation - ved ekstraktion (i pentan) og analyse (GC-ECD) af ekstraktet - af det resterende total-indhold (sorberet og opløst i vand- og luftfase) af 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, PCE, TCE, cis-DCE og 1,1-DCE i flaskerne dag 721 (samhørende vandprøve er analyseret). CA, VC, ethen og ethan kan ikke kvantificeres ved metoden, idet de lavere kogepunkt end ekstraktionsmidlet og ikke kan adskilles. Sorption af disse stoffer, som er gasser, til sedimentet anses for forsvindende i forhold til indholdet i vand- og luftfase. Endvidere umuliggjorde en uidentificeret top i chromatogrammet kvantifikation af trans-DCE, som formentlig ikke var tilstede i betydelig mængde (lille trans-DCE:cis-DCE forhold i vandprøverne ved afslutning af forsøgene).

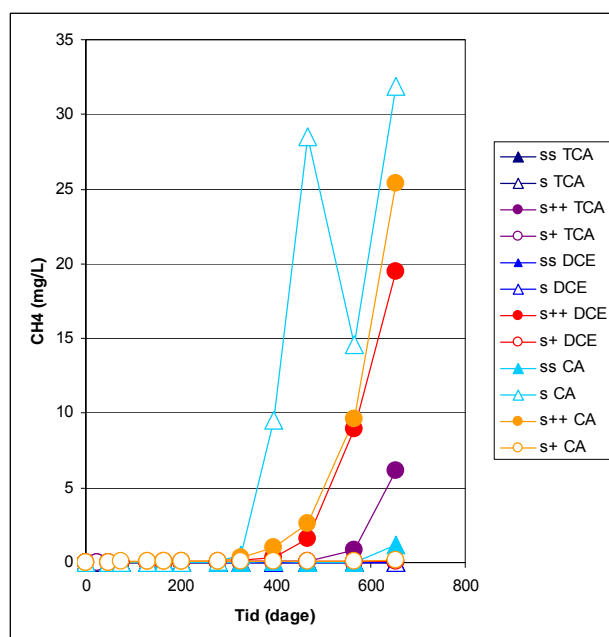
3.2 Donor og redoxforhold

Fermenteringen af fede syrer og dannelsen af methan er illustreret for bioaugmenterede flasker tilsat 1,1,1-TCA hhv. 1,1-DCE, hvor kultur og donor er gentilsat, i figur 3.1. Methan dannelsen i flasker med gentilsætning er sammenholdt med flasker uden gentilsætning i figur 3.2. Data for fermentering og redox for alle flasker fremgår af bilag 2.1-2.2. Efter gentilsætning af laktat og bakteriekulturer efter prøvetagningen dag 296 observeres i flasker tilsat 1,1,1-TCA eller 1,1-DCE hurtig omsætning af laktat til acetat og propionat. I flasker tilsat 1,1-DCE bliver dette straks fulgt af omsætning af propionat og dannelsen af methan, mens der i flasker tilsat 1,1,1-TCA går noget længere før, der observeres methandannelse.



Figur 3.1: Fermenteringen af fede syrer og dannelsen af methan I bioaugmenterede flasker fra kildeområdet tilsat hhv. 1,1,1-TCA og 1,1-DCE. Pilene angiver tidspunkt for gentilsætning af donor (laktat) og bakteriekulturer.

Af figur 3.2 fremgår, at de bioaugmenterede flasker, som ikke er tilsat 1,1,1-TCA, gennemgående bliver methanogene først, men at det oftest først sker efter gentilsætning af donor og bakteriekulturer. Der er endvidere stimulerede flasker, som ikke er tilsat 1,1,1-TCA, som også bliver methanogene. Betydningen af 1,1,1-TCA inhibering versus gentilsætning af donor og kulturer diskuteres nærmere i afsnit 2.3.



Figur 3.2: Methandannelse i flasker repræsenterende kildeområdet. Flasker med gentilsætning af donor og/eller kultur er her angivet ved udfyldt legend. Legend forkortelse for flaske type fremgår af tabel 3.1, TCA, DCE og CA angiver, at stoffet (1,1,1-TCA, 1,1-DCE, CA) er tilsat flasken.

3.3 Nedbrydning af chlorerede ethaner

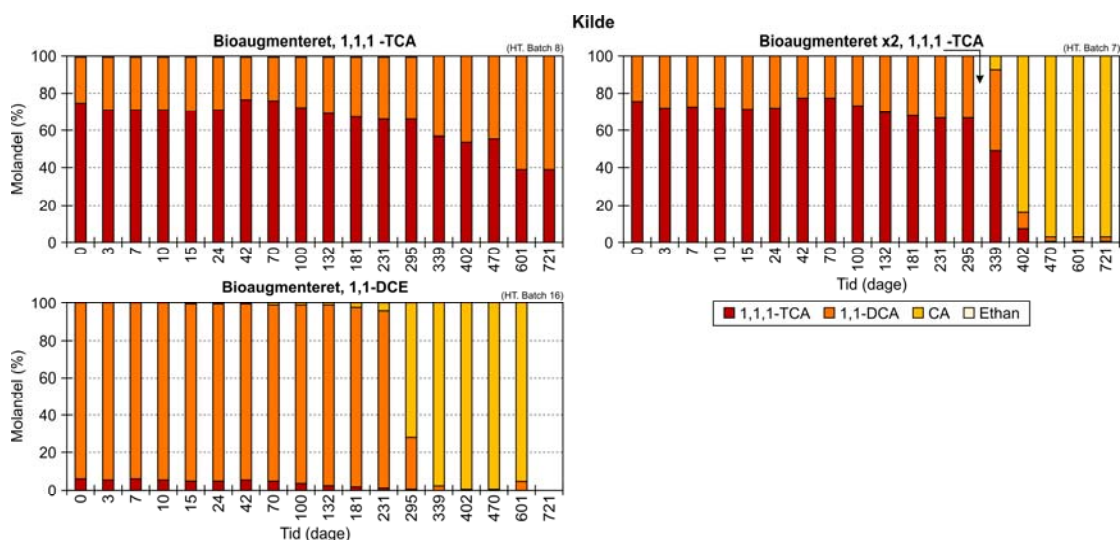
Nedbrydningen af chlorerede ethaner i bioaugmenterede flasker tilsat 1,1,1-TCA hhv. 1,1-DCE repræsenterende kildeområdet er illustreret i figur 3.3. Data for alle flasker er vist i bilag 2.3.

For bioaugmenterede flasker tilsat 1,1,1-TCA ses kun en begrænset omsætning af 1,1,1-TCA og nedbrydning af 1,1-DCA opnås ikke indenfor knap 2 år, hvorimod der for flasker, som er tilsat 1,1-DCE men ikke 1,1,1-TCA (lave initial koncentrationer), observeres nedbrydning via 1,1-DCA til CA. I bioaugmenterede flasker, som alene blev tilsat CA, blev tilsvarende flasker, som alene blev tilsat 1,1-DCE, observeret omsætning af 1,1,1-TCA og 1,1-DCA og ophobet CA. CA blev ikke nedbrudt i nogen flasker.

Gentilsætning af donor og bakteriekulturer førte imidlertid til relativt hurtig nedbrydning af 1,1,1-TCA via 1,1-DCA til CA. Det kan synes overraskende at bakteriekultur, som tilsyneladende inhiberes af de høje 1,1,1-TCA koncentrationer i starten ved gentilsætningen resulterer i nedbrydning. Der sker imidlertid en løbende udvikling af kulturerne, og det er sandsynligt at den kultur, der er leveret til gentilsætningen, er blevet mere tolerant overfor 1,1,1-TCA end den oprindelig tilsatte kultur.

For denne lokalitet er ikke observeret nedbrydning af chlorerede ethaner i biotiske kontroller eller stimulerede flasker. Der er således behov for bioaugmentering i kildeområdet på lokaliteten.

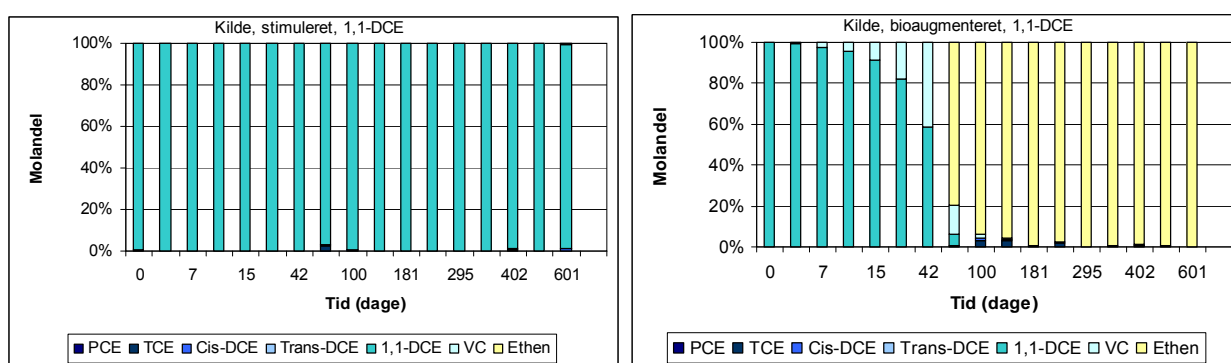
For denne lokalitet er ikke udført treatability-forsøg med materiale fra fanen.



Figur 3.3: Nedbrydning af 1,1,1-TCA i bioaugmenterede flasker repræsenterende kildeområdet på Høje Taastrup Vej tilsat 1,1,1-TCA (øverst) uden (venstre) hhv. med gentilsætning af donor og kultur (højre) samt tilsat 1,1-DCE (nederst, uden gentilsætning). Pilen på figuren til højre angiver tidspunkt for gentilsætning af donor og bakteriekulturer.

3.4 Nedbrydning af chlorerede ethener

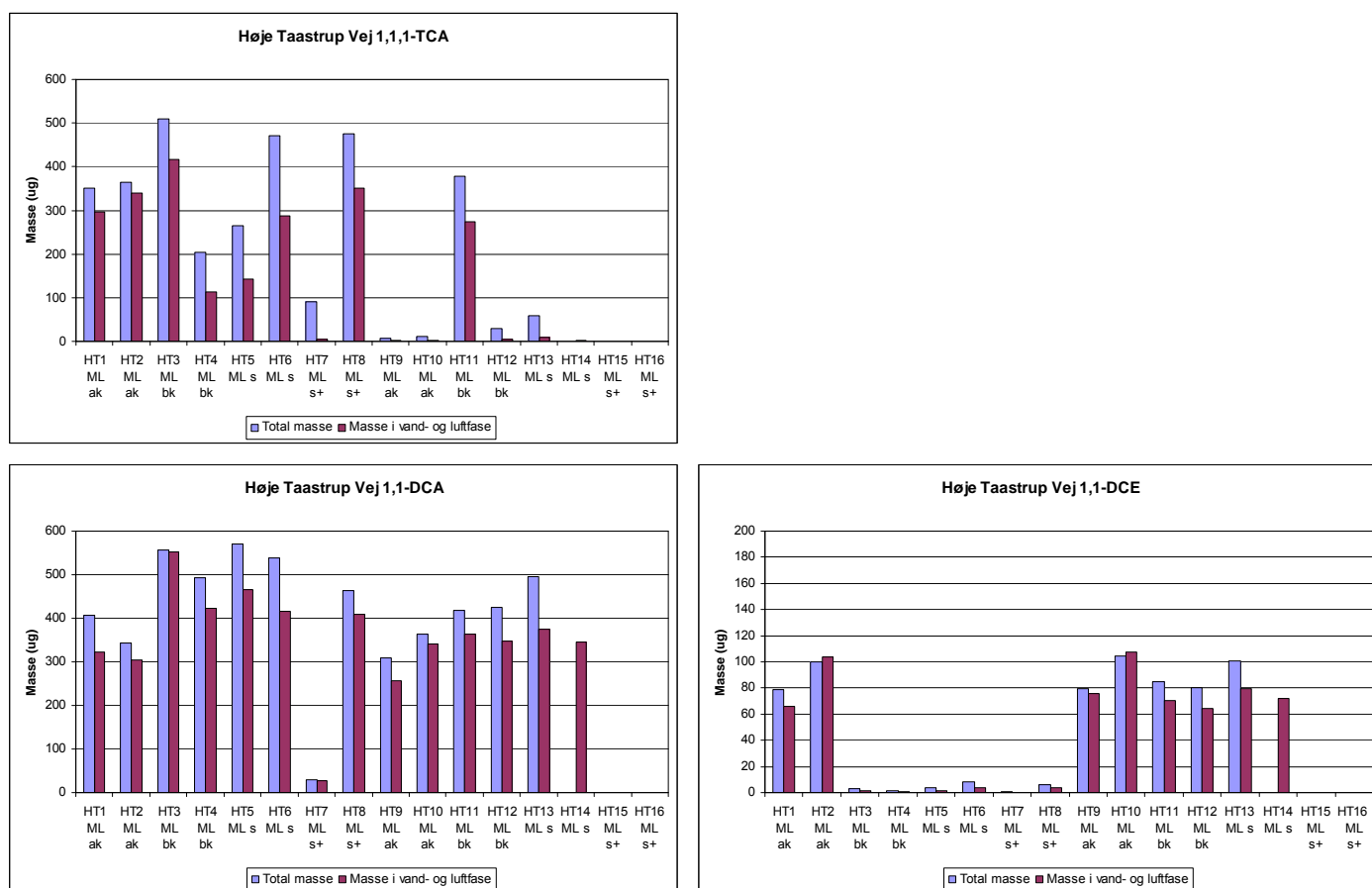
Nedbrydningen af 1,1-DCE er illustreret i figur 3.4. Der observeres alene nedbrydning af 1,1-DCE i bioaugmenterede flasker. Der kræves således bioaugmentering for at opnå nedbrydning af 1,1-DCE i kildeområdet på lokaliteten.



Figur 3.4: Nedbrydning af 1,1-DCE i stimuleret og bioaugmenteret flaske repræsenterende kildeområdet.

3.5 Massebestemmelse

Den for flasker tilsat 1,1,1-TCA (nr. 1-8) eller 1,1-DCE (nr. 9-16) totale masse af 1,1,1-TCA, 1,1-DCA og 1,1-DCE bestemt ved ekstraktion af hele flaskens indhold er sammenholdt med massen i vand- og gasfase i flasken i figur 3.5.

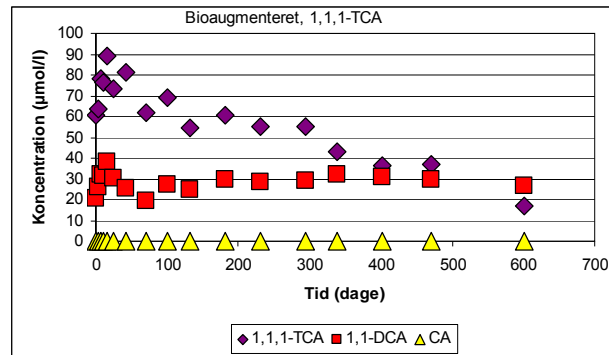


Figur 3.5: Total masse og masse i vand- og gasfase af 1,1,1-TCA, 1,1-DCA og 1,1-DCE i kildeområdet for flasker tilsat 1,1,1-TCA (nr. 1-8) eller 1,1-DCE (nr. 9-16). Ekstraktet fra HT14 blev spildt og er således ikke analyseret, hvorfor søjlen mangler i figurerne. 1,1-DCE i flaske nr. 1 og 2 stammer fra abiotisk omsætning af 1,1,1-TCA fra sedimentet under autoklaveringen af dette forud for 1,1,1-TCA tilsætning til flaskerne. Der er foretaget gentilsætning af donor og kulturer til flasker med ulige nr.

For 1,1-DCA og 1,1-DCE er andelen af sorberet stof (forskellen mellem total masse og masse i vand- og gasfase) forsvindende. For høje koncentrationer af 1,1,1-TCA ses andelen af sorberet 1,1,1-TCA også at være beskednen. Ved lave koncentrationer synes den sorberede andel at være relativt høj. I disse flasker, hvor 1,1,1-TCA-koncentrationen og massen er lav er hovedparten omsat til 1,1-DCA eller CA. Bemærk, at ved autoklavering af abiotiske kontroller blev 1,1,1-TCA, som sad på sedimentet fra lokaliteten, nedbrudt abiotisk til 1,1-DCE.

I den ene biotiske kontrol, de stimulerede flasker og en af de bioaugmenterede flasker, som ikke er re-bioaugmenteret, tilsat 1,1,1-TCA ses aftagende koncentration af 1,1,1-TCA uden tiltagende koncentration af 1,1-DCA eller CA, illustreret for bioaugmenteret flaske i figur 3.6. Der er ikke tegn på, at der er tale om væsentlig irreversibel sorp-

tion, idet andelen af sorberet 1,1,1-TCA kun svarer til <30% af massen i vandfasen til slut og faldet i koncentration i vandfasen er nær 75%. Det vil sige den sorberede masse kun svarer til ca. 7,5% af den oprindelige konc./masse i vandfasen. Det synes således sandsynligt, at der er tale om nedbrydning. Se videre diskussion omkring dette i afsnit om Baldersbækvej.



Figur 3.6: Udvikling i koncentrationen af chlorerede ethaner i bioaugmenteret flaske.

4 Vasbyvej

4.1 Oversigt over treatability-forsøg

I tabel 4.1 er givet en oversigt over treatability-forsøgene for Høje Taastrup Vej. Indledende tilsætning af donor og kulturer er foretaget dag 0 til alle stimulerede og/eller bioaugmenterede flasker og gentilsætning er foretaget dag 259 til den ene replikat (ulige nr.), mængder er angivet i tabel 4.1.

Tabel 4.1. Vasbyvej. Oversigt over treatabilityforsøg.

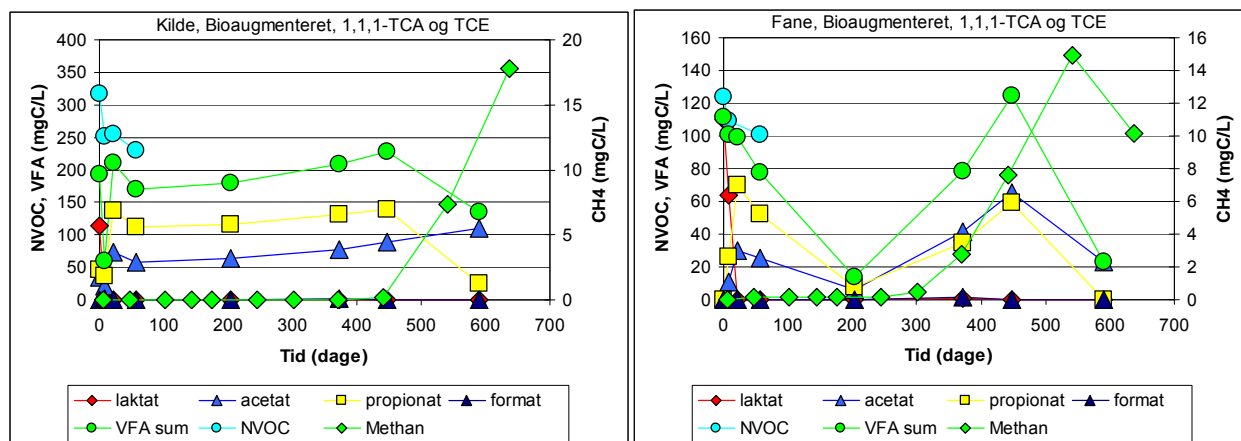
Flaske nr.	Område, materiale	Type	1,1,1-TCA konc. (µg/L)	TCE konc. (µg/L)	CA konc. (µg/L)	Laktat tilsat + gentilsat (µL opl.)	ACTIII tilsat + gentilsat (µL)	KB1 tilsat + gentilsat (µL)	
1 og 2	Kilde, moræneler	Abiotisk kontrol (ak)	5000	0	0	0	0	0	
3 og 4		Biotisk kontrol (bk)	5000	0	0	0	0	0	
5		Stimuleret (ss)	5000	0	0	100+100	0	0	
6		Stimuleret (s)	5000	0	0	100	0	0	
7		Stimuleret (ss)	5000	1000	0	100+100	0	0	
8		Stimuleret (s)	5000	1000	0	100	0	0	
9		Stimuleret (ss)	0	1000	0	100+100	0	0	
10		Stimuleret (s)	0	1000	0	100	0	0	
11		Bioaugmenteret (s++)	5000	0	0	100+100	150+150	150+150	
12		Bioaugmenteret (s+)	5000	0	0	100	150	150	
13		Bioaugmenteret (s++)	5000	1000	0	100+100	150+150	150+150	
14		Bioaugmenteret (s+)	5000	1000	0	100	150	150	
15		Bioaugmenteret (s++)	5000	1000	0	100+100	300+300	0	
16		Bioaugmenteret (s+)	5000	1000	0	100	300	0	
17		Bioaugmenteret (s++)	5000	1000	0	100+100	0	300+300	
18		Bioaugmenteret (s+)	5000	1000	0	100	0	300	
19		Bioaugmenteret (s++)	0	1000	0	100+100	150+150	150+150	
20		Bioaugmenteret (s+)	0	1000	0	100	150	150	
21 og 22		Fane, sand	Biotisk kontrol (bk)	1000	0	0	0	0	0
23			Stimuleret (ss)	1000	1000	0	100+100	0	0
24	Stimuleret (s)		1000	1000	0	100	0	0	
25	Bioaugmenteret (s++)		1000	1000	0	100+100	150+150	150+150	
26	Bioaugmenteret (s+)		1000	1000	0	100	150	150	
27 og 28	Fane, sand		Abiotisk kontrol (ak)	0	0	1000	0	0	0
29 og 30		Biotisk kontrol (bk)	0	0	1000	0	0	0	
31		Stimuleret (ss)	0	0	1000	100+100	0	0	
32		Stimuleret (s)	0	0	1000	100	0	0	
33		Bioaugmenteret (s++)	0	0	1000	100+100	150+150	150+150	
34		Bioaugmenteret (s+)	0	0	1000	100	150	150	

For type er i parentes angivet den i legends i figurer i dette notat anvendte forkortelse.

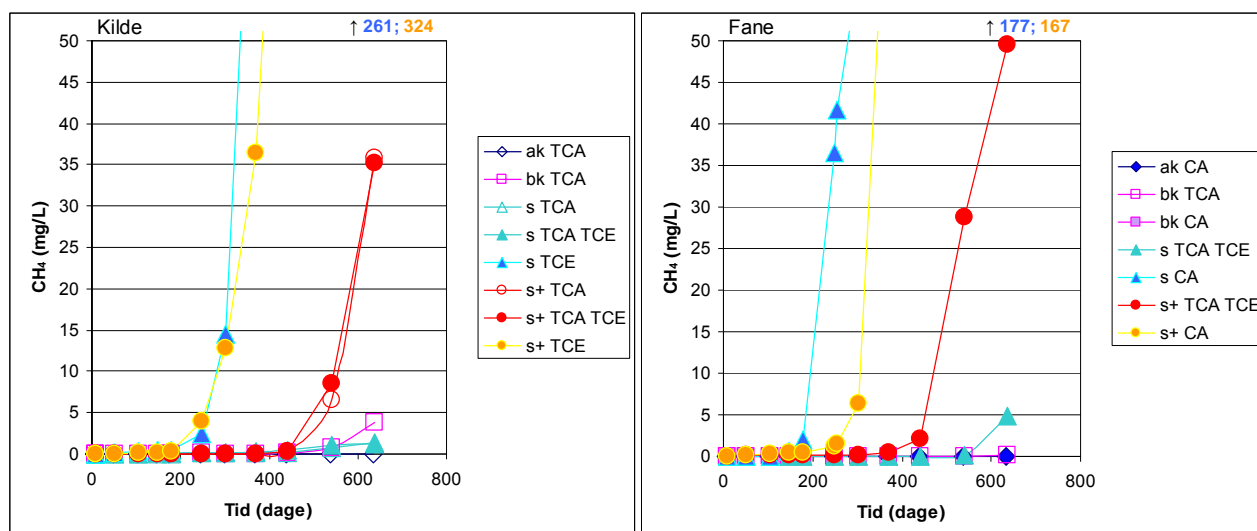
Efter afslutning af forsøgene med monitoring dag 590 er for enkelte flasker (nr. 1, 2, 4, 6, 22 og 24) foretaget kvantifikation - ved ekstraktion (i pentan) og analyse (GC-ECD) af ekstraktet - af det resterende total-indhold (sorberet og opløst i vand- og luftfase) af 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, PCE, TCE, cis-DCE og 1,1-DCE i flaskerne dag 690 (sammørende vandprøve er analyseret). CA, VC, ethen og ethan kan ikke kvantificeres ved metoden, idet de lavere kogepunkt end ekstraktionsmidlet og ikke kan adskilles. Sorption af disse stoffer, som er gasser, til sedimentet anses for forsvindende i forhold til indholdet i vand- og luftfase. Endvidere umuliggjorde en uidentificeret top i chromatogrammet kvantifikation af trans-DCE, som formentlig ikke var tilstede i betydelig mængde (lille trans-DCE: cis-DCE forhold i vandprøverne ved afslutning af forsøgene).

4.2 Donor og redoxforhold

Fermenteringen af fede syrer i bioaugmenterede flasker og dannelsen af methan i flasker repræsenterende kilden hhv. fane er illustreret i figur 4.1 og 4.2. Data for fermentering og redox for øvrige flasker er illustreret i bilag 3.1-3.2.



Figur 4.1: Fermentering af fede syrer og production af methan i bioaugmenterede flasker repræsenterende kildeområde hhv. fane.



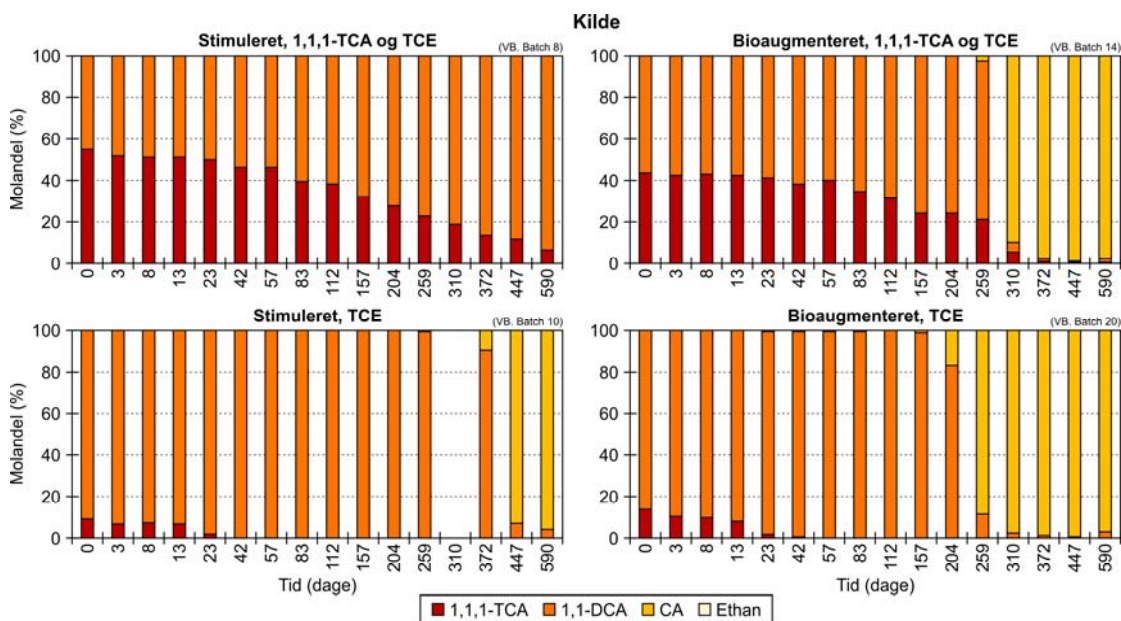
Figur 4.2: Methandannelse i flasker repræsenterende kildeområde hhv. fane.

Efter en meget hurtig omsætning af den tilsatte laktat til propionat og acetat, går der meget lang tid (over 1 år) før, der observeres videre nedbrydning af propionat og acetat samt væsentlig dannelse af methan i bioaugmenterede flasker tilsat 1,1,1-TCA (høj initial 1,1,1-TCA koncentration) for såvel kildeområde som fane. For stimulerede flasker fra såvel fane som kildeområde og for biotisk kontrol for kildeområdet observeres sidenhen også methandannelse. For flasker, som ikke er tilsat 1,1,1-TCA (lav initial koncentration), observeres denne udvikling derimod væsentligt tidligere (efter godt ½ år) for såvel stimulerede som bioaugmenterede flasker. Der ses tendens til, at udviklingen først observeres i stimulerede flasker. Høje koncentrationer af 1,1,1-TCA ses således at inhibere fermenteringen af propionat og acetat af methanogene bakterier. Dette er i overensstemmelse med forventningerne (Scheutz et al., 2007).

Gentilsætning af donor og kulturer til stimulerede og bioaugmenterede flasker dag 259 (efter prøvetagningen) resulterede i stigning (midlertidig i nogle flasker) i fede syrer, men havde tilsyneladende ingen betydning for, hvornår methandannelsen steg.

4.3 Nedbrydning af chlorerede ethaner

Nedbrydningen af chlorerede ethaner i flasker repræsenterende kildeområdet er illustreret for stimulerede og bioaugmenterede flasker tilsat 1,1,1-TCA (høj initial koncentration) og uden tilsætning af 1,1,1-TCA (lav initial koncentration) i figur 4.3.

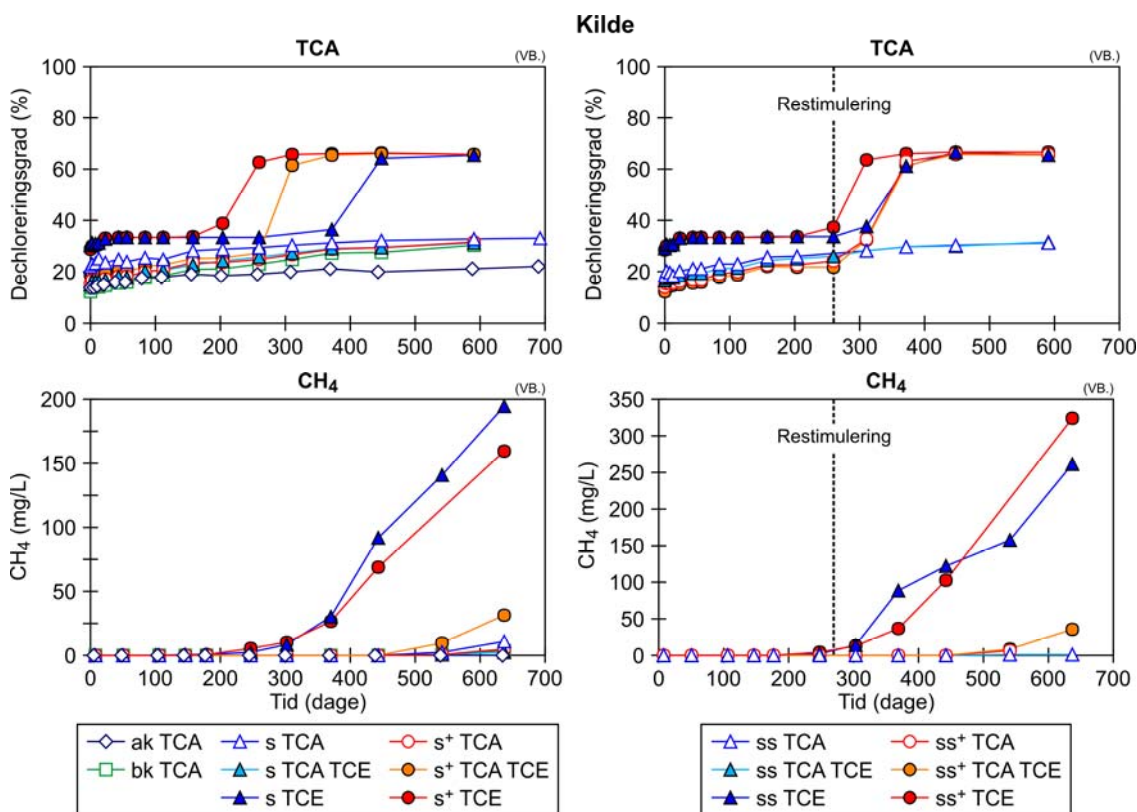


Figur 4.3: Nedbrydning af chlorerede ethaner i stimulerede og bioaugmenterede flasker tilsat 1,1,1-TCA og TCE hhv. TCE alene repræsenterende kildeområdet.

Udviklingen i disse og øvrige flasker repræsenterende kildeområdet er endvidere illustreret ved dechloreringsgrad i figur 4.4 samt vist i bilag 3.3.

I alle flasker til hvilke, der er tilsat 1,1,1-TCA, (inkl. abiotiske kontroller) ses mindre fald i 1,1,1-TCA koncentrationen initielt. Dette tilskrives sorption af 1,1,1-TCA til

sedimentet. Derefter ses fortsat aftagende 1,1,1-TCA koncentrationer i alle biotiske flasker (inkl. biotisk kontrol) uden tilsvarende stigning i 1,1-DCA (som var til stede fra start i sedimentet). I flasker uden 1,1,1-TCA tilsætning (lav initial 1,1,1-TCA koncentration) blev 1,1,1-TCA hurtigt nedbrudt. Omsætning af 1,1,1-TCA til 1,1-DCA og videre omsætning af 1,1-DCA til CA i flasker tilsat 1,1,1-TCA indtræder først efter koncentrationsniveauet af 1,1,1-TCA er aftaget til ~10% af initiale eller der er foretaget gentilsætning af donor og bakteriekultur.

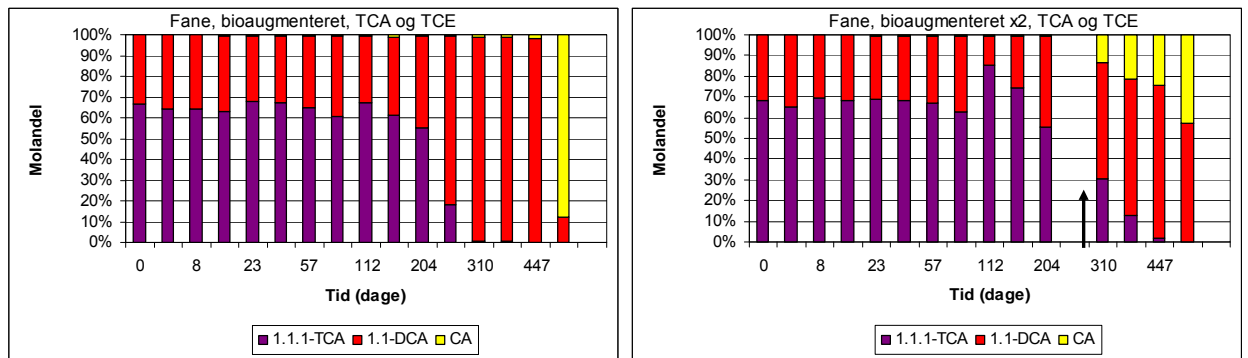


Figur 4.4: Sammenligning af omsætning af chlorerede ethaner illustreret ved dechloreringsgrad med dannelsen af methan i kildeområdet med og uden gentilsætning af donor og bakteriekultur.

I figur 4.4 er nedbrydningen repræsenteret ved dechloreringsgrad sammenholdt med udviklingen i redoxforhold repræsenteret ved methandannelsen (det beskedne initiale sulfat-indhold blev hurtigt reduceret i alle biotiske flasker).

Stigningen i dechloreringsgrad, som afspejler omsætning til CA indtræffer typisk før eller samtidig med stigning i methandannelse. Dette indikerer, at det snarere er inhibering fra 1,1,1-TCA, som er af betydning for nedbrydningen af chlorerede ethaner, end udviklingen til methanogene forhold. De ved restimuleringen (gentilsætningen) anvendte bakteriekulturer var friske kulturer fra SiREM. Det er sandsynligt, at videre udvikling af kulturerne har medført bedre tolerans overfor 1,1,1-TCA, og årsagen til at restimuleringen i nogle tilfælde havde en gunstig effekt.

Nedbrydningen af 1,1,1-TCA i bioaugmenterede flasker repræsenterende fanen uden og med restimulering er illustreret i figur 4.5. Data for øvrige flasker er vist i bilag 3.3.



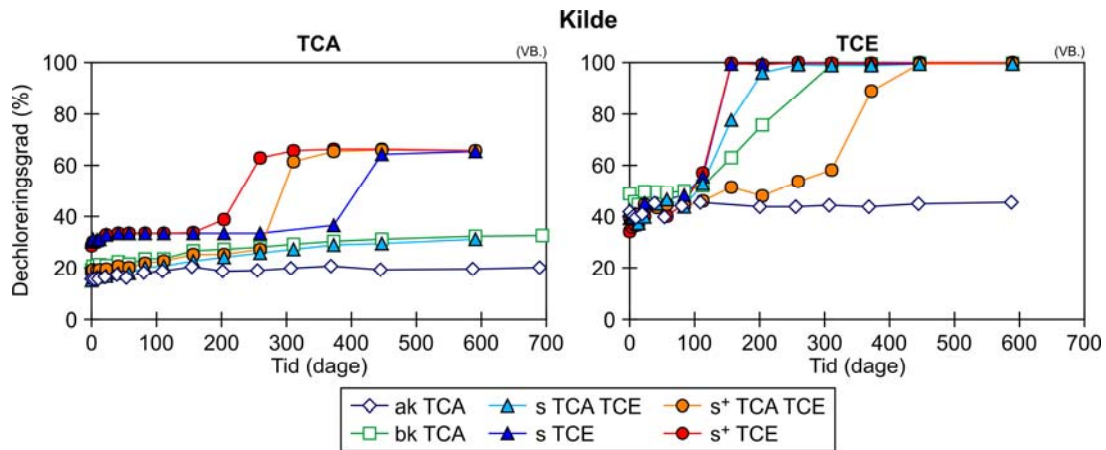
Figur 4.5: Nedbrydning af chlorerede ethaner i bioaugmenterede flasker repræsenterende fanen. Pilen angiver tidspunkt for gentilsætning af donor og bakteriekulturer.

Sammenligning af bioaugmenterede flasker uden hhv. med gentilsætning af donor og kulturer viser, at bakteriekulturerne er i stand til at nedbryde 1,1,1-TCA til CA. Den oprindelige ACT-III kultur var tilsyneladende inhiberet af 1,1,1-TCA i høj koncentration og nedbrydning af 1,1,1-TCA til 1,1-DCA indtrådte først ved lavere 1,1,1-TCA koncentration, endvidere indtrådte 1,1-DCA nedbrydning til CA først efter, at alt 1,1,1-TCA var omsat. Den nye ACT-III kultur synes mindre inhiberet af 1,1,1-TCA, idet omsætning af 1,1,1-TCA til 1,1-DCA indtrådte ved højere 1,1,1-TCA koncentration, endvidere indtrådte videre omsætning af 1,1-DCA til CA samtidigt hermed om end tilsyneladende ved lavere rate.

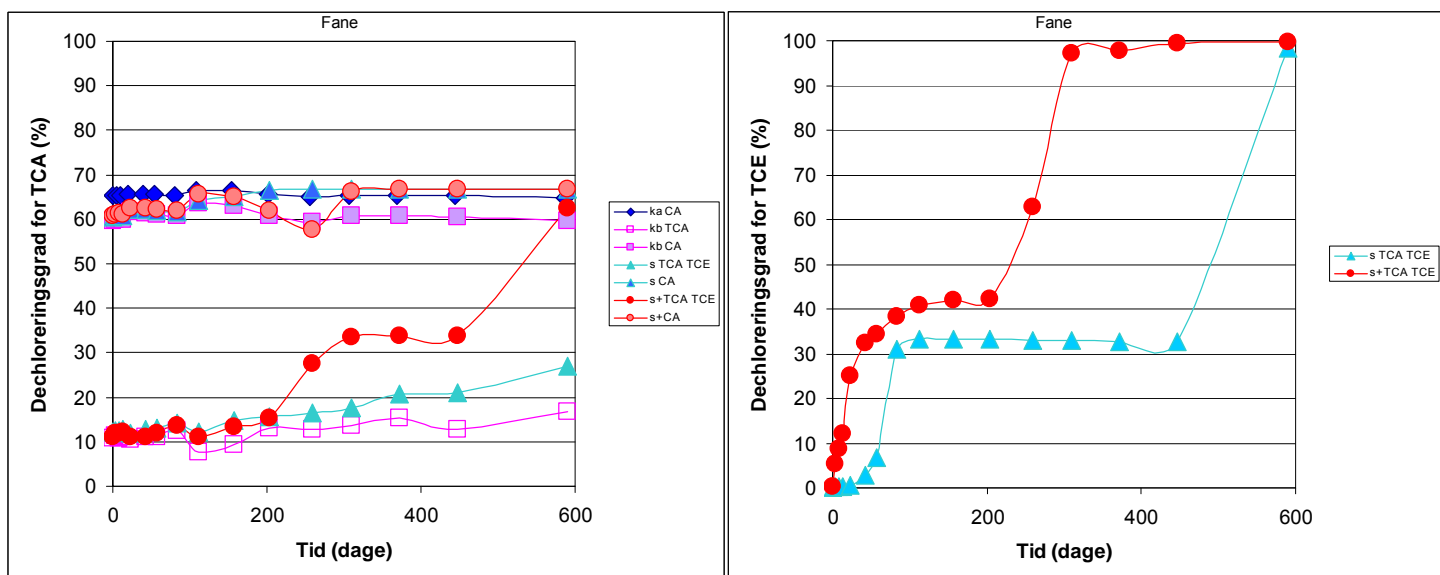
4.4 Nedbrydning af chlorerede ethener

Nedbrydningen af chlorerede ethener i kildeområdet og fanen er illustreret ved dechloreringsgrad og sammenholdt med nedbrydningen af chlorerede ethaner i figur 4.6 hhv. 4.7. Søjlediagrammer og andre illustrationer af udviklingen i sammensætning mv. af chlorerede ethener i flaskerne er vist i bilag 3.4.

Gennemgående sker der nedbrydning af TCE til cis-DCE sideløbende med og hurtige end 1,1,1-TCA nedbrydes og før nedbrydning af 1,1,1-TCA til 1,1-DCA rigtig indtræffer. Videre nedbrydning af cis-DCE til ethen indtræder i de fleste flasker allerede, mens der fortsat er høje 1,1,1-TCA koncentrationer tilstede i flaskerne og før omsætning til CA indtræder. Endvidere nedbrydes TCE også helt til ethen i stimulerede flasker og biotiske kontroller. Kun i 2 tilfælde hvor både 1,1,1-TCA og TCE er tilsat (et med både ACTIII og KB1 kultur uden restimulering og et med ACTIII kultur alene med restimulering) sker nedbrydning af 1,1-DCA til CA før nedbrydning af cis-DCE til ethen. Det er relateret til tidligere 1,1-DCA nedbrydning snarere end senere cis-DCE nedbrydning. Gennemgående nedbrydes cis-DCE tidligere i stimulerede end i bioaugmenterede flasker repræsenterende kildeområdet. Det kan være indikation på, at de naturligt forekommende cis-DCE nedbrydere er mere tolerante overfor 1,1,1-TCA end dem i den tilsatte kultur.



Figur 4.6: Nedbrydningen af chlorerede ethaner og ethener illustreret ved dechloreringsgrad for flasker repræsenterende kildeområdet.



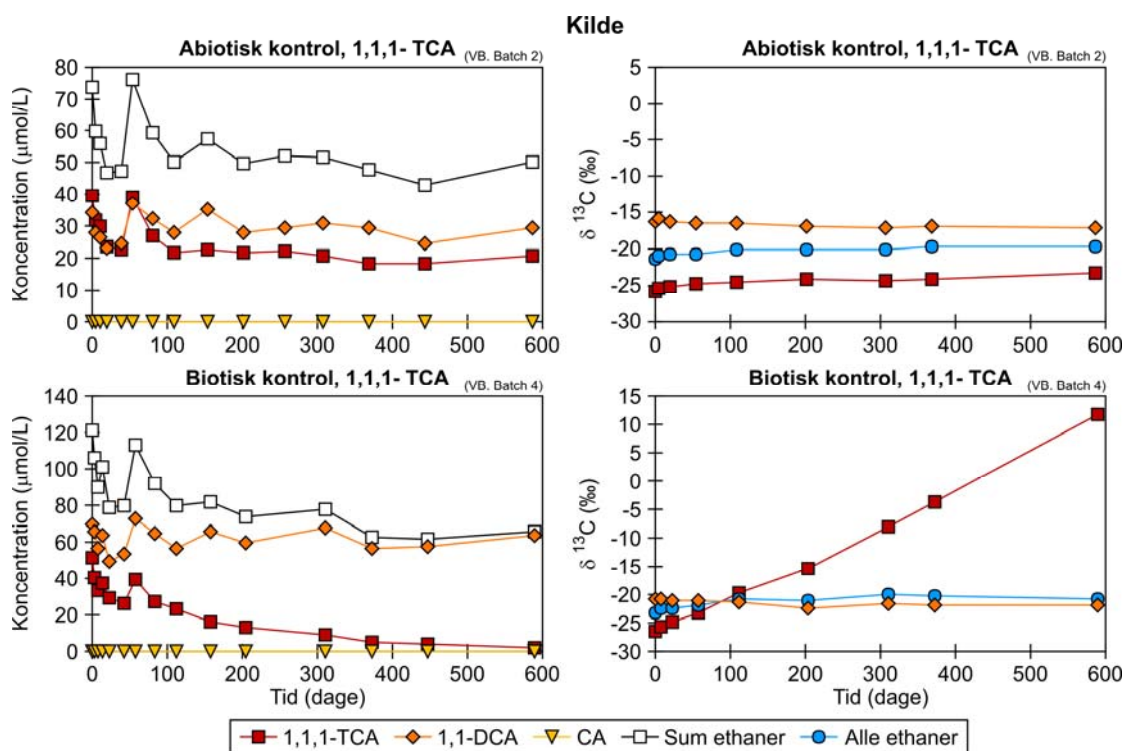
Figur 4.7: Nedbrydningen af chlorerede ethaner og ethener illustreret ved dechloreringsgrad for flasker repræsenterende fanen.

4.5 Massebestemmelse

For Vasbyvej er kun udvalgte flasker ekstraheret for massebestemmelse, se bilag 4. Resultaterne svarer mht. sorption til resultaterne for Høje Taastrup Vej. I alle biotiske flasker observeres som for de to andre lokaliteter nedbrydning af 1,1,1-TCA uden dannelse af 1,1-DCA. Se diskussion for de andre lokaliteter samt nedenfor vedrørende isotopfraktionering.

4.6 Dokumentation af nedbrydning ved isotopfraktionering

Koncentrationsudviklingen for chlorerede ethaner i abiotisk og biotisk kontrol er sammenholdt med udviklingen i isotopfraktioneringen af stofferne i figur 4.8. Data for isotopfraktionering for øvrige analyserede flasker er givet i bilag 4.5.

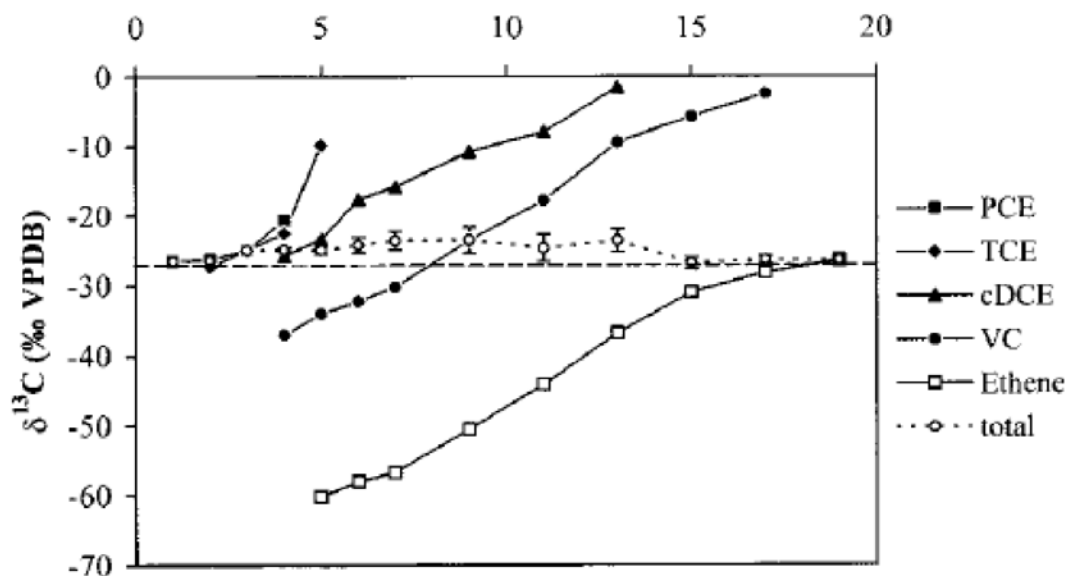


Figur 4.7: Nedbrydning af 1,1,1-TCA i biotisk kontrol repræsenterende kildeområdet dokumenteret ved isotopfraktionering. Alle ethaner illustrerer det koncentrationsvægtede gennemsnit for isotopfraktionering.

Koncentrationen af 1,1,1-TCA ses i biotisk kontrol at aftage over tid, mens dette ikke er tilfældet i abiotisk kontrol. Der ses ikke en tilsvarende stigning i de kendte mikrobielle nedbrydningsprodukter 1,1-DCA og CA. At der er tale om nedbrydning af 1,1,1-TCA i biotisk kontrol dokumenteres af en betydelig stigning i isotopfraktioneringen af 1,1,1-TCA i biotisk kontrol. Tilsvarende udvikling i isotopfraktioneringen for 1,1,1-TCA ses i andre biotiske flasker men ikke i abiotisk kontrol. Det indikerer, at der er tale om mikrobiel og ikke abiotisk nedbrydning. Der er imidlertid ikke andre kendte mikrobielle nedbrydningsprodukter af 1,1,1-TCA end 1,1-DCA og CA.

Hverken koncentrationsudvikling, dannelse af nedbrydningsprodukt eller isotopfraktionering indikerer, at der sker nogen nedbrydning af 1,1-DCA, som ville kunne forklare en manglende stigning i 1,1-DCA ved nedbrydning af 1,1,1-TCA ved reaktiv dechlorering. Ved nedbrydning af 1,1,1-TCA til 1,1-DCA vil den dannede 1,1-DCA initielt have en lavere isotopfraktionering end den oprindelige isotopfraktionering af 1,1,1-TCA og derefter tilnærme sig denne efterhånden som 1,1,1-TCA nedbrydes helt til 1,1-DCA. Desværre indeholdt det anvendte sediment en betydelig koncentration af 1,1-DCA med en højere isotopfraktionering end det tilsatte 1,1,1-TCA. Dette virker slørende for effekten på isotopfraktioneringen for 1,1-DCA.

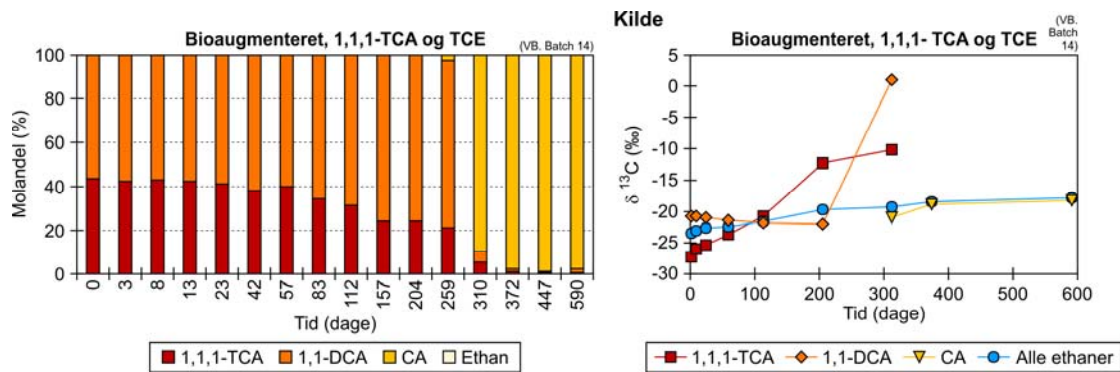
Isotopbalancen eller det koncentrationsvægtede gennemsnit ($\sum(\delta^{13}\text{C}_i \cdot c_i)/c_t$, hvor $\delta^{13}\text{C}_i$ og c_i er isotopfraktionering henholdsvis koncentration af stof i og c_t er total koncentrationen af stofferne) er beregnet og angivet på figur 4.7 som "alle ethaner". Ved en nedbrydning, hvor der redegøres for alle nedbrydningsprodukters isotopfraktionering, vil det koncentrationsvægtede gennemsnit ligge stabilt på samme niveau som moderstoffets oprindelige isotopfraktionering. En stigning i det vægtede gennemsnit vil være en tydelig indikation på, at der sker nedbrydning til et andet nedbrydningsprodukt, end de der er bestemt isotopfraktionering for. Et eksempel for nedbrydning af PCE fra Hunkeler et al. (1999) er vist i figur 4.8.



Figur 4.8: Eksempel på udvikling i isotopfraktionering for PCE og nedbrydningsprodukter med angivelse af vægtet gennemsnit ("total"). Det vægtede gennemsnit er svarer til slut til startværdien, men i en periode er det vægtede gennemsnit lidt højere, hvilket formentlig skyldes, at lidt trans-DCE, som ikke indgår i det vægtede gennemsnit, dannes og nedbrydes.

Det fra start betydelige indhold af 1,1-DCA med relativt høj isotopfraktionering, figur 4.7 bevirker, at det vægtede gennemsnit fra start ligger mellem isotopfraktioneringen for 1,1,1-TCA og 1,1-DCA. Det vægtede gennemsnit ligger imidlertid ikke stabilt men tilnærmer sig den oprindelige isotopfraktionering for 1,1-DCA. Dette bestyrker, at 1,1,1-TCA ikke nedbrydes til 1,1-DCA men til et ukendt produkt i den biotiske kontrol (og til en vis grad i andre biotiske flasker).

Sammensætningen af chlorerede ethaner i bioaugmenteret flaske repræsenterende kildeområdet er sammenholdt med isotopfraktioneringen af de chlorerede ethaner i figur 4.9.



Figur 4.9: Nedbrydning af 1,1,1-TCA og 1,1-DCA ved reduktiv dechlorering til CA dokumenteret ved isotopfraktionering. Alle ethaner illustrerer det koncentrationsvægtede gennemsnit.

Isotopfraktioneringen dokumenterer her nedbrydning af 1,1,1-TCA fra start og til koncentrationen efter 372 dage ikke længere er tilstrækkelig til at måle isotopfraktioneringen. Efter nogen tid ses let aftagende isotopfraktionering for 1,1-DCA, hvilket indikerer at 1,1,1-TCA delvis nedbrydes til 1,1-DCA. Dette følges af en kraftig stigning i isotopfraktioneringen for 1,1-DCA, hvilket dokumenterer nedbrydning af 1,1-DCA. Samtidig kraftig stigning i CA koncentration viser at 1,1-DCA nedbrydes til CA. Isotopfraktioneringen for CA ender på et niveau svarende til den initielle isotopfraktionering for 1,1-DCA. Da der alene optræder CA til slut, ligger også det vægtede gennemsnit på niveau med det initielle niveau for 1,1-DCA. Dette dokumenterer, at CA overvejende stammer fra nedbrydningen af 1,1-DCA, som var til stede fra start, og ikke i væsentlig grad fra den tilsatte 1,1,1-TCA (der oprindeligt udgjorde ca. 40% af de chlorerede ethaner). Endnu en stærk indikation på at 1,1,1-TCA overvejende er nedbrudt via en anden nedbrydningsvej i biotiske flasker.

Der er som omtalt tidligere ikke andre kendte mikrobielle nedbrydningsveje for 1,1,1-TCA. Derimod er der 2 mulige abiotiske nedbrydningsveje til 1,1-DCE henholdsvis acetat. Der observeres ikke dannelse af 1,1-DCE eller større dannelse af VC eller ethen end forventet fra nedbrudt TCE/cis-DCE som optådte i samme initielle koncentrationsniveau som 1,1,1-TCA. Hvorfor denne nedbrydningsvej ikke er væsentlig. Nedbrydning til acetat kan ikke vurderes, idet acetat udgør et væsentligt nedbrydningsprodukt fra donoren laktat, som er tilsat i væsentligt højere koncentrationer. Evt. dannet acetat ”drukner i mængden”/er mindre end analyseusikkerheden.

Umiddelbart synes det ikke sandsynligt at en abiotisk nedbrydning skulle finde sted i biotiske og ikke i abiotiske flasker. Forholdene, specielt redox, udvikles imidlertid væsentligt anderledes i biotiske end abiotiske flasker, hvilket ikke kan udelukkes at have betydning for abiotisk nedbrydning.

5 Sammenfattende vurdering af anvendeligheden af stimuleret reduktiv dechlorering på lokaliteter forurenet med 1,1,1-TCA.

En sammenfatning af resultaterne for samtlige flasker repræsenterende de 3 lokaliteter er givet i tabel 5.1.

Det er på alle 3 lokaliteter muligt at stimulere nedbrydning af 1,1,1-TCA til CA ved reduktiv dechlorering ved tilførsel af donor og bakteriekulturer. Det er dog en langsomme proces sammenholdt med stimulering af nedbrydningen af chlorerede ethener. Dette skyldes formentlig primært en inhiberende effekt af 1,1,1-TCA. I kildeområderne eller dele af disse er det på 2 af lokaliteterne ikke nødvendigt at bioaugmentere. Da der sker en løbende udvikling af bakteriekulturerne, forventes de at blive mere tolerante overfor 1,1,1-TCA. Derfor kan bioaugmentering potentielt resultere i en mere effektiv dechlorerende proces. På mange lokaliteter er 1,1,1-TCA niveauet relativt lavt og 1,1-DCA dominerer. På disse er inhiberingen fra 1,1,1-TCA af mindre betydning.

Der er ikke observeret væsentlig inhibering af nedbrydningen af chlorerede ethener ved SRD ved tilstedeværelsen af chlorerede ethaner.

Det primære problem ved anvendelse af SRD på 1,1,1-TCA forurenede lokaliteter er ophobningen af CA. CA er ikke reguleret men anses for uønsket på linie med andre chlorerede stoffer, idet det anses for kræftfremkaldende. Det er tilsyneladende ikke muligt at stimulere reduktiv dechlorering af CA. CA kan nedbrydes abiotisk ved hydrolyse til acetat eller ethanol. Sidstnævnte nedbrydningsvej beskrives i ældre litteratur som hurtig, men synes ikke at foregå i flasker med SRD (se diskussion i Broholm et al., 2009). Det er muligt, at der in-situ kan ske abiotisk omsætning af CA i fx mindre reducerede dele af jorden, fx i matrix i moræneler. Yderligere forskning er nødvendig for belysning af dette. CA kan formodentlig i lighed med VC oxideres mikrobielt under aerobe forhold.

Treatability-forsøgene indikerer, at 1,1,1-TCA kan nedbrydes ad en anden vej end via 1,1-DCA. Det er uvist, hvad der betinger denne nedbrydning, og om det er muligt at stimulere den. Måske er det en medvirkende årsag til at 1,1,1-TCA ofte ikke dominerer forurening med chlorerede ethaner. Her er det så problematisk at det ofte er 1,1-DCA der dominerer, da der ikke umiddelbart er andre nedbrydningsveje for 1,1-DCA end til CA. Abiotisk 1,1,1-TCA nedbrydning til 1,1-DCE skete ved autoklavering og kan således muligvis stimuleres ved opvarmning. Der er behov for yderligere forskning for at belyse mulighederne for at stimulere abiotisk omsætning af 1,1,1-TCA, 1,1-DCA og eller CA eller udvikle kulturer, som kan nedbryde CA før SRD kan anbefales som afværgeteknik på lokaliteter med væsentlig forurening med chlorerede ethaner.

Der er nogle lokaliteter med igangværende SRD for oprensning af chlorerede ethener, hvor der er truffet chlorerede ethaner. Her bør ses nærmere på sammensætning og specielt på, om CA ophobes in-situ, og om CA spredes i underliggende magasin eller evt. nedbrydes.

Tabel 5.1: Oversigt over nedbrydning i treatabilityforsøg.

<u>Baldersbækvej</u> 601 dage	Redox		Nedbrydning/fjernelse af									Dechloreringsgrad (%)	
	Sulfatred.	Methan	1,1,1-TCA	produkt fra TCA	1,1-DCA	CA	PCE	TCE	cis-DCE	VC	Ethen	TCA	PCE
Kildeområde													
Abiotisk kontrol	0	0	93%	acetat?	0	0	iu	iu	iu	iu	iu	27	iu
Biotisk kontrol	0	0	100% (295)	acetat?	0	0	100% (7)	0	0	iu	iu	33	30
Stimuleret	100% (42)	d (168), s (283)	100% (181)	acetat?	100%* (402-601)	0	100% (7)	100% (100-132)	100% (231)	100% (295)	100% (601)	67	100
Bioaugmenteret	100% (42)	d (0), s (283)	100% (181)	acetat?	100%* (402-470)	0	100% (7)	100% (132-181)	100% (132-181)	100% (181-231)	100% (402-470)	67	100
Fane													
Biotisk kontrol	0	0	84%-95%	acetat?	0	0	100% (15)	0	iu	lu	iu	17-33	25
Stimuleret	100% (42)	d (398), s (470)	100% (402)	acetat?	0	0	100% (15)	100% (132)	0	0	lu	33-45	50
Bioaugmenteret	100% (42)	d (132), s (283)	100% (295-339)	acetat? 1,1-DCA	100%* (601)	0	100% (7)	100% (24)	100% (100-132)	100% (231)	0	67	100
<u>Høje Taastrup Vej</u> 601 dage													
Kildeområde													
Abiotisk kontrol	0	0	0		0	iu			0	iu	iu	**	**
Biotisk kontrol	0	0	20%-30%	1,1-DCA?	0	iu			0	iu	lu	**	**
Stimuleret	~100% (100-402)	0	75%-84%	1,1-DCA?	0	iu			iu	iu	lu	33	**
Stimuleret, TCA ej tilsat	100% (178-402)	d (282), s (391-658)	80%-100% (339)	1,1-DCA?	0	0			0	iu	lu	**	**
Bioaugmenteret	100% (42)	d (331), s (470)	80%-100% (470)***	1,1-DCA?	0-95%*****	lu, 0			iu	iu	lu	20-65***	**
Bioaugmenteret, TCA ej tilsat	100% (42)	d (50-168), s (398)***	100% (295)	1,1-DCA?	100%* (402-601)	0			100% (100-132)	100% (132-181)	0	65-67	100

Fortsættes

Vasbyvej 587 dage	Redox		Nedbrydning/fjernelse af								Dechlorerings-grad (%)		Isotopfraktionering Ny data ej klar
	Sulfatred.	Methan	1,1,1-TCA	produkt fra TCA	1,1-DCA	CA	TCE	cis-DCE	VC	Ethen	TCA	PCE	
Kildeområde													
Abiotisk kontrol	0	d (0)	20%-50%		0	iu	iu	0	0	iu	20	55	
Biotisk kontrol	100% (24)	d (0), s (442)	92%-95%	1,1-DCA? Acetat?	0	iu	iu	100% (259)	100% (259-310)	0	30	100	TCA (a) og DCE nedbrydes
Stimuleret	100% (24)	d (0), (442)	90%-95%	1,1-DCA? Acetat?	0	iu	100% (57)	100% (204-259)	100% (259-310)	0	30	100	TCA (a) og DCE nedbrydes
Stimuleret, TCA ej tilsat	100% (24)	d (0), s (248)	100% (42)	1,1-DCA? Acetat?	95%-100%*	0	100% (13)	100% (157)	100% (157-204)	0	66	100	DCA ej nedbrudt, DCE nedbrydes
Bioaugmenteret	100% (24)	d (0), s (370-541)	95%-100% (372-587)	1,1-DCA? Acetat?	0-100%*	0	100% (8-42)	100% (310-372)	100% (372-447)	0	33-67	100	TCA (a) og DCE nedbrydes
Bioaugmenteret, TCA ej tilsat	100% (24)	d (0), s (178-248)	100% (23)	1,1-DCA? Acetat?	100%* (372)	0	100% (13-23)	100% (157)	100% (157-204)	0	67	100	DCA (c) og DCE nedbrydes
Fane													
Biotisk kontrol	0	d (0)	25%-50%	1,1-DCA? Acetat?	0	iu	iu	iu	iu	iu	17-23	iu	
Stimuleret	100% (112)	d (0), s (541)	85%	1,1-DCA? Acetat?	0	iu	100% (112)	100% (601)	97%	0	27	99	
Stimuleret, TCA ej tilsat	100% (57)	d (0), s (178)	iu		100%* (204)	0	iu	iu	iu	iu	67**	iu	CA ej nedbrudt
Bioaugmenteret	100% (23-57)	d (0), s (302-442)	100% (310-601)	1,1-DCA? Acetat?	?-82%	iu	100% (42-83)	100% (310-372)	100% (372)	0	48-63	100	TCA nedbrydes (b), DCA ej nedbrudt, DCE nedbrydes
Bioaugment., TCA ej tilsat	100% (57-112)	d (0), s (178-295)	iu		100% (310-372)	0	iu	iu	iu	iu	67**	iu	CA ej nedbrudt

iu: ikke undersøgt, 0: ingen væsentlig nedbrydning/reduktion/produktion, 100%: omtrent komplet nedbrudt/reduceret, *: produkt CA, **: Styret af tilsat stof, d (): detekteret fra (dag), s (): stigende fra (dag), (a): fra start, i hele monitoringsperioden, (b): efter ca. 4 mdr. (112 dage), (c): efter ca. 4 mdr. (112 dage), ***: ved gentagen stimulering og/eller bioaugmentering.

6 Referenceliste

- Broholm, M.M., Scheutz, C., Bjerg, P.L., 2009. Nedbrydning af 1,1,1-TCA ved stimuleret reduktiv dechlorering. Treatability-forsøg for lokaliteterne Baldersbækvej, Høje Taastrup Vej og Vasbyvej. Udgivet af DTU-Miljø. Institut for Vand og Miljøteknologi. Danmarks Tekniske Universitet, og Region Hovedstaden. www.sara.env.dtu.dk.
- Hunkeler, D., Aravena, R., og Butler, B.J., 1999. Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable isotope ratios: Microcosm and field studies. Environ. Sci. Technol., 33, 2733-2738.
- Scheutz, C., Hansen, M.H., Bjerg, P.L., 2006. Naturlig og stimuleret nedbrydning af 1,1,1-TCA. Udgivet af Institut for Miljø og Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet, og Københavns Amt. www.sara.env.dtu.dk.