Til
Region Syddanmark

Dokumenttype
Rapport

Dato
Juni 2023

GRINDSTED Å
SCREENING FOR IN-SITU AFVÆRGE- OG OPRENSNINGSMULIGHEDER

RAMBØLL Bright ideas. Sustainable change.

Confidential

GRINDSTED Å
SCREENING FOR IN-SITU AFVÆRGE- OG OPRENSNINGSMULIGHEDER

Projektnavn	**Pulje 30 2021. Videregående undersøgelser**
Projektnr.	**1100047870**
Modtager	**Region Syddanmark**
Dokumenttype	**Rapport**
Version	**3.0**
Dato	**2023/10/20**
Udarbejdet af	**LRSB, GILS, MJF, DOH**
Kontrolleret af	**METC**
Godkendt af	**DOH**
Beskrivelse	**ENDELIGT UDKAST FOR SAMLET RAPPORT EFTER WORKSHOP 1 OG 2**

Rambøll
Lysholt Allé 6
DK-7100 Vejle

T +45 5161 1000
F +45 5161 1001
https://dk.ramboll.com

Rambøll Danmark A/S
CVR NR. 35128417

INDHOLD

Forord		**3**
1.	**Indledning**	**4**
1.1	Introduktion	4
1.2	Baggrund	4
1.3	Formål	6
1.4	Strategi	7
2.	**Opsummering af baggrundsdata**	**8**
2.1	Geologi og hydrogeologi	10
2.2	Forureningssituationen	14
2.3	Konceptuel skitse for fanen	20
2.4	Redoxforhold	25
2.5	Usikkerheder og anbefalinger	26
2.6	Kommende undersøgelser	26
2.6.1	Fase I	26
2.6.2	Fase II	27
2.6.3	Fase III	28
3.	**Målsætning og Fokusstoffer**	**30**
3.1	Målsætning for afværge	30
3.2	Fokusstoffer	30
3.2.1	Chlorerede opløsningsmidler	33
3.2.2	Benzen	33
3.2.3	Sulfonamider	33
3.2.4	Barbiturater	34
3.2.5	Meprobamat	34
3.2.6	Ethylcarbamat	35
4.	**Indsatsområde og kriterier**	**36**
5.	**Erfaringer og litteraturgennemgang**	**40**
5.1	Grindsted	40
5.2	Kærgård	42
5.3	Litteratursøgning	44
6.	**Screening af metoder**	**46**
6.1	Indledende screening	46
6.1.1	Relevante metoder	47
6.1.2	Implementering	48
6.1.3	Udvalgte metoder til videre behandling	50
6.2	Fravalgte metoder	51
6.3	Alternative løsninger	51
6.4	Detaljeret screening	52
6.5	Bæredygtighedsvurdering	53
6.6	Kemisk oxidation	55

Confidential

6.6.1	Metodebeskrivelse	55
6.6.2	Implementering og drift	55
6.6.3	Effekt	60
6.6.4	Tid, økonomi og bæredygtighed	62
6.6.5	Opsummering	62
6.7	Kemisk reduktion	64
6.7.1	Metodebeskrivelse	64
6.7.2	Implementering og drift	65
6.7.3	Effekt	66
6.7.4	Tid, økonomi og bæredygtighed	67
6.7.5	Opsummering	67
6.8	Sorption	68
6.8.1	Metodebeskrivelse	68
6.8.2	Implementering og drift	68
6.8.3	Effekt	69
6.8.4	Tid, økonomi og bæredygtighed	70
6.8.5	Opsummering	70
6.9	Biologisk nedbrydning	71
6.9.1	Metodebeskrivelse	71
6.9.2	Implementering og drift	72
6.9.3	Effekt	72
6.9.4	Tid, økonomi og bæredygtighed	76
6.9.5	Opsummering	77
6.10	Air sparging	78
6.10.1	Metodebeskrivelse	78
6.10.2	Implementering og drift	78
6.10.3	Effekt	79
6.10.4	Tid, økonomi og bæredygtighed	79
6.10.5	Opsummering	80
7.	**Supplerende projekteringsparametre**	**81**
8.	**Konklusion og anbefalinger**	**83**
9.	**Referencer**	**85**
9.1	Datagrundlag for forureningens tilstand	85
9.2	Kvalitetskrav og lovgivning	88
9.3	Afværgescreening	88

BILAG

Bilag 1
Supplerende baggrundsdata

Bilag 2
Litteratursøgning

Confidential

FORORD

Denne rapport indeholder en gennemgang (også kaldet en screening) af de in-situ-oprensningsmuligheder, som kan være relevante ved en kommende oprensning af den forureningsfane, som strømmer fra fabriksgrunden (det tidligere Grindstedværket) mod Grindsted Å, og som kan etableres tæt ved åen.

Opgaven blev udbudt som en del af en omfattende undersøgelse af forureningsfanen i starten af april 2021. Rambøll fik tildelt opgaven i slutningen af maj 2021, og hovedparten af arbejdet med screeningen er udført i perioden efteråret 2021 til foråret 2022. Screeningen er således udført med udgangspunkt i den viden om forureningsfanen, som var kendt før resultaterne af den sideløbende undersøgelse af forureningsfanen forelå (publiceret maj 2023). Som følge af regionens forsinkede kommentering foreligger screenings-rapporten imidlertid først nu i en endelig version.

Det overordnede formål med screeningen har været at etablere en del af grundlaget for en efterfølgende udarbejdelse af et egentligt afværgeprogram over for forureningsfanen umiddelbart før, den strømmer ud i åen. I afværgeprogrammet identificeres flere strategier for, hvordan oprensningen forventes at kunne gennemføres, så den imødekommer målene for oprensningen. I løbet af juni 2023 forventes der at foreligge forslag til kriterier for en række af de forureningsstoffer, som findes i forureningsfanen, og først da kan målene for oprensningen fastlægges.

DTU Sustain har gennem de seneste ca. 30 år gennemført en lang række undersøgelser i Grindsted med afsæt i Grindsted gl. losseplads og forureningsfanen fra fabriksgrunden; både i form af forsknings- og udviklingsprojekter og studenterprojekter på forskellige niveauer. Resultaterne fra disse undersøgelser udgør en væsentlig del af den baggrundsviden, som ligger til grund for screeningen. Parallelt med den førnævnte undersøgelse af forureningsfanen har DTU Sustain gennemført yderligere forsknings- og udviklingsprojekter med fokus på at identificere indsatsområde(r) for oprensning af forureningsfanen fra fabriksgrunden, naturlig og stimuleret nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler i komplekse forureningsfaner samt nedbrydning af farmaceutiske stoffer.

Det kommende afværgeprogram skal derfor bygge på både den udførte screening, resultaterne af undersøgelsen af forureningsfanen og på de nyeste resultater fra DTU Sustain.

I forbindelse med screeningsopgaven har der været afholdt to workshops med deltagelse af DTU Sustain, Rambøll og Region Syddanmark med henblik på blandt andet at fastlægge grundlaget og metode for afværgescreeningen, fokusstoffer, indsatsområder og kriterier. DTU Sustain har desuden bidraget med forslag og kommentering af rapportudkast.

Fra DTU Sustain har følgende bidraget:
Lektor Mette M. Broholm
Professor Poul L. Bjerg

Confidential

1. INDLEDNING

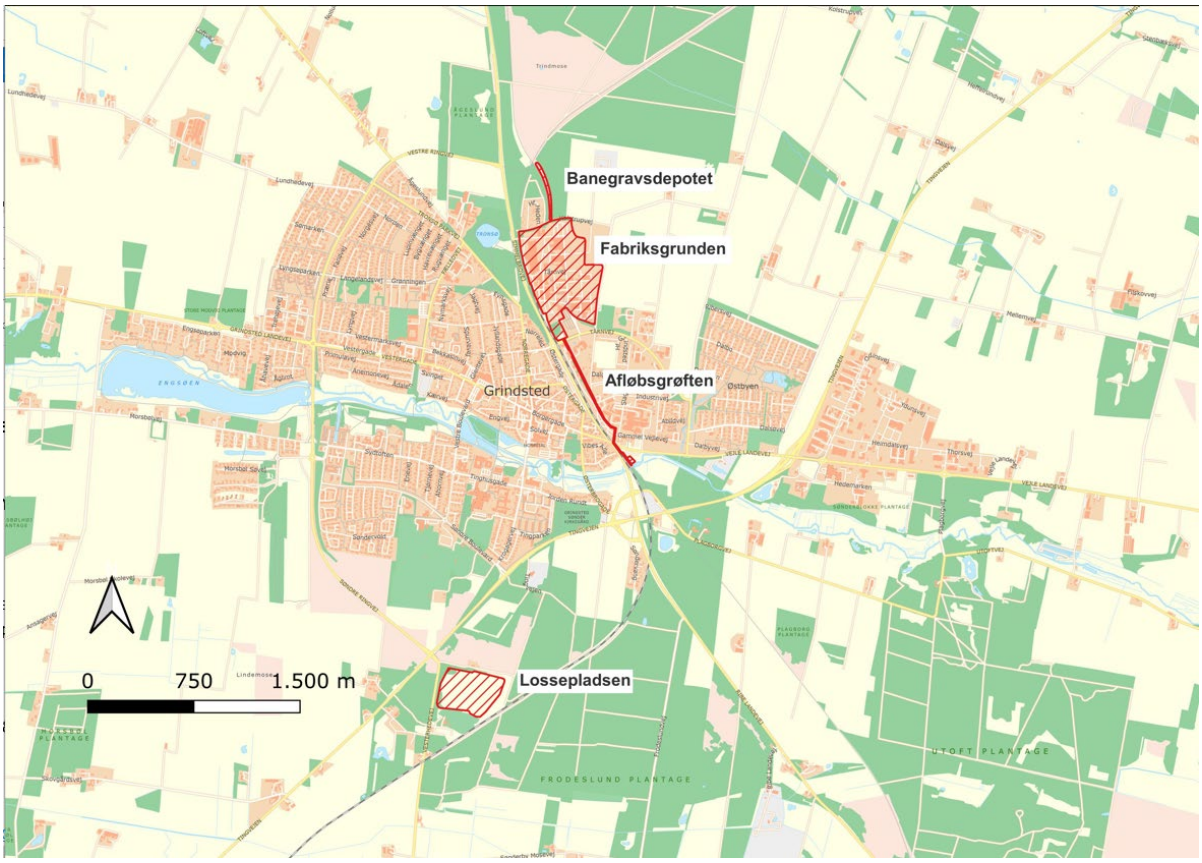
1.1 Introduktion

I det følgende er der gennemført en screening af mulighederne for at reducere påvirkningen af Grindsted Å fra forureningsfanen fra fabriksgrunden gennem in-situ oprensningsløsninger etableret tæt på åen. Screeningen beskriver de mulige oprensningsmetoder foruden deres fordele og ulemper og fokuserer på de metoder, der bedst opfylder oprensningens formål.

Den nærmere baggrund for forureningssagen samt formål og strategi for oprensningen beskrives nedenfor, og i kapitel 2 opsummeres baggrundsdata. Målsætning for oprensningen samt fokusstoffer er beskrevet i kapitel 3, mens indsatsområder og kvalitetskriterier er vurderet i kapitel 4. I kapitel 5 er gennemført en opsamling af erfaringer og litteratursøgning om relevante oprensningsmetoder, som er nærmere beskrevet (screenet) i kapitel 6. Supplerende projekteringsparametre samt en konklusion og anbefalinger er givet i hhv. kapitel 7 og 8.

1.2 Baggrund

Der har siden 1914 været produktion på det område i Grindsted, som i dag benævnes "fabriksgrunden", matr.nr. 2bk Grindsted by, Grindsted. På fabriksgrunden har det tidligere Grindstedværket (efterfølgende kaldet Grindstedværket) siden 1924 produceret medicinalvarer og hjælpestoffer til næringsmiddelindustrien. Der foregår i dag fortsat produktion af hjælpestoffer til næringsmiddelindustrien på fabrikken. Produktionen har tidligere givet anledning til forurening fire steder i og omkring Grindsted by; fabriksgrunden, banegravsdepotet, afløbsgrøften og Grindsted Kommunes gamle losseplads, se Figur 1-1.



Figur 1-1: Oversigtskort for de fire forureninger i Grindsted.

Forureningen på fabriksgrunden stammer fra tidligere tiders spild af råvarer og kemikalier og udgøres hovedsagelig af chlorerede opløsningsmidler, benzen, sulfastoffer og barbiturater. Det formodes, at der visse steder under fabriksgrunden stadig findes koncentrerede forekomster af bl.a. chlorerede opløsningsmidler.

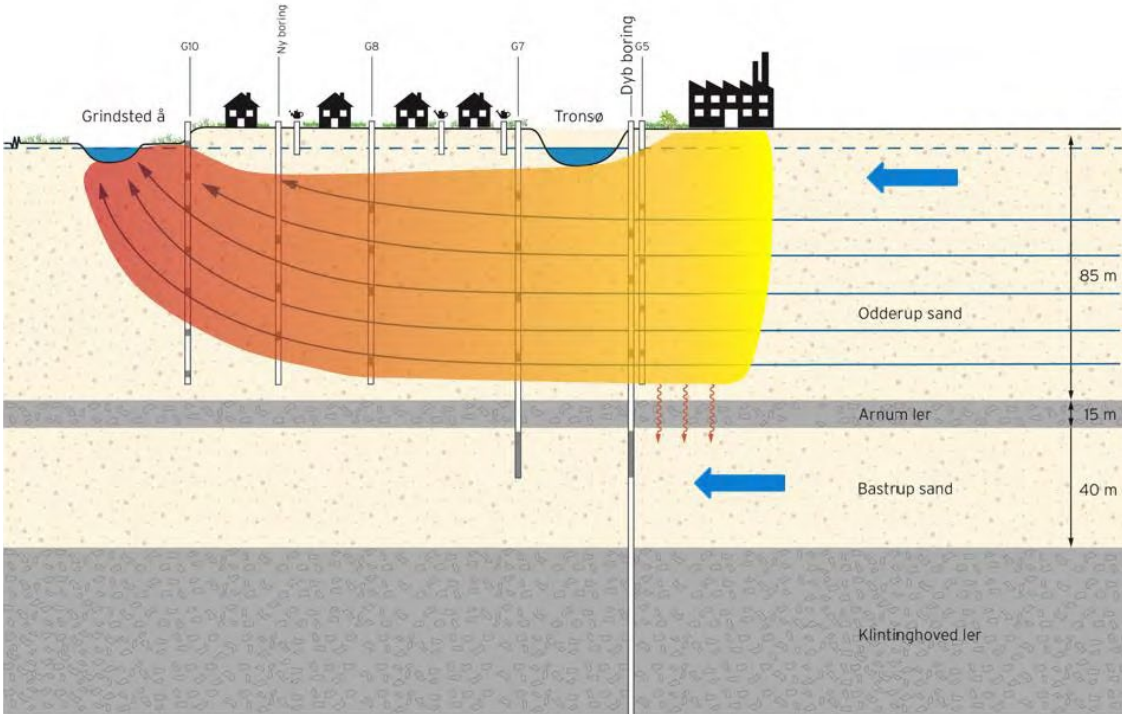
Fabriksgrunden, som dækker et areal på ca. 40 ha, er ikke detaljeret undersøgt i nyere tid, fordi der ikke er offentlig indsats på arealet, og fordi det ikke har været nødvendigt i forhold til kortlægning af forureningsspredningen. Der er imidlertid påvist en massiv forurening fra fabriksgrunden i grundvandet. Forureningen spredes i sydvestlig retning med grundvandet. En lang række undersøgelser har allerede vist, at forureningsfanen fra fabriksgrunden strømmer til Grindsted Å, hvor forureningen udgør en risiko for overfladevandet. En konceptuel model for spredningen fra fabriksgrunden via grundvandet til Grindsted Å ses af Figur 1-2. Til trods for de mange undersøgelser, er forureningsfanens spredning fra fabriksgrunden og dens udsivningsområder ved åen ikke kortlagt tilstrækkelig detaljeret til at danne grundlag for det videre arbejde frem mod en oprensning. Derfor udfører Region Syddanmark nu (2021-2023) undersøgelser, der kan danne basis for udpegning af indsatsområde for en oprensning langs Grindsted Å samt planlægning og dimensionering af en egentlig oprensning.

Det igangværende projekt beskrevet ovenfor gennemføres i følgende fem faser:

- Fase I: Screening ved åen med Direct Push sonderinger, vandløbsstationer, vandprøver fra åen, lille synkronpejlerunde
- Fase II: Transektboringer, permanente boringer ved åen, slugtest, lille synkronpejlerunde

Confidential

- Fase III: Strømlinjeboringer, vandprøver fra åen, vandføring, slugtest, stor synkronpejlerunde
- Fase IV: Screening af in-situ afværge- og oprensningsmuligheder
- Fase V: Forslag til afværgeprogram med budgetoverslag



Figur 1-2: Regionens konceptuel model for forureningsspredning fra fabriksgrunden til Grindsted Å.

Denne rapport omhandler arbejdet med fase IV; screening af in situ-afværge og oprensningsmuligheder. Der er tidligere udarbejdet en lignende screening af pump&treat-muligheder /COWI, 2019/.

For at identificere indsatsområdet/-områderne, er det nødvendigt, at alle undersøgelsesresultater integreres til en samlet vurdering af forureningsfanen fra fabriksgrunden og af udsivningsområde(r) til åen. Det er her afgørende, at målinger i åen sammenlignes med formodede udsivningsområder, så en eventuel oprensningsindsats sikrer, at den væsentligste forureningsflux bliver håndteret. Den største usikkerhed er knyttet til udsivningens størrelse og placering for de farmaceutiske stoffer. Reduktion af denne usikkerhed vil kræve fokus på de hydrogeologiske forhold, modellering af grundvandsstrømning, forståelse af transportveje og kvantificering af forureningsfluxe på baggrund af alle indsamlede data. De igangværende undersøgelser skal således bidrage med yderligere data, som kan medvirke til skabe grundlaget for en fremtidig oprensningsindsats.

1.3 Formål

De overordnede formål med hele projektet er at bidrage til yderligere afgrænsning af forureningsfanen fra fabriksgrunden i Grindsted, identifikation af udsivningsområder langs Grindsted Å og dermed indsatsområder for oprensning af forureningsfanen fra fabriksgrunden inden forureningen strømmer ud i åen.

Confidential

Specifikt for fase IV beskrevet i denne rapport er formålet at screene mulighederne for at reducere påvirkningen af Grindsted Å fra forureningsfanen fra fabriksgrunden gennem in-situ løsninger etableret tæt på åen.

På baggrund af resultat af screeningen i fase IV skal der efterfølgende i fase V udarbejdes et afværgeprogram, der beskriver og vurderer mindst to løsningsmuligheder. Programmet skal kunne danne grundlag for en udvælgelse af den bedst mulige afværgeløsning vurderet ud fra rensningseffektivitet på enkelte stoffer eller stoftyper, erfaringer fra tidligere projekter, påvirkning af mennesker og miljø inkl. arbejdsmiljø, bæredygtighed samt udgifter til såvel etablering som årlig drift.

1.4 Strategi

Screeningen indledes med en overordnet beskrivelse af baggrund, forureningssituation og risikoforhold. Dernæst defineres målsætningen for afværgeindsatsen, så relevante fokusstoffer og oprensningskriterier fastlægges. På baggrund af dette udarbejdes screeningen af afværgemetoder, som potentielt kan reducere påvirkningen af Grindsted Å fra forureningsfanen fra fabriksgrunden gennem in-situ-løsninger etableret tæt på åen.

Da datagrundlaget i de supplerende undersøgelser (fase I-III) indsamles sideløbende med og efter udførelse af afværgescreeningen (fase IV), bør datagrundlag og målsætningerne genbesøges og opdateres i forbindelse med afværgeprogrammet (fase V), da det er vigtigt at fastsætte indsatsområde, fokusstoffer og oprensningskriterier på baggrund af det fulde datagrundlag.

Dette betyder også, at screeningen tager udgangspunkt i eksisterende data, som endnu ikke er tilstrækkelige til at udpege endelige indsatsområder. Det er desuden udfordrende, at der ikke findes miljøkvalitetskriterier for størstedelen af forureningskomponenterne.

Screeningen vil desuden inddrage de særlige udfordringer, som forureningsfanen fra fabriksgrunden udgør mht. blandt andet stofsammensætning og oprensning tæt på åen.

Screeningen tager overordnet udgangspunkt i følgende:

- Erfaringer fra litteraturstudier, laboratorieforsøg, pilotforsøg og fuldskalaforsøg udført i Kærgaard Klitplantage med behandlingen af det kemisk komplekst sammensatte grundvand, herunder kombination af kemisk oxidation og stimuleret reduktiv dechlorering. Da forureningssammensætningen i både Kærgård og Grindsted er komplekse og i høj grad sammenlignelig, vurderes erfaringerne opnået i Kærgård Klitplantage gennem de sidste 15 år at være et vigtigt grundlag.
- Foreliggende afværgeprogram for pump&treat løsninger /COWI, 2019/, hvor bl.a. fokusstoffer er vurderet på baggrund af analysedata. Dette bør dog suppleres med en vurdering af, om der er øvrige forureningskomponenter og væsentlige nedbrydningsprodukter, som bør inkluderes som fokusstoffer.
- Litteratursøgning, nationalt og internationalt. Et udgangspunkt vil være Helene Draborgs kandidatspeciale /Draborg, 2021/, som indeholder et litteraturstudie af nedbrydning af farmaceutiske stoffer.
- Indsamling af erfaringer internt i Rambøll USA, der igennem mange år har arbejdet med afprøvning af forskellige teknologier overfor komplekse forureninger, herunder oprensninger tæt på overfladevand. Meget af denne viden er ikke publiceret, men kan inddrages i dette projekt.

Confidential

2. OPSUMMERING AF BAGGRUNDSDATA

I dette afsnit gengives datagrundlaget, som skal ligge til grund for at screene mulige afværgemetoder. Nøglereferencer er kort beskrevet i Tabel 2-1.

Tabel 2-1: Oversigt over væsentligste referencer vedr. baggrundsdata beskrevet i dette afsnit.

Reference	Indhold
/Andreasen og Lade, 2021/	Bachelorprojekt. Screening for indsivning af grundvand til Grindsted Å vha. temperaturmålinger samt screening for indhold af sulfonamider ved de kraftigste indsivningsområder vha. teknikken *fluorescence dissolved organic matter*, FDOM.
/Balbarini et al., 2017/	Videnskabelig artikel. Modellering af strømningsmønstre i grundvand omkring Grindsted Å.
/Balbarini et al., 2018/	Videnskabelig artikel. Karakterisering af den lokale geologi ved Grindsted Å, understøttet af nye geofysiske undersøgelser.
/Balbarini et al., 2020/	Videnskabelig artikel. Undersøgelse af afstanden fra kilden hvor hovedparten af forureningen nu befinder sig, samt eksistensen af to faner, en dyb og en overfladenær, baseret på modellering og fordeling af enkelte forureningskomponenter.
/Draborg, 2021/	Kandidatspeciale. Evaluering af potentialet for naturlig nedbrydning af farmaceutiske stoffer i fanen. Der er dog mange ukendte faktorer mht. stoffernes egenskaber.
/Draborg et al., 2021/	Teknisk notat. Oversigt over indsivningsområder for forureningskomponenter til Grindsted Å. Notatet samler op på DTU's hidtidige resultater mht. indsivningsområder.
/Floks et al., 2020/	Teknisk notat. Resumé af resultater fra feltundersøgelser af overfladevand på en lang strækning af Grindsted Å. På denne baggrund vurderes forureningsflux fra grundvand til åen.
/Frederiksen et al., 2019/	Teknisk notat. Vurdering af jord-og grundvandsforurening på Grindstedværkets grund og påvirkning af nedstrøms grundvand.
/Johansen og Hestad, 2019/	Fagprojekt. Feltarbejde og fluxberegninger for chlorerede opløsningsmidler fra grundvand til åen.
/Kjeldsen et al., 1998/	Videnskabelig artikel. Karakterisering af forureningsfanen fra Grindsted Losseplads, der indeholder flere af de samme stofgrupper som fanen fra fabriksgrunden.
/Krüger, 1992/	Teknisk rapport. Opsamling på Krügers mange undersøgelser af fabriksgrunden i perioden 1990-1992, samt datagrundlaget tilbage til 1972. Der findes delrapporter, som formidler Krügers enkelte undersøgelser.
/Maurya et al., 2018/	Videnskabelig artikel. Præsentation af konceptuel geologisk model ved Grindsted Å baseret på geofysiske undersøgelser.
/MST, 2011/	Notat vedr. Vurdering af påvirkning af Grindsted Å og Grindsted Engsø samt to bilag til notatet
/Orbicon, 2017/	Teknisk rapport. Afrapportering af forureningsundersøgelser ved det tidligere renseanlæg på Svinget 12, opstrøms for det primære indsivningsområde af chlorerede opløsningsmidler til åen.
/Ottosen et al., 2020/	Videnskabelig artikel. Der ses på udviklingen i nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler vha. mange metoder, bl.a. isotopfraktionering, mikrobielle analyser og forureningsflux.

Confidential

/Ottosen et al., 2021/	Notat udarbejdet af DTU Miljø. Notatet understøtter en præsentation til Region Syddanmark om forureningsnedbrydningen i fanen fra Grindstedværkets fabriksgrund.
/Rambøll, 2020/	Teknisk rapport. Afrapportering af udførsel af dybe boringer hhv. langs åen og nedstrøms fabriksgrunden, samt boringer ved ukendt forureningskilde opstrøms for Svinget 12.
/Rasmussen et al., 2010/	Udgivelse fra GEUS. De øvre Oligocæne til Miocæne lag beskrives. Artiklens resultater er sammenfattet i geologiske snit, der kan tilgås online (f.eks. Figur 2-1).
/Rønde et al., 2017/	Videnskabelig artikel. Vurdering af forureningsflux af chlorerede opløsningsmidler fra grundvand til åen ved det primære indsivningsområde. Der er blandt andet målt hydraulisk konduktivitet vha. slugtest.
/Sonne et al., 2017/	Videnskabelig artikel. Evaluering af Grindsted Å's tilstand og mulige kilder til forurening. Der er udtaget vandprøver fra overfladevand og åbunden til analyse for bl.a. farmaceutiske stoffer på en 16 km lang strækning.

DTU Sustain (tidligere DTU Miljø) har gennem de seneste ca. 30 år gennemført en lang række undersøgelser i Grindsted med afsæt i Grindsted gl. losseplads og forureningsfanen fra fabriksgrunden; både i form af forsknings- og udviklingsprojekter og studenterprojekter på forskellige niveauer. En stor del af referencerne i tabel 2-1 stammer således fra disse undersøgelser.

Confidential

2.1 Geologi og hydrogeologi

Den regionale geologi omkring Grindsted er præget af 10-15 m kvartære aflejringer øverst, dog er der set op til 40 m kvartære aflejringer i undersøgelserne i 2020 /Rambøll, 2020/. Grindsted befinder sig vest for hovedopholdslinjen for Weischel-istiden, og de øvre aflejringer består derfor primært af smeltevandssand med enkelte indslag af morænesand. Under de kvartære aflejringer findes Odderupformationen, en ca. 60 m tyk lagfølge af Miocæne aflejringer, der består af vekslende lag af grovkornede kvartsholdige sandede aflejringer, glimmerholdige mere finkornede sandede/siltede aflejringer, samt indslag af ler- og brunkulslag. Sidstnævnte kan kobles på kilometerskala /Rasmussen et al., 2010; Maurya et al., 2018/. Under Odderupformationen findes den ca. 30 m tykke lerede Arnumformation og herunder det sandede Miocæne lag, Bastrupformationen. Det primære magasin findes i Bastrupformationen. Det sekundære magasin, der findes i de kvartære aflejringer og i Odderupformationen, er i nogle områder (især tæt på Grindsted Å) hydraulisk todelt; et *nedre magasin*, adskilt af ler- og brunkulslag fra et mere *terrænnært magasin* /Rambøll, 2020/. Se Figur 2-1. Regionen har i 2021 igangsat en geologisk modellering af Grindstedområdet, som forventes afrapporteret medio 2022.

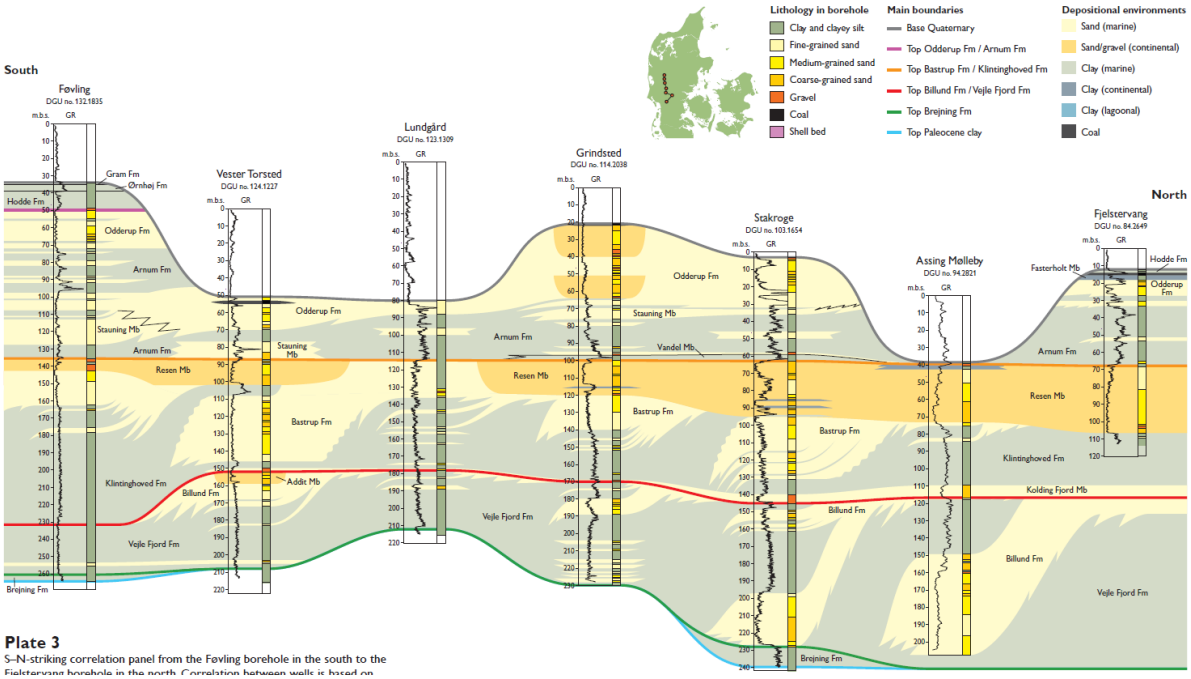


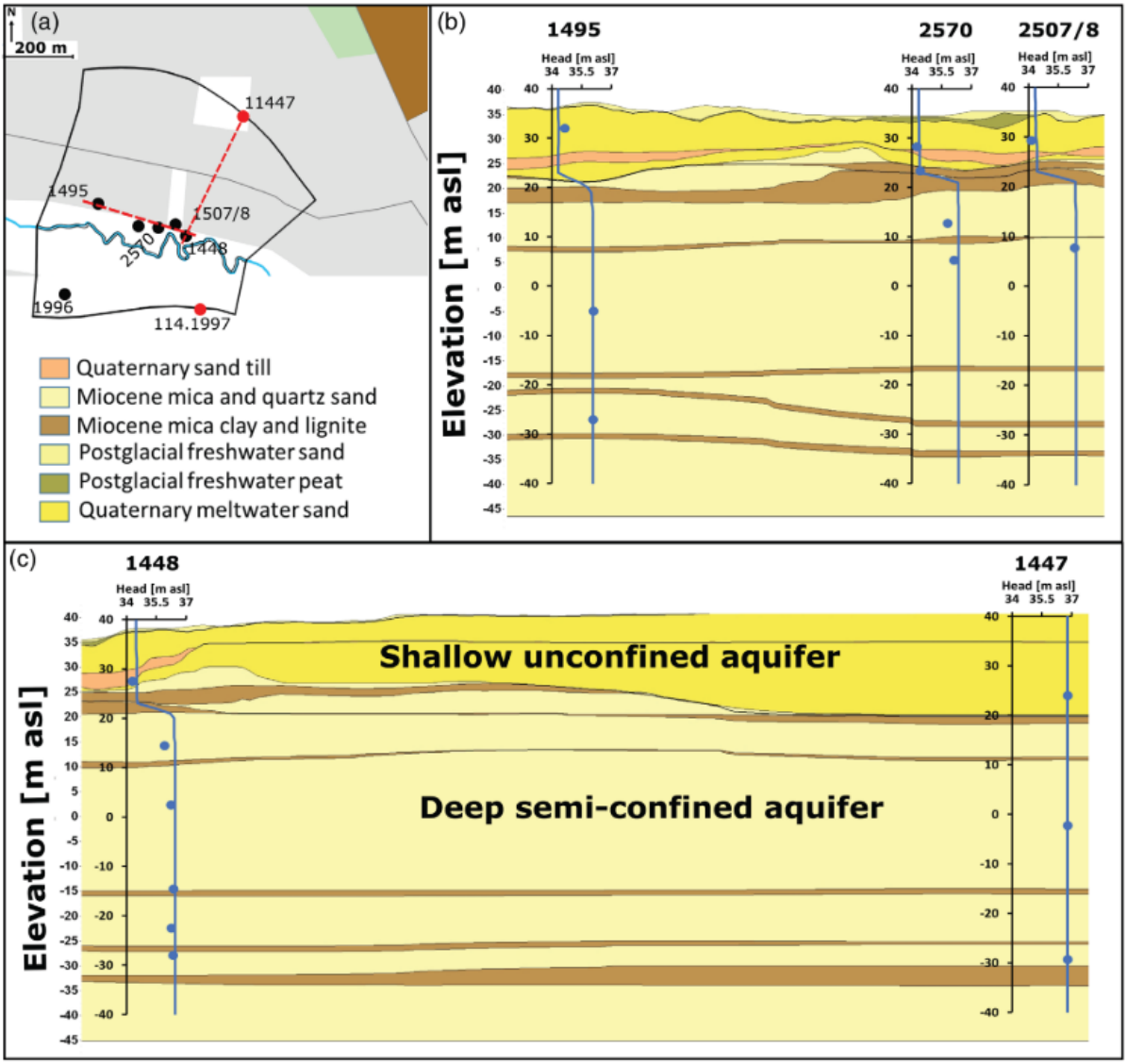
Plate 3

S–N-striking correlation panel from the Føvling borehole in the south to the Fjelstervang borehole in the north. Correlation between wells is based on

Figur 2-1: Stratigrafisk oversigt over den Miocæne lagserie i S-N-snit gennem Grindsted /Rasmussen et al., 2012/.

Figur 2-2 (b,c) viser en konceptuel model for de kvartære aflejringer (*terrænnært magasin*) samt den øverste del af de Miocæne aflejringer Odderupformationen (*terrænnært* og *nedre magasin*).

Confidential

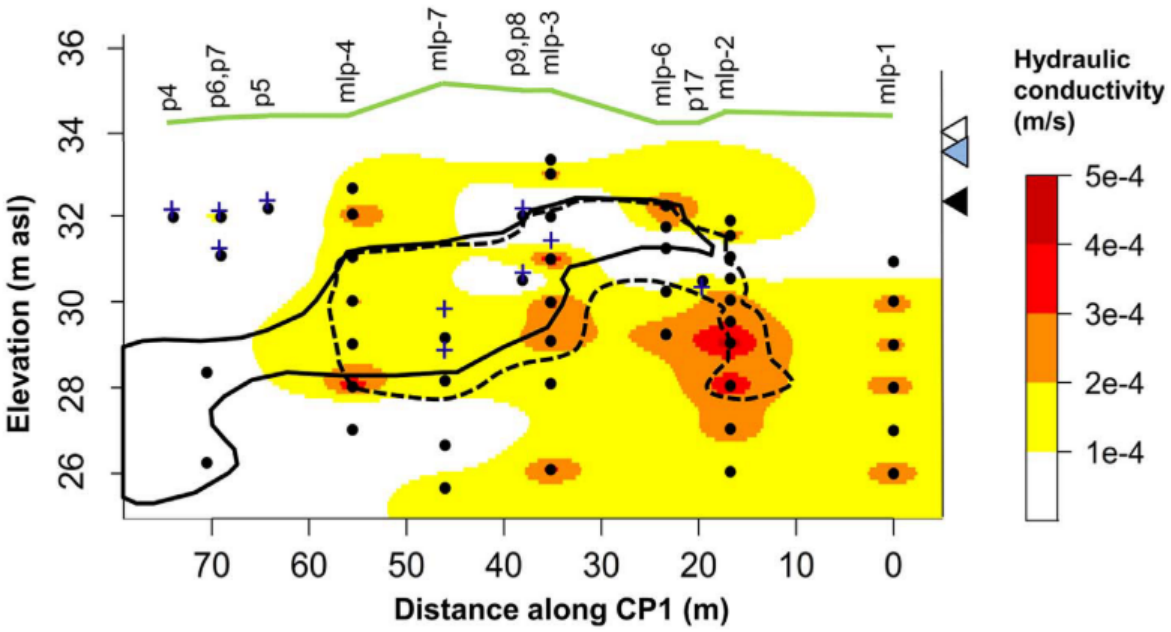


Figur 2-2: Snit af konceptuel geologisk 3D-model for Odderupformationen (*terrænnært* og *nedre magasin*) og de kvartære aflejringer (*terrænnært magasin*) mellem fabriksgrunden og Grindsted Å. (b) snit langs Grindsted Å, (c) snit fra åen mod fabriksgrunden. Udarbejdet af /Maurya et al., 2018/, tilpasset af /Balbarini et al., 2020/.

Ved Grindsted Å findes der lerholdige aflejringer i de øvre 15 m, typisk med en mægtighed omkring 5 m /Balbarini et al., 2018/. Sammen med brunkulslag skaber disse aflejringer et lavpermeabelt lag, der resulterer i artesiske forhold for lagene herunder. F.eks. ses ved boringerne 114.2569, 114.2570 og 114.2507 et hydraulisk potentiale 1-1,5 m over terræn i ca. 30 m's dybde. Det hydrauliske spring er illustreret i den geologiske 3D-model udviklet af /Maurya et al., 2018/, se udsnit af modellen i Figur 2-2. Den hydrauliske gradient ved udvalgte boringer vises med blåt. Som det ses, er potentialet ensartet over dybden ved boring 114.1447, ca. midt mellem fabriksgrunden og åen, mens der er et hydraulisk spring over det terrænnære lerlag ved de øvrige boringer, som er placeret ved åen. Det lavpermeable lag vil påvirke grundvandsstrømningen på en måde, hvor grundvandet under laget er mindre påvirket af åen og mere påvirket af den regionale strømning, dvs. vestlig retning. Efter gennembrud af det lavpermeable lag vil dette skifte, så grundvandet vil finde den hurtigste vej til Grindsted Å. Regionens pejledata antyder, at der er en svag nedadrettet gradient i området ved fabriksgrunden. F.eks. ved FG1 (DGU nr. 114.3593-95): fra 38,33 m DVR90 (16-18 m u.t.) til

38,23 m DVR90 (67-69 m u.t.), og ved FG3 (DGU nr. 114.3596-98: fra 38,41 m DVR90 (21-23 m u.t.) til 38,25 m DVR90 (66-68 m u.t.) /Rambøll, 2020/.

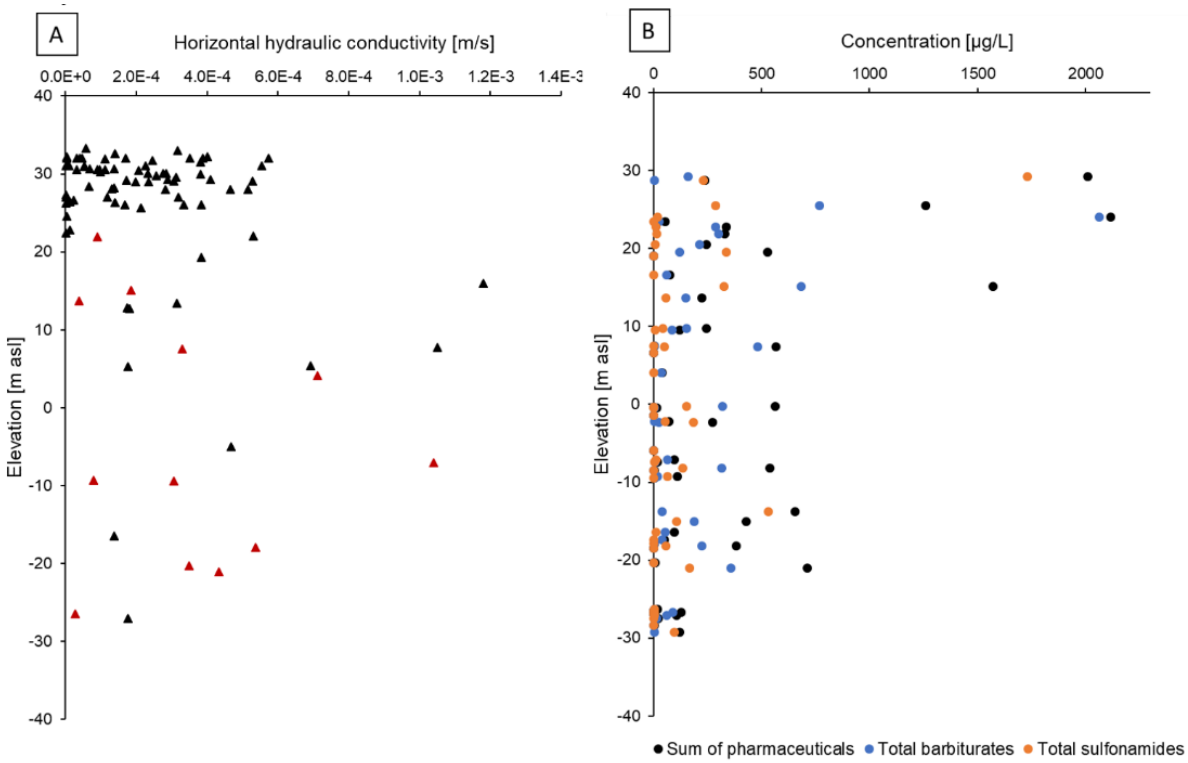
Der er identificeret flere separate indsivningsområder, hvor forureningsfanen strømmer til Grindsted Å. Det mest markante område (kaldet det primære indsivningsområde eller GWD5) befinder sig omkring broen ved Fyrrestien (se kort på Figur 9-1 i bilag 1). Her er der er målt hydraulisk konduktivitet, K, vha. slugtest af bl.a. /Rønde et al., 2017/. Figur 2-3 viser fordelingen i K ved det primære indsivningsområde for chlorerede opløsningsmidler. Dette område er det mest velundersøgte. Der arbejdes i 2021 og 2022 på at identificere og karakterisere øvrige områder langs åen.



Figur 2-3: Hydraulisk konduktivitet bestemt ved slugtest for kontrolplan CP1 langs Grindsted Å ved indsivningsområde GWD5 (se kort i Figur 2-6) /Rønde et al., 2017/. Sorte prikker viser målepunkter. Blå krydser viser placering af PVP'er. Den hvide, blå og sorte trekant viser hhv. grundvandsniveau, vandstand i åen og åbundens kote i maj 2015. Den fuldtoptrukne og stiplede linje viser afgrænsningen af 1000 µg/l for henholdsvis cis-DCE og vinylchlorid.

I det undersøgte område (kvartære aflejringer, øvre magasin) varierer den hydrauliske konduktivitet ca. med en faktor 4. Det geometriske gennemsnit for hele kontrolplanet er $1{,}1\times10^{-4}$ m/s, men ser man mere specifikt på området med de højeste koncentrationer af chlorerede opløsningsmidler fås $1{,}8\times10^{-4}$ m/s. Der er endvidere målt strømningshastigheder i grundvandet i de kvartære aflejringer omkring åen vha. *point velocity probes* (PVP), "punkthastighedsprober" /Rønde et al., 2017/. Resultaterne fra 11 prober placeret i kontrolplanet CP1 lå i intervallet 0,1-2,5 m/d. Se placering af PVP'er i Figur 2-3. Der sås ikke nogen sammenhæng mellem hydraulisk konduktivitet og strømningshastighed.

I Odderupformationen ligger den hydrauliske konduktivitet primært i intervallet 10^{-4} m/s til 10^{-3} m/s, se Figur 2-4 A. Der er ikke nogen klar sammenhæng mellem hydraulisk konduktivitet og koncentrationen af farmaceutiske stoffer (Figur 2-4 B).

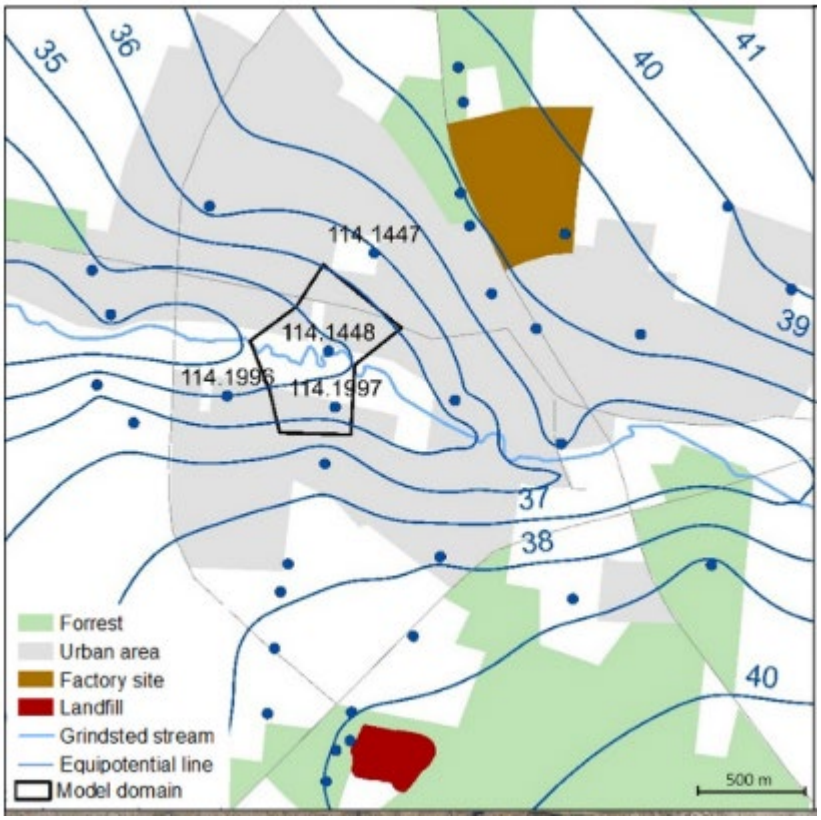


Figur 2-4: A) K-værdier over dybden, hhv. /Draborg, 2021/ (røde trekanter) og /Balbarini et al., 2020/ (sorte trekanter). Toppen af Odderupformationen befinder sig ved ca. 20 m DVR90. B) Koncentration af farmaceutiske stoffer. Figur udarbejdet af /Draborg, 2021/.

I lavpermeable aflejringer som f.eks. ler og brunkul kan det være udfordrende at måle den hydraulisk konduktivitet vha. slugtest-metoden. En slugtest af et filter, der menes at sidde i kanten af et sådant lag, gav en K-værdi på $1{,}6\times10^{-6}$ m/s, hvilket dog stemmer fornuftigt overens med at i modellering af grundvandsstrømning omkring åen er den hydrauliske konduktivitet for ler-/brunkulslagene kalibreret til $1{,}4\times10^{-6}$ m/s /Balbarini et al., 2020/. En overslagsberegning af den hydrauliske gradient, i, giver: $i = \Delta h/\Delta d = 1{,}5$ m/5 m = 0,3 over de lavpermeable aflejringer. Med en K-værdi på $1{,}4\times10^{-6}$ m/s giver det en Darcyflux på $K\times i = 4{,}8\times10^{-7}$ m/s mellem det nedre og det terrænnære magasin. Dette angiver den omtrentlige strømningshastighed af (forurenet) grundvand, når den dybe fane siver gennem de lavpermeable lag op mod åen.

Figur 2-5 viser et potentialekort for den øvre del af Odderupformationen og de kvartære aflejringer ved Grindsted, hvor forureningsfanen befinder sig. Der er en overordnet vestlig gradient, som påvirkes af strømning mod Grindsted Å.

Confidential



Figur 2-5: Potentialekort for den øvre del af Odderupformationen og de kvartære aflejringer omkring Grindsted. Udarbejdet af /Balbarini et al., 2017/ med pejledata fra synkronpejlerunden i marts 2012 /Orbicon, 2013/.

2.2 Forureningssituationen

Grindstedværket blev grundlagt i 1924, og der er blevet produceret medicinalvarer og hjælpestoffer til fødevareindustrien. Produktionen af medicinalvarer er udfaset over en årrække frem mod ca. 2016 Produktionen steg væsentligt i omfang efter 2. Verdenskrig (1945), og en stor del af forureningen fra værket ved bl.a. Grindsted by vurderes at stamme fra 1960'erne - 1970'erne /Krüger, 1992/. Allerede i 1944 antages imidlertid, at vandværkets indvindingsboring, der på daværende tidspunkt var placeret i Grindsted by, er påvirket af forurening fra Grindstedværkets aktiviteter.

Fabriksgrunden er beliggende på Tårnvej i den nordøstlige ende af byen. En forureningsfane herfra nedsiver til grundvandet og strømmer til Grindsted Å og forårsager dermed forurening med chlorerede opløsningsmidler, farmaceutiske stoffer og benzinstoffer (benzen, toluen, ethylbenzen, xylen og naphtalen, eller BTEXN) /Ottosen et al., 2020; Rønde et al., 2017/. De farmaceutiske stoffer omfatter aktive stoffer, der tidligere blev brugt i vid udstrækning som beroligende midler/sovemidler (barbiturater, meprobamat, ethylcarbamat) eller antibiotika (sulfonamider). Figur 2-5 viser placeringen af fabriksgrunden (brun) i forhold til åen.

Forureningsfanen fra fabriksgrunden er siden 1980'erne blevet undersøgt vha. korte og dybe boringer, geoelektriske sonderinger, geofysiske sonderinger, poreluftscreeninger, samt talrige undersøgelser af indsivningsområder for grundvandet til Grindsted Å. Det samlede billede indikerer, at forureningen er aftagende i styrke omkring fabriksgrunden. Hovedparten af den vandopløselige del af forureningsmassen menes nu at befinde sig midt under byen eller ved åen /Frederiksen et al., 2019; Balbarini et al., 2020; Draborg, 2021/. Dog tyder resultater fra 2019-

2020 på, at der stadig sker udvaskning af forurening fra fabriksgrunden, særligt den sydlige del /Rambøll, 2020/.

Forureningen under selve fabriksgrunden har været fordelt over stor dybde. Ved de tidlige undersøgelser i 1988-1990 blev der f.eks. fundet 6.105 µg/l sulfanilsyre ved 55-62 m u.t. nedstrøms for fabriksgrundens ældste del (boring 114.1425). Midt i byen (boring 114.1447) blev de højeste koncentrationer af chlorerede opløsningsmidler, 1.143 µg/l TCE, fundet ved 53,5-54,5 m u.t. /Krüger, 1992/. I 2020 blev der konstateret 499 µg/l sum af chlorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter i en dybde af 67-69 m u.t. nedstrøms for den sydlige del af fabriksgrunden (Boring FG1, DGU nr. 114.3593). For moderstofferne til de chlorerede opløsningsmidler, PCE og TCE, kan dette forklares ved DNAPL-opførsel. DNAPL = *dense non-aqueous phase liquid*. Herved forstås, at PCE/TCE udgør en fase, der ikke blander sig med vand, og deres højere densitet vil derfor føre til, at de synker ned gennem grundvandsmagasinet, indtil de evt. møder en barriere i form af et lerlag eller lignende. Herfra vil PCE/TCE i fri fase langsomt opløses, og det opløste stof bliver ført med grundvandet. De farmaceutiske stoffer er derimod kendetegnet ved høj opløselighed i vand, dvs. de ikke danner en separat fase.

Den store vertikale udbredelse af forureningen allerede ved kilden er vigtig i forståelsen af fanens opførsel nærmere Grindsted Å. Ved fabriksgrunden er der en svag nedadrettet gradient, hvorfor grundvandsstrømningen her overvejende er horisontal, mens strømningen omkring åen er noget mere kompleks /Balbarini et al., 2020/. Dels udstrømmer der grundvand til Grindsted Å, og dels er der regionalt en overvejende vestlig gradient. Det øvre grundvand vil være mest påvirket af åen, mens det dybere grundvand vil være mest styret af den overordnede grundvandsgradient for området. Hertil kommer påvirkningen fra evt. vandstandsende lag som f.eks. brunkul og ler. Samlet set resulterer disse forhold i tilstedeværelsen af hhv. en overfladenær og en eller flere dybe forureningsfaner. Den overfladenære fane udstrømmer primært til Grindsted Å på en velundersøgt strækning i området omkring broen ved Fyrrestien (se kort på Figur 2-6). Den dybe fanes opførsel er sværere at få hold på, men indsivning af chlorerede opløsningsmidler og farmaceutiske stoffer til Grindsted Å langt nedstrøms for det primære indsivningsområde ved broen ved Fyrrestien sandsynliggør eksistensen af en dyb fane. Samlet set er en lang strækning af Grindsted Å derfor påvirket af forurening fra Grindstedværket.

Grindsted Å modtager vand fra to dræn fra et overløbsbygværk på Svinget 12, det tidligere Renseanlæg Vest. Vandmængden herfra er vurderet til 1,5-7,2 m^3/t, muligvis med en rate på ca. 4,5 m^3/t i gennemsnit. Fluxen af vinylchlorid er anslået til 20-40 kg/år /Cowi, 2019/, hvilket er betydeligt. En in-situ afværgeindsats langs og tæt på åen forventes ikke at mindske fluxen fra denne udledning.

Der er analyseret for indhold af fokusstoffer i overfladevand fra åen i en række målepunkter /Sonne et al., 2017/, /Floks, et al., 2020/. Resultaterne viser helt generelt en brat stigning i koncentration ved Station 3-6, der er placeret ved broen ved Fyrrestien (se kort på Figur 2-6). Her måles op til 6 µg/l cis-DCE og vinylchlorid i 2012-2014, dog "kun" 1-2 µg/l i 2019-2020. Efter det bratte spring falder koncentrationen gradvist nedstrøms i åen, men der kan stadig påvises cis-DCE og vinylchlorid i åen ved Station 14, 16 km nedstrøms. Benzen findes i koncentrationer op til 0,25-0,35 µg/l (hhv. okt. 2019 og maj 2020). Benzenkoncentrationen og koncentrationen af chlorerede opløsningsmidler falder mod vest som følge af fortynding og evt. lidt afdampning. I én af to kampagner i 2019-2020 findes der stadig benzen ved Station 14 (0,036 µg/l). De farmaceutiske stoffer udsiver ligeledes til åen fra det samme område (Station 3-6), dog ses ikke det samme gradvise fald i koncentration, hvilket kan skyldes, at stofferne ikke er flygtige, og at der er et bidrag fra grundvandet til åen over en længere strækning. Koncentrationen af meprobamat er målt til omkring 0,25-0,5 µg/l fra broen ved Fyrrestien til Station 12 i 2014 og i

2019-2020. Flere barbiturater og sulfonamider findes i koncentrationer >1 µg/l i målekampagnen i oktober 2019 – der er imidlertid uoverensstemmelser mellem både koncentrationsniveauer og hvilke stoffer, der forekommer i højst koncentration i forhold til målekampagnen i maj 2020 /Floks et al., 2020/.

Tabel 2-2 viser de højeste grundvandskoncentrationer, der er fundet af de mest centrale forureningsstoffer i perioden 2012-2021 tæt på Grindsted Å. Der er set store fluktuationer i koncentration af cis-DCE og vinylchlorid i boring 114.2508 ved broen ved Fyrrestien, med en mulig faldende tendens. De nuværende koncentrationer er derfor muligvis lavere, så tabellen skal læses som et konservativt estimat for forureningsforekomsterne.

Tabel 2-2: Maksimale fundne koncentrationer og stoffer i grundvand eller i den hyporheiske zone (område umiddelbart under åen, hvor grundvand og overfladevand blandes) ved Grindsted Å i perioden 2012-2021. GV = grundvand udtaget tæt ved åen, ÅB = vandprøve fra åbund/grundvand under åen. Koncentrationerne er påvist i grundvand, hvor intet andet er angivet. *Sum sulfonamider er uden sulfanilsyre.

Gruppe	Stof	Maksimal koncentration (µg/L)	Boring/punkt ID (dybde, m u.t.)	Prøvetagningstidspunkt, reference eller dataansvarlig (initialer)
Chlorerede opløsningsmidler	PCE	289 186	Rammeboring S1 (5,66-5,76) mlp-1 (4,42)	2016, DTU (CEOT/NBAL) 2014, /Rønde et al., 2017/
	TCE	240 (GV) 69 (ÅB)	Rammeboring S1 (5,66-5,76) Transekt C, N5 (2,14)	2016, DTU (CEOT/NBAL) 2012, DTU (ANTS)
	cis-DCE	3.810 6.315	114.2508 (5,5-6,5) mlp-7 (5,94)	2015, /Rønde et al., 2017/ 2015, /Rønde et al., 2017/
	Vinylchlorid	7.100 5.160	114.2508 (5,5-6,5) mlp-3 (5,90)	2020, DTU (HELDR) 2015, /Rønde, 2017/
BTEXN	Benzen	430 1.744	114.2508 (5,5-6,5) mlp-7 (4,94)	2019, DTU (CEOT) 2015, /Rønde et al., 2017/
Farmaceutiske stoffer	Sum barbiturater	293 (GV) 240 (ÅB) 358 (GV)	114.2508 (5,5-6,5) SB4 (2,17) GÅ1 (35-37)	2020, DTU (HELDR) 2019, /Ottosen et al., 2020/ 2020, DTU (HELDR)
	Sum sulfonamider*	1.733 (GV) 4.218 (ÅB) 4.039 (GV)	114.2508 (5,5-6,5) SB5 (0,5) GÅ1 (35-37)	2015, /Draborg, 2021/ 2019, /Ottosen et al., 2020/ 2020, DTU (HELDR)
	Sulfanilsyre	11.399 (GV) 14.763 (ÅB) 7.200 (GV)	Rammeboring R4 (26,7 m DVR90) Piezometer 5.1 (0,6) GÅ1 (35-37)	2021, /Andreasen og Lade, 2021/ 2020, DTU (HELDR)
	Ethylcarbamat	76 (GV) 2.300 (ÅB) 1.600 (GV) 230 (GV)	114.2508 (5,5-6,5) Transekt C, N1 (5,46) Rammeboring S1 (11,9-12,0) GÅ1 (35-37)	2020, DTU (HELDR) 2012, DTU (ANTS) 2016, DTU (CEOT/NBAL) 2020, HELDR
	Meprobamat	80 (GV) 460 (ÅB) 60 (GV)	114.2508 (5,5-6,5) Transekt C, N1 (5,46) GÅ1 (35-37)	2015, /Draborg, 2021/ 2012, DTU (ANTS) 2020, DTU (HELDR)

Identificering af indsivningsområderne for forureningskomponenter til Grindsted Å er påbegyndt i 2012 /Sonne et al., 2017/. På baggrund af bl.a. vandføringsmålinger, kemiske analyser af overfladevand, temperaturmålinger, samt screening for sulfonamider i vandprøver i perioden 2012-2021 har DTU Miljø identificeret 11 betydelige indsivningsområder for farmaceutiske stoffer, chlorerede opløsningsmidler og benzen til åen, GWD1-GWD11 /Draborg et al., 2021/. Områderne

er fordelt på strækningen mellem Vestre Boulevard og Morsbøl Skolevej, se Figur 2-6. Den største indsivning af forureningsstoffer vurderes at ske ved GWD5 og GWD7, der er placeret ved nordvendte mæandere hhv. ca. 350 m og 900 m nedstrøms for Vestre Boulevard. Indsivningen ved begge disse områder er præget af et højt indhold af både farmaceutiske stoffer, chlorerede opløsningsmidler og benzen. Tidligere beregninger af forureningsfluxen til åen fra GWD5-GWD6 eller GWD7 er angivet i Tabel 2-3. De fleste vurderinger er foretaget vha. vandprøver ved Station 6, ikke at forveksle med GWD6. Se målestationernes placering i Figur 9-1 i bilag 1. Station 6 er kendetegnet ved at være det punkt, hvor forureningen fra GWD5 anses for at være fuldt opblandet i åen. Da der er minimalt bidrag opstrøms for GWD5 tilskrives fluxen ved Station 6 indsivning ved GWD5 og måske i mindre grad indsivning ved GWD6. Der er usikkerhed om resultaterne for de farmaceutiske stoffer rapporteret i /Floks et al., 2020/, da der iflg. /Floks et al., 2020/ blev detekteret stoffer i høje koncentrationer, som ikke er fundet før eller siden. Ser man bort fra allobarbital, har vinylchlorid den største årlige masseflux (op til 345 kg/år) efterfulgt af cis-DCE (op til 200 kg/år).

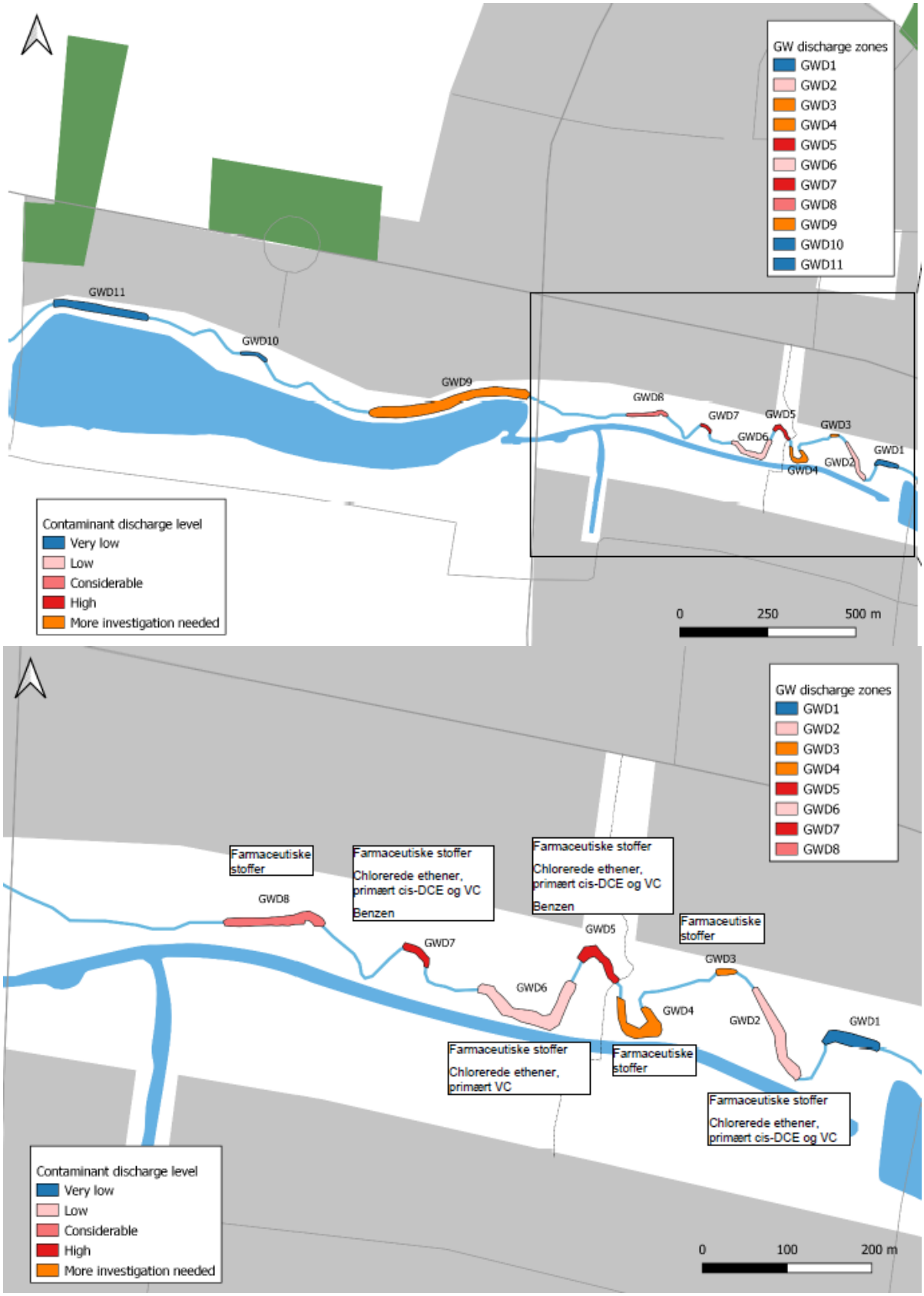
Tabel 2-3: Tidligere beregnet forureningsflux til Grindsted Å. Hvor sted og metode ikke er angivet, er der målt indhold i åen ved Station 6 (nedstrøms ende af GWD6), se Figur 9-1 i bilag 1. Tabellen er tilpasset fra /Floks et al., 2020/. Bemærk, at resultaterne for farmaceutiske stoffer fra okt. 2019 muligvis er fejlbehæftede iflg. /Floks et al., 2020/, da flere stoffer i høje koncentrationer ikke er fundet tidligere og ikke blev genfundet i maj 2020. [1]Inkl. sulfanilsyre. Beregnet på baggrund af resultater for sulfanilsyre, der siden er revideret (faktor 2,6 for høj).

Stof	Tidspunkt, evt. metode og område	Forureningsflux (kg/år)	Reference
PCE		11,8	/Rønde et al., 2017/
		Ikke detekteret	/Johansen og Hested, 2019/
TCE		3,6	/Rønde et al., 2017/
		Ikke detekteret	/Johansen og Hested, 2019/
Cis-DCE		200	/Rønde et al., 2017/
		195	/Johansen og Hested, 2019/
	Målt i okt. 2019	76	/Floks et al., 2020/
	Målt i maj 2020	115	/Floks et al., 2020/
Vinylchlorid		235	/Rønde et al., 2017/
		265	/Johansen og Hested, 2019/
	Målt i okt. 2019	83	/Floks et al., 2020/
	Målt i maj 2020	345	/Floks et al., 2020/
BTEXN		49 (benzen) 31 (toluen)	/Sonne et al.,2017/
	Målt i okt. 2019	9,7 (benzen) 1,4 (toluen)	/Floks et al., 2020/
	Målt i maj 2020 (toluen: Station 8)	19 (benzen) 2 (toluen)	/Floks et al., 2020/
Farmaceutiske stoffer		101 (sulfanilamid)	/Sonne et al.,2017/
	Målt i okt. 2019	54 (sulfanilamid) 270 (allobarbital)	/Floks et al., 2020/
	Målt i maj 2020	10 (sulfanilamid) 583 (allobarbital)	/Floks et al., 2020/
	Målt i mar. 2021 (grundvand, GWD7)	150[1] (sum sulfonamider)	/Andreasen og Lade, 2021/

Der vurderes desuden at være betydelig indsivning af farmaceutiske stoffer til åen ved GWD8, der befinder sig ved en nordvendt mæander omtrent 1.100 m nedstrøms for Vestre Boulevard. GWD8 har den længste udstrækning af de tre nævnte indsivningsområder. De øvrige områder vurderes at bidrage i lav eller meget lav grad til forureningen af Grindsted Å (GWD1, GWD2, GWD6 og GWD10, GWD11). Endvidere vurderes det, at der er behov for yderligere undersøgelser af GWD3, GWD4 og GWD9. Ved GWD4 skyldes behovet for yderligere undersøgelser, at åens forløb har forandret sig (den sydvendte mæander er nu afsnøret).

Confidential

Åens mæandere har betydning for indsivningen af forurening. Modellering peger på, at grundvand vil have en tendens til at indsive til åen i mæanderne således, at f.eks. grundvand fra nord primært vil indsive i nordvendte mæandere /Balbarini et al., 2017/. Feltundersøgelserne ser ud til at bekræfte denne teori.

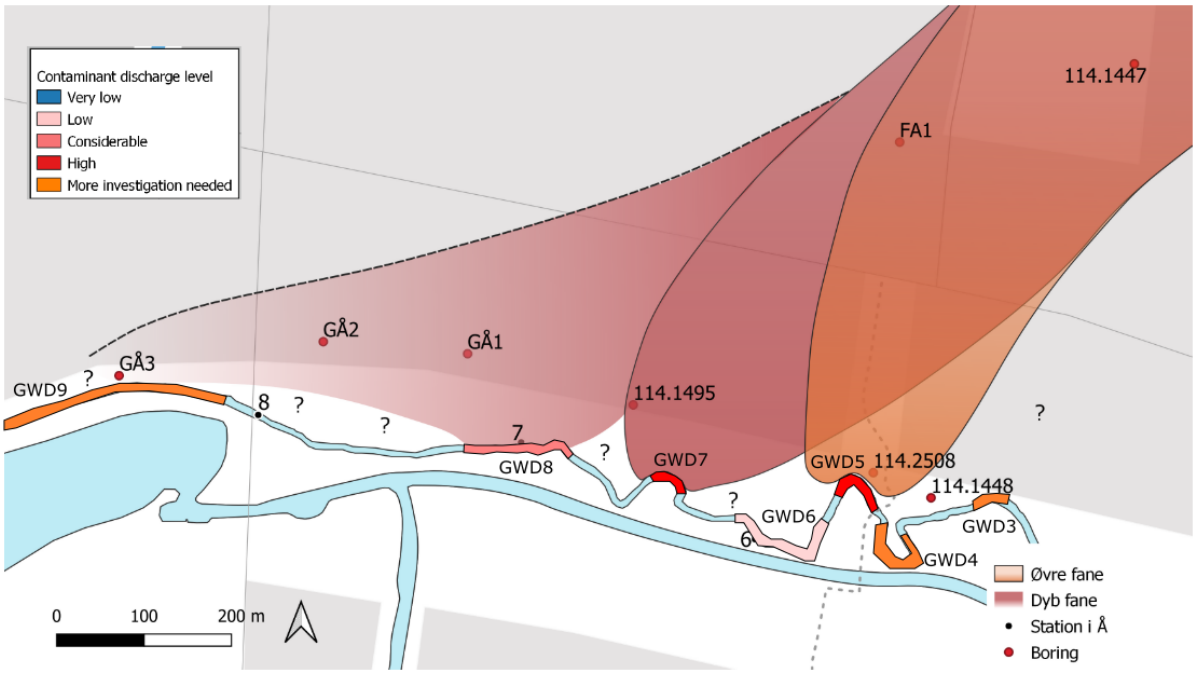


Figur 2-6: Indsivningsområder for grundvandsforurening til Grindsted Å /Draborg et al., 2021/.

Confidential

2.3 Konceptuel skitse for fanen

/Andreasen og Lade, 2021/ har optegnet en konceptuel skitse for fanens strømning mod Grindsted Å, der knytter forureningsforekomster ved boringer med placeringen af indsivningsområder, se Figur 2-7. Der er usikkerheder grundet de få grundvandsdata i den store skala, samt kompleksiteten i strømningsmønsteret omkring åen. F.eks. er det uvist, hvorvidt boring 114.1495 ligger på strømningslinje med GWD7 eller GWD8, eller måske begge områder afhængigt af dybden. Det samme gælder for boringerne GÅ1, GÅ2 og GÅ3 (DGU nr. 114.3649-114.3657) og indsivningsområderne længere mod vest. Bemærk skelnen mellem øvre fane og dyb fane på tegningen. GWD5 er det mest velundersøgte indsivningsområde, og tilsyneladende også det væsentligste mht. chlorerede opløsningsmidler.



Figur 2-7: Konceptuel skitse for forureningsfanen fra fabriksgrunden og indsivningsområder langs Grindsted Å. Adapteret fra /Andreasen og Lade, 2021/ (forureningsfaner) og /Draborg et al., 2021/ (indsivningsområder). Chlorerede opløsningsmidler forekommer primært i den øvre fane (orange), mens de farmaceutiske stoffer forekommer i både den øvre (orange) og den dybe fane (rød).

Figur 2-8 og Figur 2-9 viser tre skitser af forureningsforekomster over dybden i grundvand langs eller under åen i et øst-vest snit, som inkluderer indsivningsområder med vurderet "høj" eller "betragtelig" indsivning af forurening til åen. Der vises kun de øvre 40 m, fordi en afværgeindsats vil skulle etableres i den øvre del af magasinet, typisk inden for ca. 20 m u.t. Der findes dybere resultater, f.eks. fra boringerne 114.1495 og 114.1448.

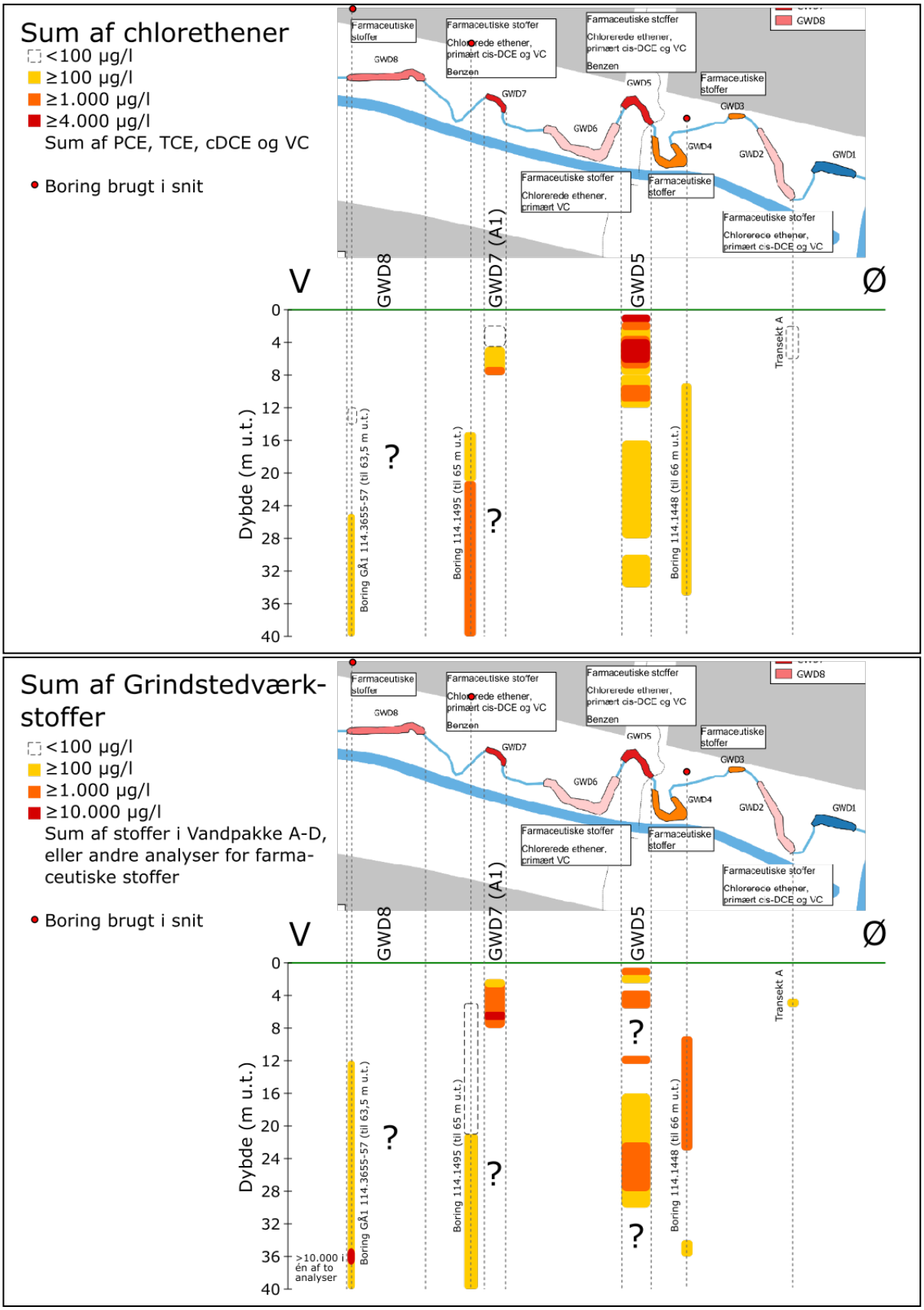
Der er udvalgt data fra undersøgelsespunkter (boringer, sonderinger og piezometre), der befinder sig inden for 50 m fra åen, dog med undtagelse af boringerne 114.1495 og GÅ1 (114.3655-57), der befinder sig længere væk. Data er fra perioden 2012-2021. Hvor flere målinger fra samme filter findes, er det nyeste resultat vist. Forureningskomponenterne er grupperet under sum af chlorerede opløsningsmidler (massekoncentration) og sum af Grindstedværkstoffer; herudover er benzen vist for sig. Kategorien *Grindstedværkstoffer* inkluderer farmaceutiske stoffer, der har tilknytning til det tidl. Grindstedværket, herunder sulfonamider og sulfanilsyre, barbiturater, ethylcarbamat m.fl. Stofferne er inkluderet i de kommercielle vandanalysepakker Grindstedpakke

Confidential

A-C samt E. I nogle tilfælde er der analyseret for et mindre antal stoffer, f.eks. i DTU Miljø's arbejde.

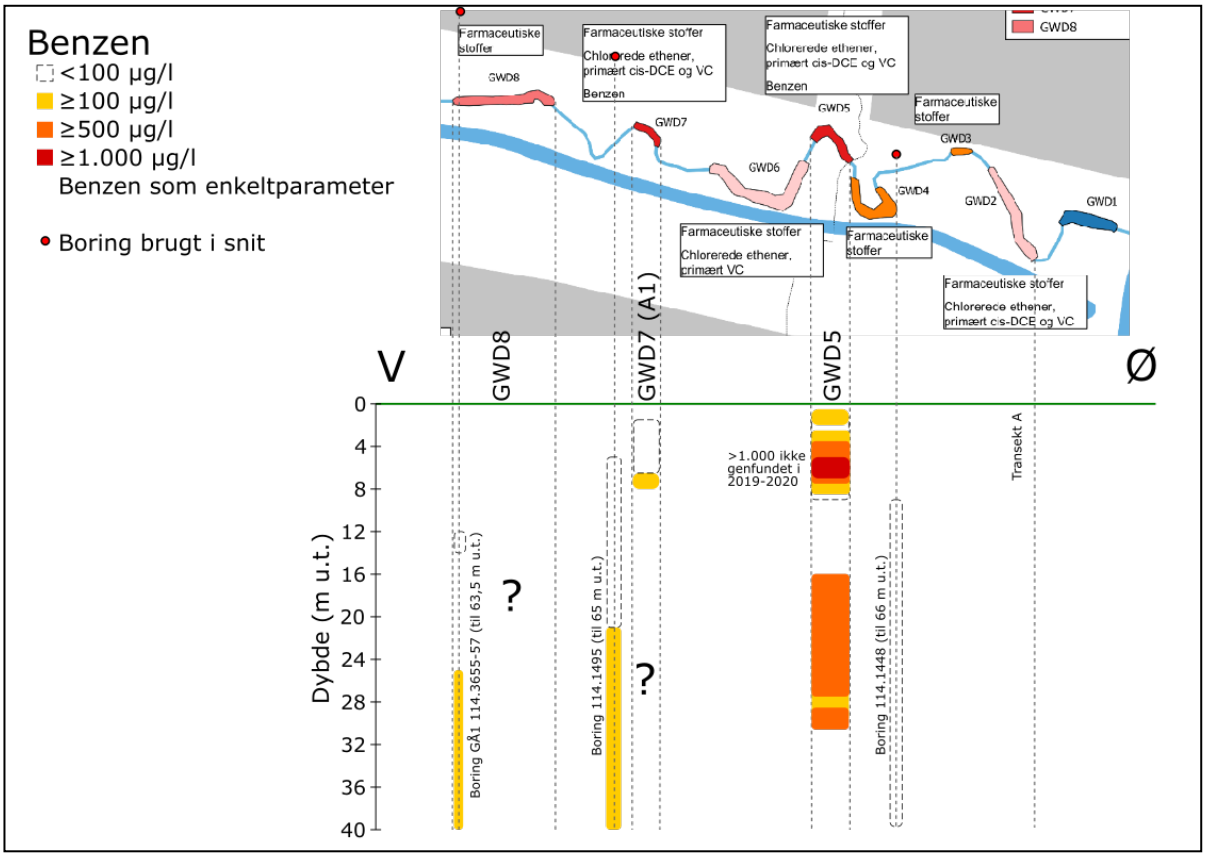
Placeringen af indsivningsområder og boringer er vist med stiplede linjer mellem situationsplanen og det vertikale snit. For boringer uden for indsivningsområderne er optegningen af koncentrationsniveau vist som en smal streg ovenpå den stiplede linje. Ved indsivningsområder er optegningen vist i hele bredden mellem de afgrænsende stiplede linjer, da der er flere datapunkter over bredden. Ved "blanke" områder i snittet findes der ikke data. Indsivningsområderne er markeret med betegnelserne GWD5, GWD7 og GWD8. GWD7 betegnes endvidere som A1 i /Andreasen og Lade, 2021/.

Området ved GWD5 er mest detaljeret undersøgt. Det er desuden her, høje koncentrationer af chlorerede opløsningsmidler er bedst horisontalt afgrænset (se Figur 2-12). De højeste koncentrationer med chlorerede opløsningsmidler befinder sig i de øvre 6,5 m, dog stadig med enkelte forekomster >1.000 µg/l ned til 11 m u.t. Der er konstateret >1.000 µg/l Grindstedværkstoffer ned til ca. 28 m u.t. ved GWD5. Ved GWD7 er der fundet de højeste forureningskoncentrationer hidtil med op til 15.100 µg/l sum sulfonamider i den hyporheiske zone 0,6 m under åbunden (ikke vist i skitsen), og op til knap 12.000 µg/l sum sulfonamider i grundvand ved omkring 6,5 m u.t. Benzen er kun konstateret >500 µg/l ved GWD5.



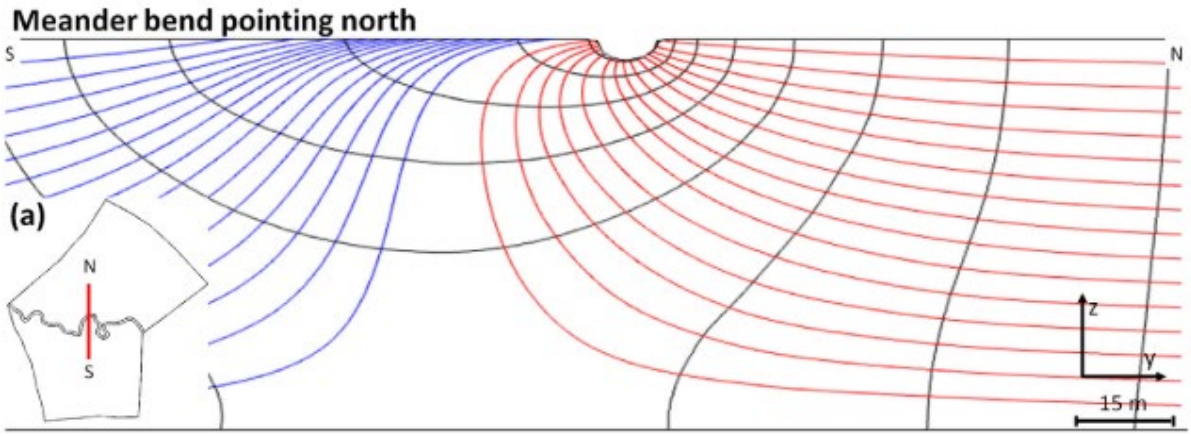
Figur 2-8: Konceptuel skitse af vertikal fordeling af chlorerede opløsningsmidler ("chlorethener", øverst) og sum af Grindstedværkstoffer (nederst).

Confidential

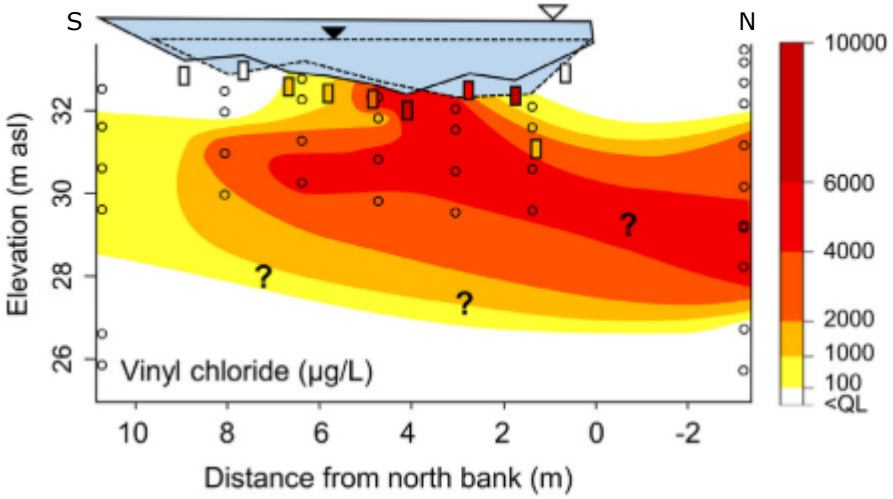


Figur 2-9: Konceptuel skitse af vertikal fordeling af benzen.

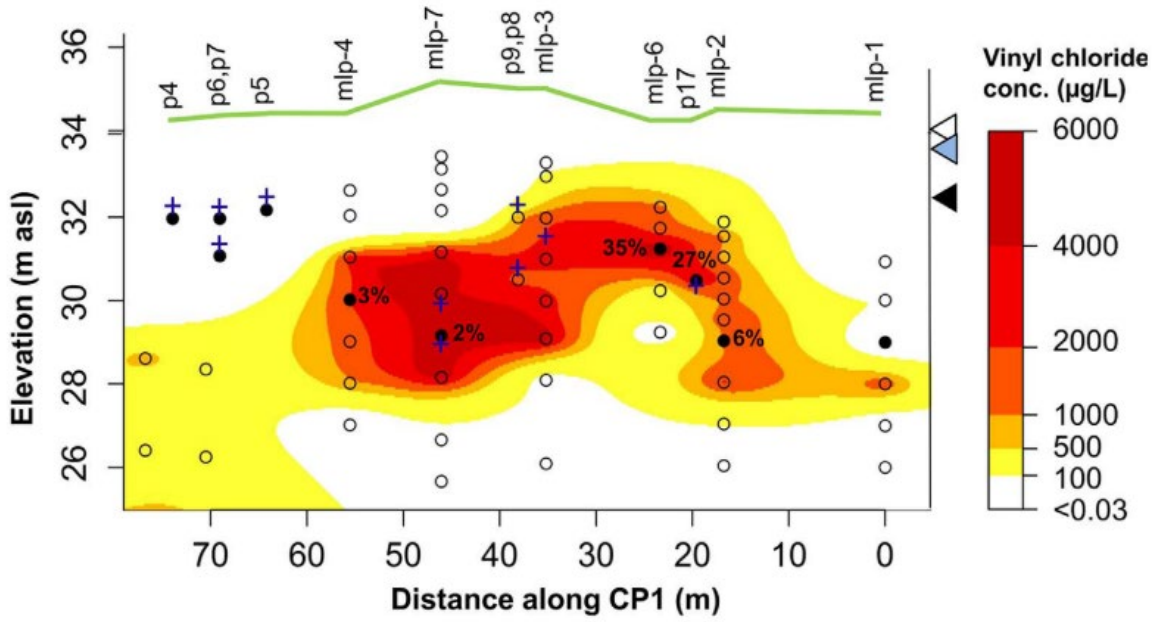
Fanens strømning ind i åen er styret af mæanderne, sandsynligvis fordi en mæander, der buer i retning af forureningsfanen, vil være "den letteste vej" ind i åen for grundvand, der strømmer til vinkelret på åen. Figur 2-10 viser simulerede strømningslinjer i Odderupformationen i et nord-syd snit gennem det nordligste punkt af GWD5 /Balbarini et al., 2017/. Ifølge simuleringen vil grundvand nordfra i særlig høj grad strømme ind i dette stykke af åen, og dybt grundvand kan faktisk strømme under åen og sive ind gennem bunden eller fra den sydlige side. Terrænnært grundvand vil sive ind fra den nordlige side. Dette stemmer fint overens med observationerne af vinylchloridfanens indstrømning til åen, der er vist i Figur 2-11. Samme fane vises i Figur 2-12 som et snit langs åen.



Figur 2-10: Simulerede strømningslinjer (blå og rød) i tværsnit gennem nordvendt mæander /Balbarini et al., 2017/. Simuleringen anvender geometrien fra mæanderen ved GWD5. Røde linjer viser strømning fra nord, og potentialelinjer er angivet med grå. Modellens højde (z-aksen) svarer til 80 m. Bemærk, at modellen ikke tager højde for de lavpermeable lag, som vil have betydning for strømning og potentialeforhold.



Figur 2-11: Optegning af vinylchloridfanen under Grindsted Å i et tværsnit gennem GWD5 (Transekt 2, se kort i bilag 1, Figur 9-2) /Ottosen et al., 2020/. Data er fra perioden 2012-2016.



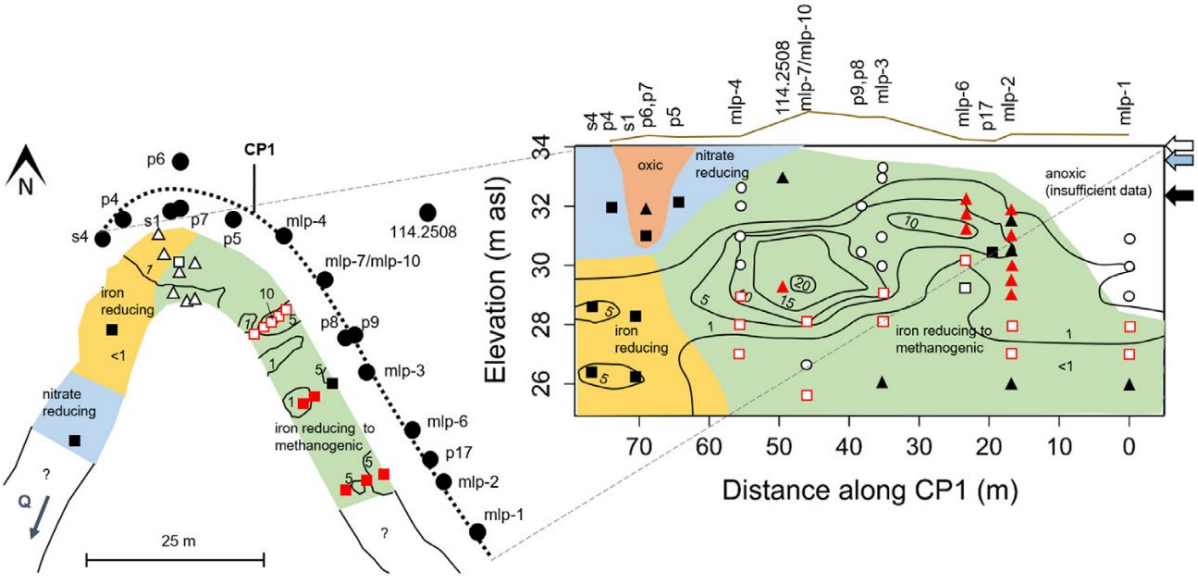
Figur 2-12: Optegning af vinylchloridfanen i kontrolplan CP1 langs Grindsted Å ved GWD5 (se kort i bilag 1, Figur 9-2) /Rønde et al., 2017/. Data er fra perioden 2012-2016. Åbne cirkler viser punkter prøvetaget én gang, fyldte cirkler tilsvarende to gange. Datamærkater viser den procentuelle afvigelse for overlappende prøver centralt i fanen. Krydser markerer placeringen af PVP-prober. Den hvide, blå og sorte trekant viser hhv. grundvandsniveau, vandstand i åen og åbundens kote i maj 2015.

2.4 Redoxforhold

Overordnet set er grundvandsmagasinet præget af stærkt reducerede forhold ved fabriksgrunden, hvor flere vandprøver fra FG1-FG3 (DGU-nr. 114.3590-98) indikerer jernreducerende til methanogene forhold. Midt mellem fabriksgrunden og åen er forholdene i fanen lidt mindre reducerende, generelt mangan- til jernreducerende, dog med enkelte sulfatreducerende zoner (ikke vist) /Draborg, 2021/.

Redoxforholdene er undersøgt i stor detaljegrad ved GWD5, både under åen og i kontrolplanet på den nordlige side, se Figur 2-13. I en stor del af det vertikale profil viser grundvandet tegn på stærkt reducerede forhold, fra jernreducerende til methanogen /Ottosen et al., 2020/.

Confidential



Figur 2-13 Fremherskende redoxforhold hhv. under Grindsted Å (venstre) og i grundvand langs åen (højre) ved indsivningsområde GWD5 /Ottosen et al., 2020/. Data er fra 2012-16. Områdernes farve indikerer: Rød = oxisk, hvid = anoxisk eller for få data, blå =nitratreducerende, gul = jernreducerende, grøn = jernreducerende til methanogen. Prøvetagningspunkter er vist med forskellig signatur efter antallet af redox-parametre, der er målt. Røde symboler: Methan >1 mg/l. Den hvide, blå og sorte pil viser hhv. grundvandsniveau, vandstand i åen og åbundens kote. Konturer viser sum af chlorerede opløsningsmidler (mg/l som PCE-ækvivalenter).

2.5 Usikkerheder og anbefalinger

For at målrette en afværgeindsats mangler der undersøgelser af forureningsudbredelse og sammensætning i grundvandet ved indsivningsområderne GWD3, GWD4 og GWD8. Endvidere er der et langt indsivningsområde mod vest, GWD9, som også vurderes at kræve yderligere undersøgelser /Draborg et al., 2021/. Da der tidligere er set store fluktuationer i forureningskoncentrationer ved GWD5, er det desuden vigtigt at følge udviklingen her inden en evt. afværgeindsats igangsættes. Som nævnt i /Ottosen et al., 2020/ er der tegn på øget nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler ved GDW5 over perioden 2012-2019, hvilket kan føre til stigende koncentrationer af vinylchlorid og faldende koncentrationer af cis-DCE. Desuden bør det efterprøves, om grundvandet er påvirket af forurening ved indsivningsområderne, der er tilskrevet lavt eller meget lavt bidrag: GWD1, GWD2, GWD6, GWD10 og GWD11.

2.6 Kommende undersøgelser

Som beskrevet i afsnit 2 er afværgescreeningen en del af et større projekt, som indeholder flere faser. Formålet og de forventede resultater af undersøgelserne i fase I-III samt DTU's undersøgelser gennemgås i de følgende afsnit, da disse bl.a. skal tilvejebringe data, som skal indgå i det efterfølgende arbejde med afværgeindsatsen, herunder udarbejdelse af afværgeprogram (fase V).

2.6.1 Fase I

Fase I var koncentreret omkring Grindsted Å med henblik på bedre at belyse strømningen af forurenet grundvand til åen samt strømning af forurening i åen. Undersøgelserne bestod af:

- Screening i 2 kampagner med Direct push sonderinger med MIHPT langs Grindsted Å. Forinden screeningen blev der udført laboratorietest og test i felten for at finde den bedst mulige probe-kombination til at screene for forurening mhp. at fastlægge indsivningsområder og udpege relevante steder og dybder for permanente boringer.

Confidential

I første kampagne blev der udført 22 sonderinger til 14-20 m u.t. på en 2,5 km lang strækning langs Grindsted Å og Engsøen. Sonderinger til anden kampagne blev udvalgt på baggrund af den første og bestod af 25 sonderinger til 8,5-14,0 m u.t., ligeledes fordelt ud på strækningen langs Grindsted Å og Engsøen. I alt blev der udtaget 416 vandprøver, som blev screenet ved FDOM-analyser af DTU Miljø. For udvalgte vandprøver med højt FDOM-udslag blev prøverne analyseret for hovedbestanddele, kulbrinter, chlorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter, Grindstedpakke A og nedbrydningsprodukter af farmaceutiske stoffer (prøver sendt til DTU Miljø til analyse).

- Undersøgelser i Grindsted Å:
    - 2 automatiske online vandstandsmålestationer i Grindsted Å
    - Vandføringsmålinger 12 steder i åen fra station 2 til station 12. Vandføringerne blev gentaget i fase III
    - Vandprøver udtaget fra 12 steder i Grindsted Å i forbindelse med vandføringsmålingerne
        - Analyseprogrammet var:
            - Hovedbestanddele (boringskontrol inkl. arsen, barium og bor)
            - Tungmetaller – 6 stk. ICP, feltfiltreret (bly, cadmium, chrom, kobber, nikkel, zink)
            - Bromid
            - Lithium + lithium filtreret
            - Methylkviksølv og kviksølv (lav detektionsgrænse)
            - Kulbrinter (BTEX + sum kulbrinter)
            - Chlorerede opløsningsmidler (Chloroform, 1,1,1-trichlorethan, tetrachlormethan, trichlorethylen, tetrachlorethylen)
            - Nedbrydningsprodukter af chlorerede opløsningsmidler (1,1-dichlorethylen, trans-1,2-dichlorethylen, cis-1,2-dichlorethylen, 1,1-dichlorethan, 1,2-dichlorethan, chlorethan, vinylchlorid)
            - Grindstedpakke A (mange farmaceutiske stoffer)
            - Grindstedpakke B (aniliner)
            - Grindstedpakke C (acetanilider)
            - Grindstedpakke E (supplerende farmaceutiske stoffer)
            - FDOM
    - Synkronpejlerunde i en række målepunkter langs Grindsted Å, Bådkanalen og Engsøen samt i Grindsted by på samme tidspunkt som vandprøvetagning i Grindsted Å
    - Droneopmåling af vandoverfladen af Grindsted Å. Vandoverfladen er opmålt 3 gange fra efterår 2021 til efterår 2022.
- Etablering af målepunkt i Tronsø beliggende nær fabriksgrunden i Grindsted.

Undersøgelserne i Fase I har givet et mere fyldestgørende billede af grundvandsstrømningen i Grindsted, samt en bedre kortlægning af strømningen og forureningsindholdet ved indsivningsområderne ved Grindsted Å.

2.6.2 Fase II

Fase II omhandlede etablering af 3 dybe moniteringsboringer ned til 75 m u.t med filtersætning i 6 niveauer fra ca. 16 til 75 m ut. Boringerne blev placeret i et transekt vinkelret på forureningsfanen fra fabriksgrunden langs en linje, som går gennem de eksisterende boringer 114.2618-114.2620 og 114.3640-114.3642. Formålet med boringerne er at kunne udføre fluxberegning i et transekt på tværs af forureningsfanen, inden fanen opdeles på vej mod Grindsted Å. Grundvandsforureningen er bestemt i den terrænnære og den nedre del af det sekundære magasin.

Confidential

Dertil blev der etableret permanente moniteringsboringer langs brinken ved Grindsted Å. Der er udført 26 boringer til 35 m u.t. med 3-6 filtersætninger omkring 3-4 m, 7-8 m, fra 5-6 m, 12-13 m, 17-18 m, 26-27 m og 33-34 m under terræn. Af de 24 udførte borelokaliteter var der faktisk kun én, hvor er blev etableret 6 filtre. Der er primært etableret 3 hhv. 4 filtre med dybder 3-4 m, 7-8 m og 17-18 m under terræn og 3-4 m, 7-8 m, 12-13 m og 18-19 m under terræn. Det er tykkelsen af laget af brunkul, der primært har været styrende for hvor og hvor mange filtre, der er sat.

Der blev udtaget vandprøver fra de nyetablerede transekt- og moniteringsboringer. Analyseprogrammet var:

- Hovedbestanddele (boringskontrol inkl. arsen, barium og bor)
- Tungmetaller – 6 stk. ICP, feltfiltreret (bly, cadmium, chrom, kobber, nikkel, zink)
- Bromid
- Lithium + lithium filtreret
- Methylkviksølv og kviksølv (lav detektionsgrænse)
- Kulbrinter (BTEX + sum kulbrinter)
- Chlorerede opløsningsmidler (Chloroform, 1,1,1-trichlorethan, tetrachlormethan, trichlorethylen, tetrachlorethylen)
- Nedbrydningsprodukter af chlorerede opløsningsmidler (1,1-dichlorethylen, trans-1,2-dichlorethylen, cis-1,2-dichlorethylen, 1,1-dichlorethan, 1,2-dichlorethan, chlorethan, vinylchlorid)
- Ethan og ethylen (kun grundvandsprøver)
- Grindstedpakke A (mange farmaceutiske stoffer)
- Grindstedpakke B (aniliner)
- Grindstedpakke C (acetanilider)
- Stabile isotoper
- FDOM (udføres af DTU Miljø)
- Nedbrydningsprodukter af farmaceutiske stoffer (udføres af DTU Miljø)
- I udvalgte prøver er der analyseret for specifikke bakterier (udføres af Orvion i Holland og Microbiel Insight, Belgien)
- I udvalgte prøver er der analyseret for PFAS

Grindstedpakke E (supplerende farmaceutiske stoffer) var planlagt, men udgik, da en gennemgang af eksisterende analyseresultater viste, at stofferne i pakken ikke tidligere er påvist i væsentlige koncentrationer.

I forbindelse med borearbejdet er der udtaget boreprøver (akvifermateriale), som efterfølgende kan anvendes til forskellige specialanalyser.

Der er udført endnu en synkronpejlerunde, som inkluderer boringerne pejlet i Fase I, samt alle nye moniterings- og transektboringer udført i Fase II.

Den hydrauliske ledningsevne er bestemt ved slugtest på nye og eksisterende boringer. Der er i foråret 2022 udført slugtest på alle nye boringer etableret i fase II, i alt 106 filtre fordelt på 27 borelokaliteter.

2.6.3 Fase III

For at dække tyngdepunktet af fanen med de farmaceutiske stoffer er der udført supplerende moniteringsboringer langs en strømlinje fra fabriksgrunden mod åen.

Confidential

Der er udført 3 dybe moniteringsboringer til tilsvarende dybde og filtersætning som de 3 dybe transektboringer i fase II. Analyseprogrammet var det samme som i fase II.

I fase III blev der suppleret med vandprøver og vandføringsmålinger fra Grindsted Å i samme omfang som i fase I.

Desuden blev der udført en omfattende synkronpejlerunde fra ca. 200 filtre/pejlepunkter fra ca. 100 lokaliteter/boringer.

3. MÅLSÆTNING OG FOKUSSTOFFER

Regionen har i perioden fra 2007 til 2018 undersøgt risikoen fra forureningsfanen fra fabriksgrunden i forhold til jordforureningslovens indsatser, som de var fastlagt frem til og med 2013. På den baggrund blev det afklaret, at forureningsfanen ikke udgør en risiko for værdifuldt grundvand eller menneskers sundhed.

Som følge af en ændring af Jordforureningsloven blev overfladevand en del af den offentlige indsats fra 2014. Forureningsfanen fra fabriksgrunden, som strømmer til Grindsted Å, medfører en påvirkning af Grindsted Å, og der er blandt andet påvist en stor overskridelse af miljøkvalitetskravet for vinylchlorid i ferskt overfladevand. Regionen har dermed indsats over for indstrømningen af forureningsfanen til Grindsted Å.

3.1 Målsætning for afværge

I følge Jordforureningsloven skal regionens indsats reducere påvirkningen af Grindsted Å fra forureningsfanen fra fabriksgrunden, således at vandet i åen som minimum skal opnå en god økologisk tilstand i 2027. Region Syddanmark ønsker en afværgeindsats, der medfører en hurtig effekt på vandkvaliteten i Grindsted Å. Regionen vurderer, at den hurtigste effekt opnås gennem in-situ løsninger etableret tæt på åen.

Dette betyder, at afværgeindsatsen ikke vil have indflydelse på forureningsfanen under Grindsted by.

Afværgeindsatsen vil fokusere på at reducere forureningsfluxen til Grindsted Å til et niveau, hvor miljøkvalitetskrav for overfladevand overholdes.

3.2 Fokusstoffer

I forbindelse med afværgeprogrammet udarbejdet for mulige on site behandlingsmetoder til oppumpet forurenet vand fra forureningsfanen /Cowi, 2019/, blev det defineret, hvilke stoffer afværgeindsatsen skulle være effektiv overfor (fokusstoffer). Vurderingen blev udført på baggrund af målte koncentrationer af forureningsstoffer samt en redegørelse /Niras, 2009/ over anvendte kemikalier på Grindstedværket og deres potentielle trussel i forhold til miljøet, herunder risiko overfor overfladevand. Det blev besluttet, at fokusstoffer omfatter chlorerede opløsningsmidler (PCE, TCE, cis-DCE og vinylchlorid), benzen og en række Grindstedværkstoffer. Denne vurdering blev udført udelukkende ud fra forureningen påvist i området ved det tidligere renseanlæg i det øvre grundvandsmagasin og er ikke nødvendigvis gældende for hele forureningsfanen fra fabriksgrunden.

Der er udført en sammenligning af hele datagrundlaget fra tidligere undersøgelser med de fokusstoffer, som blev udpeget i 2019 i forbindelse med screening af on site rensemetoder. Gennemgangen viser ikke væsentlig anderledes forhold end allerede gennemgået for området ved det tidligere renseanlæg ved Svinget 12, og det anbefales derfor som udgangspunkt at arbejde videre med de samme fokusstoffer i den nye screening af mulige in situ afværgemetoder.

Ligesom ved gennemgangen i 2019 fravælges toluen, ethylbenzen og xylen som fokusstoffer pga. meget lave koncentrationer. /Draborg, 2021/ har udarbejdet en liste med 20 farmaceutiske stoffer, der tilsammen menes at udgøre hovedparten af den farmaceutiske forurening fra fabriksgrunden. Listen kan ses i Tabel 9-1 i bilag 1. Stoffet N,N-diethylnicotinamid er med i denne liste, men er fravalgt i nærværende rapport, da stoffet ikke findes i koncentrationer over 100 µg/l i grundvand, og faktisk kun i få tilfælde over 10 µg/l. Det vurderes desuden hverken at være bioakkumulerbart eller farligt for vandlevende organismer på baggrund af data fra /DTU Food

QSAR-database/. 96 timer LC50 er anslået til hhv. 225 mg/l, 364 mg/l og 86 mg/l ved tre forskellige modeller. Biokoncentrationsfaktoren er estimeret til 3,1. Dermed ville stoffet få 0 point i pointsystemet ved redegørelsen i 2009 /Niras, 2009/, og således bortfalde fra programmet.

Maksimale koncentrationer fundet i grundvandet nær Grindsted Å for fokusstofferne er oplistet i Tabel 3-1, hvor de er sammenlignet med de maksimale koncentrationer påvist ved Svinget 12 i den tidligere vurdering. Maksimale koncentrationer påvist i Grindsted Å er ligeledes inkluderet. Da åvandskoncentrationerne varierer meget i tid og rum, og prøvetagningskampagnerne desuden har haft forskellige strategier og formål, er den ultimative maksimalværdi ikke nødvendigvis retvisende. Denne er angivet i parentes. Der er desuden vurderet en mere repræsentativ "typisk forekommende" maksimalværdi, som antages at repræsentere fuldt opblandede forhold, i en væsentlig strækning af åen, størstedelen af tiden. Dette er gjort ved at visualisere alle overfladevandsdata fra perioden 2012-2021. Disse figurer er vedlagt i Figur 9-4 til Figur 9-20 i bilag 1.

Koncentrationerne er sammenholdt med gældende miljøkvalitetskrav til fersk overfladevand. Bemærk at der for sulfonamider (med undtagelse af sulfadiazin, der anvendes i dambrug), sulfanilsyre, barbiturater, meprobamat og ethylcarbamat ikke pt. findes gældende kvalitetskrav for overfladevand.

Der er fundet høje koncentrationer af både opløst arsen og jern i grundvandet nær Grindsted Å, som følge af de reducerede forhold i magasinet, der medfører jernreduktion og dermed frigivelse af jern og naturligt forekommende arsen til grundvandet. Der måles også lave koncentrationer af kviksølv i grundvandet, men igen vurderes årsagen at være redoxforholdene og naturlige indhold og ikke grundvandsbåren forurening fra fabriksgrunden. Stofferne udgør i dag ikke et problem for Grindsted Å, men afhængig af valgt afværgemetode kan der mobiliseres større mængder, som potentielt kan udgøre et problem. Dette gælder også andre stoffer, som enten kan dannes eller mobiliseres som følge af afværgetiltagene. Disse stoffer medtages ikke som fokusstoffer for afværgescreeningen, men er vigtige at undersøge for de enkelte afværgemetoder.

Der kan være ukendte stoffer i grundvandet, som kan være relevante for afværgeløsningen. Disse eventuelle stoffer kendes ikke, men der arbejdes på en non-target analysemetode, som måske på sigt kan være med til at belyse dette nærmere. Tidshorisonten herfor er lang, så det er ikke et arbejde, der vil kunne indgå i afværgescreeningen.

Tabel 3-1: Liste over fokusstoffer og målte maksimalkoncentrationer i grundvand samt i Grindsted Å. Se prøvetagningspunkt og reference i Tabel 2-2. Tidligere angivet maksimalkoncentration på Svinget 12 /Cowi, 2019/ er noteret i kursiv. For åvandskoncentrationer er der angivet en typisk forekommende maks. koncentration samt i parentes den højeste koncentration nogensinde målt.

Stof	Egenskaber (flygtighed, vand-opløselighed)	Maks. koncentration grundvand nær åen *(Cowi, 2019)* (µg/l)	Typisk maks. koncentration i åen (højeste koncentration målt i åen) (µg/l)	Generelt kvalitetskrav, overfladevand [1] (µg/l)	Maks. koncentration, overfladevand [1] (µg/l)
Chlorerede opløsningsmidler					
Tetrachloroethen (PCE)	Flygtige, lav vand-opløselighed	289 *(120)*	0,2 (1,4)	10	Anvendes ikke
Trichloroethen (TCE)		240 *(76)*	0,1 (0,34)	10	Anvendes ikke
Cis-1,2-dichloroethen (cis-DCE)		6.300 *(1.900)*	3 (14)	6,8	68
Vinylchlorid (VC)		7.100 *(6.800)*	3 (200)	0,05	0,5
Olie- og benzinstoffer					
Benzen	Flygtig, lav vand-opløselighed	1.744 *(1.300)*	1 (5)	10	50
Grindstedværkstoffer					
Sulfonamider (sum)	Ikke-flygtige, lav til høj vand-opløselighed	4.218 *(2.148)*	35 (108)	4,6[2]	14[2]
Sulfanilsyre		14.763 *(9,4)*	<0,5 (63)	280[3]	Ikke fastsat
Barbiturater (sum)		358 *(691)*	10-50 (292)	70[4]	500[4]
Meprobamat		460 *(720)*	0,5 (1,4)	Ikke fastsat	Ikke fastsat
Ethylcarbamat		2.300 *(14.000)*	<0,1 (1,5)	Ikke fastsat	Ikke fastsat

[1] BEK nr 1625 af 19/12/2017 Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand

[2] Gældende for stoffet sulfadiazin og foreslås i /DHI, 2006/ anvendt som sum af sulfonamider ekskl. sulfanilsyre

[3] Forslag gældende for saltvand /Miljøstyrelsen, 2011/

[4] Forslag til miljøkvalitetskrav /Miljøstyrelsen, 2010/

For kriterierne i Tabel 3-1 gælder, at kriterierne for de farmaceutiske stoffer, med undtagelse af sulfonamidet sulfadiazin, er forslag til kriterier opstillet for 15 år siden i forbindelse med arbejdet med forureningen i Kærgård Klitplantage /DHI, 2006/. For meprobamat og ethylcarbamat findes ikke forslag til kriterier. Der er fortsat et stort behov for at få endelig fastlagt kriterier for de farmaceutiske stoffer. I det følgende tages der udgangspunkt i de foreslåede kriterier fra Tabel 3-1.

I nedenstående afsnit gennemgås kort de enkelte fokusstoffer med fokus på de egenskaber, der har betydning for spredningen.

3.2.1 Chlorerede opløsningsmidler

PCE og TCE er chlorerede opløsningsmidler, der tidligere har været anvendt i stor mængde til bl.a. affedtning af metaldele samt kemisk rensning af tekstiler. PCE og TCE nedbrydes sekventielt til de øvrige chlorerede opløsningsmidler ved gradvis fraspaltning af chloratomer:

$$PCE \rightarrow TCE \rightarrow DCE\ (3\ isomerer) \rightarrow VC \rightarrow ethen$$

Nedbrydningsprocessen kan foregå mikrobielt ved reduktiv dechlorering, hvorved der primært vil dannes cis-isomeren af DCE. Hele processen kræver tilstrækkeligt reducerede forhold, f.eks. som minimum jernreducerende forhold for at nedbryde TCE til cis-DCE. Nedbrydning af cis-DCE og vinylchlorid kræver typisk endnu mere reducerede forhold f.eks. sulfatreducerende eller methanogene forhold.

Cis-DCE og vinylchlorid kan også oxideres af visse mikroorganismer under aerobe forhold til CO_2 /Timothy et al., 2010/, og der er også set bl.a. abiotisk reduktion af cis-DCE til acetylen/ethen af f.eks. et reaktivt jernmineral.

Alle de chlorerede opløsningsmidler er flygtige og fordamper let fra vandfasen. Vinylchlorid har en Henry's konstant på 21.7 atm/M /Gossett, 1987/. Vandopløseligheden stiger med nedbrydningsgraden, men er lav for alle stofferne (PCE: 0,15 g/l /McConnel et al., 1975/, vinylchlorid: 2,7 g/l /Hayduk and Laudie, 1974/. Mobiliteten stiger ligeledes med dechloreringsgraden. Vinylchlorid har en log(K_{ow})-værdi på 1,38 /Hanch et al., 1995/ og kan betegnes som meget mobil.

3.2.2 Benzen

Benzen forekommer naturligt i råolie. I industrien er stoffet bredt anvendt som grundkomponent til videre kemisk forarbejdning til produkter som f.eks. flamingo, acetone og nylon. Benzen er flygtig med en Henry's konstant på 5,6 atm/M /Nazaroff and Alvarez-Cohen, 2001/. Opløseligheden i vand er lav med 1,8 g/l /Nazaroff and Alvarez-Cohen, 2001/. Log(K_{ow})-værdien er 2,1 /Montgomery and Welkom, 1990/, og benzen er dermed lidt mindre mobil end vinylchlorid. Nedbrydning af benzen kan forløbe mikrobielt og er hurtigst under aerobe forhold. I studier af forureningsfanen fra Grindsted gl. losseplads er der set nedbrydning af benzen fra begyndende jernreducerende forhold /Rügge et al., 1995/.

3.2.3 Sulfonamider

Det gælder generelt for de farmaceutiske stoffer, at de ikke er flygtige. Se en liste over fysisk-kemiske egenskaber for 20 udvalgte farmaceutiske stoffer i Tabel 9-2 i bilag 1. Der henvises til supplerende materiale /Balbarini et al., 2020/ samt /Draborg, 2021/ for en mere detaljeret litteraturgennemgang af egenskaber og nedbrydning af de farmaceutiske stoffer og de originale referencer for fysisk-kemiske egenskaber. Primærreferencer kan desuden findes her. Det bemærkes, at datagrundlaget er sparsomt og nedbrydning af de farmaceutiske stoffer ikke er så velbelyst som for de chlorerede opløsningsmidler og oliestoffer. Dette gælder særligt under miljørelevante forhold.

Sulfonamider har været anvendt som bredspektret antibiotika siden 1930'erne, og det anslås, at omkring 100 forskellige stoffer har været kommercielt produceret. I /Niras, 2009/ er der redegjort for stoffer produceret på Grindstedværket samt vurderet hvilke stoffer, der forventes at udgøre den største risiko overfor overfladevand. Sulfonamider er fortsat i brug i vid udstrækning til husdyr /Balbarini et al., 2020/. Den funktionelle gruppe $RS(NR_2)(=O)_2$, hvor R symboliserer en sidekæde, er fælles for alle sulfonamider. Den første sidekæde, R, udgøres af anilin i de stoffer, der indgår i dette studie. Af de 20 stoffer, der udgør hovedparten af den farmaceutiske

Confidential

forurening, er de 9 sulfonamider. Den højeste log(K_{ow})-værdi blandt disse er 0,54 /Draborg, 2021/, hvilket tyder på lav sorption til organisk kulstof og dermed høj mobilitet i grundvandet. De har lav til moderat vandopløselighed, der med få undtagelser ligger i intervallet 1,2-12,5 g/l for de 9 undersøgte sulfonamider.

Nogle sulfonamider kan undergå hydrolyse, hvorved der dannes sulfanilsyre. Mange sulfonamider kan dissociere, dvs. de findes både i negativt, positivt og neutralt ladede former, hvilket kan påvirke raten for hydrolyse. Både sulfanilsyre, sulfaguanidin og sulfanilamid kan dannes ved fotolyse af heterocykliske[1] sulfonamider. Der er observeret tilfælde af biologisk nedbrydning af sulfonamider ved både aerobe og anaerobe forhold, hvor de muligvis fungerer som kilder til kulstof, nitrogen eller svovl, når der ikke er mere lettilgængelige kilder til rådighed. Der er identificeret nedbrydningsprodukter til bl.a. fem af de udvalgte sulfonamider, samt en lang række bakteriegrupper, der er involveret i nedbrydningen /Draborg, 2021/.

3.2.4 Barbiturater

Barbiturater var de mest anvendte stoffer til bedøvelse i 1920'erne-1950'erne, og var også udbredte som beroligende midler og sovemidler i 1960'erne. Stofferne begyndte at blive udfaset i løbet af 1970'erne, men er stadig i brug i dag i begrænset omfang, blandt andet veterinært. Der har været produceret ca. 60 forskellige barbiturater kommercielt /Balbarini et al., 2020/. Strukturelt består barbiturater af en 2,4,6-pyrimidintrion-ring med op til tre sidekæder. Barbiturater udgør 8 ud af de 20 farmaceutiske stoffer, der vurderes at repræsentere hovedparten af fabriksgrundens farmaceutiske forureningsfane /Draborg, 2021/. De valgte barbiturater har log(K_{ow})-værdier i intervallet 0,57-2,10, og har dermed sandsynligvis en lidt lavere mobilitet end sulfonamiderne. Vandopløseligheden er over 1 g/l for de udvalgte stoffer, med undtagelse af amobarbital og pentobarbital (hhv. 0,6 og 0,7 g/l). Isobutylbarbitursyre har højst opløseligheden med 17 g/l. Barbiturater er ikke flygtige.

Hydrolyse regnes ikke for at være en relevant nedbrydningsvej for de fleste barbiturater, med undtagelse af barbital. Der er indikationer på, at nogle barbiturater kan nedbrydes ved fotolyse med sollys, fordi det enten er observeret (barbital) eller fordi molekylerne indeholder kromoforer[2] (5-allyl-5-isobutylbarbitursyre og allobarbital). Mht. biologisk nedbrydning er der identificeret metabolitter heraf for tre af de udvalgte 8 stoffer (pentobarbital, amobarbital og allobarbital). Bakteriearten *Bacillus megaterium* ATCC 14581 menes at kunne medvirke til nedbrydning af adskillige barbiturater /Draborg, 2021/. Et tankforsøg med phenobarbital (ikke blandt de udvalgte stoffer) i grundvand gav nedbrydningsrater på 0,002 d^{-1} og 0,001 d^{-1} ved hhv. anoxiske og iltholdige forhold /Balbarini et al, 2020/.

3.2.5 Meprobamat

Stoffet meprobamat blev introduceret på markedet i 1955 som et angstdæmpende middel, og blev hurtigt et af de mest brugte psykofarmaka. 1 ud af 20 amerikanere havde anvendt stoffet i slutningen af 1956. Meprobamat blev taget af markedet i 1970 i Tyskland, i 2012 i resten af EU, og i 2013 i Canada. Stoffet produceres ved reaktion med 2-methylpentanal og derefter med ethylcarbamat. I modsætning til sulfonamider og barbiturater indeholder molekylet ikke nogen ringstruktur. Dets log(K_{ow})-værdi er 0,7, svarende til intervallet for sulfonamider og barbiturater, og er i lighed med disse ikke flygtig. Vandopløseligheden er 4,7 g/l.

Hydrolyse regnes ikke for at være en relevant nedbrydningsvej for meprobamat, da molekylet ikke indeholder strukturer, der hydrolyserer nemt. Et studie har dog fundet det primære

[1] Et heterocyklisk molekyle har en ringstruktur med mindst to forskellige grundstoffer i ringen, f.eks. kulstof og nitrogen.

[2] Kromofor (engelsk *chromophore*) = En del af et molekyle, der kan interagere med lys. Kromoforer giver molekylet farve hvis det reflekterer en bestemt bølgelængde af lys i det synlige spektrum. Har et molekyle en eller flere kromoforer, kan det være følsomt over for fotonedbrydning.

Confidential

hydrolyseprodukt fra meprobamat, hvilket indikerer, at denne proces godt kan forløbe. Der er uenighed i litteraturen om, hvorvidt meprobamat kan undergå fotolyse. Det samme er tilfældet for biologisk nedbrydning, hvor nogle studier har fundet nedbrydningsrater i intervallet 0,0001-0,3 d^{-1}, mens andre fandt, at meprobamat er stabilt ved både aerobe og anaerobe forhold. I et studie sås fjernelse af meprobamat i et mikrokosmos med sediment, mens der ikke var fjernelse i en tilsvarende opstilling med sterilt sediment. Dette kunne tyde på, at biologisk nedbrydning kan spille en rolle i transformation af meprobamat.

3.2.6 Ethylcarbamat

Også kaldet *ethylurethan* eller bare *urethan*. Stoffet er en ethylester af carbamid og indeholder ligesom meprobamat ikke nogen ringstruktur. Det har tidligere været anvendt i behandling af leukæmi og til bedøvelse af (forsøgs)dyr. Førstnævnte anvendelse er dog indstillet, da ethylcarbamat i 1943 viste sig at være kræftfremkaldende og genotoksisk. Det indgår i produktionen af meprobamat, og forekommer desuden naturligt i små mængder i fermenterede fødevarer. Ethylcarbamat har den højeste vandopløselighed af de farmaceutiske stoffer med 480 g/l. Log(K_{ow})-værdien er -0,2, hvilket indikerer en præference for vandfasen fremfor organisk kulstof, og dermed høj mobilitet, i lighed med de andre farmaceutiske stoffer. Stoffet er ikke flygtigt.

Der er ikke fundet studier af nedbrydning af ethylcarbamat i grundvand, muligvis fordi det ikke er typisk som grundvandsforurening. Teoretisk set skulle stoffet ikke være følsomt over for hydrolyse eller fotolyse, sidstnævnte fordi molekylet ikke indeholder kromoforer, der absorberer bølgelængder over 290 nm. Et studie af ethylcarbamat i aktivt slam fandt, at det kan nedbrydes langsomt biologisk /Draborg, 2021/.

Confidential

4. INDSATSOMRÅDE OG KRITERIER

For at screene mulige in-situ afværgemetoder, er der nødvendigt at fastlægge et indsatsområde for afværgeindsatsen og opstille kriterier for oprensningen. Formålet med afværgeindsatsen er at reducere koncentrationerne af forureningskomponenterne i Grindsted Å til under miljøkvalitetskravene. For at opnå dette for de udpegede fokusstoffer kræves, at miljøkvalitetskravene bliver fastlagt endeligt for de farmaceutiske stoffer.

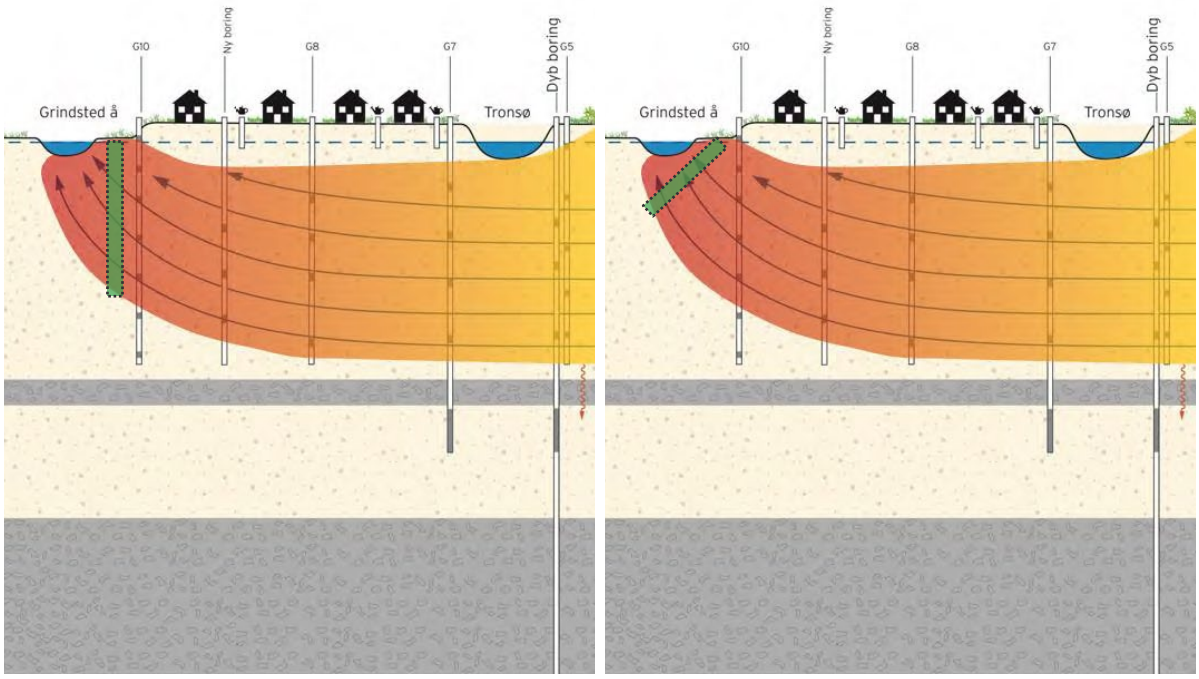
Med de foreslåede miljøkvalitetskrav ses, at den primære overskridelse i dag sker for vinylchlorid, som kræver en væsentlig fluxreduktion for at nedbringe påvirkningen af Grindsted Å tilstrækkeligt. For de farmaceutiske stoffer er det mere vanskeligt at fastslå, hvor effektiv afværgeindsatsen skal være, da der ses større udsving i de målte koncentrationer af enkeltstoffer i både grundvand og åvand. Indsivning til Grindsted Å sker desuden i høj grad i områder, som i 2021 ikke var fastlagt endeligt ved undersøgelser.

Region Syddanmark ønsker en afværgeindsats, der medfører en hurtig effekt på vandkvaliteten i Grindsted Å. Regionen har desuden vurderet, at vandmængderne, der skal behandles, er så store, at on-site afværgemetoder ikke er realistiske. Derfor ønsker regionen beskrevet en løsning baseret på en afskærende in situ afværgeløsning placeret tæt ved Grindsted Å. Alternativer hertil, er en oprensning af kildeområdet ved fabriksgrunden eller oprensning i selve faneområdet. Det er imidlertid fravalgt i første omgang, da effekten i Grindsted Å først kan forventes efter adskillige år. Regionen udelukker ikke, at der efterfølgende kan etableres supplerende indsats tættere på fabriksgrunden, hvis den kan reducere de samlede udgifter og driftsperioden af indsatsen ved Grindsted Å.

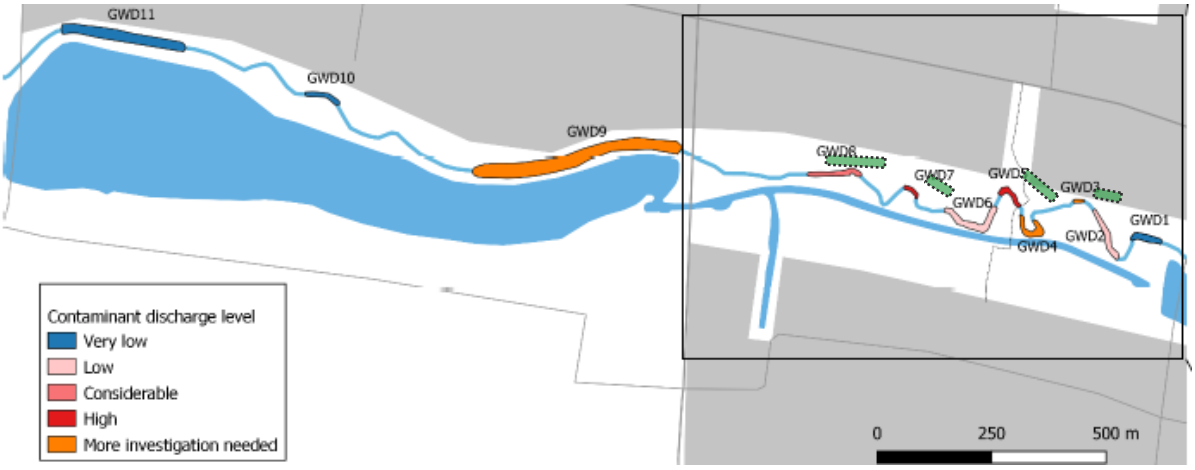
Skal man etablere en barriere til afværge af fanen, kommer den ideelle placering i dybden således an på forureningens fordeling over dybden samt barrierens afstand til åen, se principskitser i Figur 4-1 og Figur 4-2. Ved GWD5 (primære indsivningsområde ved Svinget 12) ser det ud til, at den mest koncentrerede del af fanen (>4.000 µg/l) med chlorerede opløsningsmidler 2-3 meter fra åen er afgrænset til de øvre 6-7 m u.t., og at indsivningsområdet er ret godt afgrænset her. Se f.eks. Figur 2-12, der viser udbredelsen af vinylchlorid i et kontrolplan langs Grindsted Å. En afværgeindsats i dette område kunne derfor håndtere en meget stor del af indsivningen af chlorerede opløsningsmidler til åen. Skal forurening fra større dybde håndteres, kunne dette muligvis gøres ved en skråtstillet barriere, helt eller delvist under åen.

De igangværende undersøgelser vil bidrage med ny viden omkring de væsentligste indsivningsområder, som stadig er meget usikkert bestemt for specielt de farmaceutiske stoffer. På baggrund af kommende data fra grundvand ved andre indsivningsområder må det afklares, hvor evt. afværgeindsatser er påkrævet, og hvordan de kan placeres mest optimalt.

Confidential



Figur 4-1: Eksempler på overordnede principper for etablering af en in situ afværgeløsning (grøn markering), der behandler forureningsfanen tæt ved Grindsted Å.



Figur 4-2: Eksempel på overordnet princip for etablering af en in situ afværgeløsning (grøn markering), der behandler forureningsfanen tæt ved Grindsted Å ved udvalgte indsivningsområder. Modificeret fra /Draborg et al., 2021/. Placering af en eller flere barrierer afgøres, når indsivningsområder er endeligt fastlagt i de igangværende undersøgelser.

Da der stadig er usikkerheder omkring, hvor forureningen præcist strømmer til Grindsted Å, og hvor stor forureningsfluxen er i de forskellige områder, kan der endnu ikke fastlægges et præcist indsatsområde for afværgeindsatsen. I afværgescreeningen arbejdes der derfor med nogle overordnede rammer for hvad en afværgemetode skal kunne håndtere, så det bliver muligt at screene og sammenligne forskellige afværgemetoder.

Da alle krav til oprensningen endnu ikke kan fastlægges, tages der efter aftale med regionen udgangspunkt i følgende forudsætninger og krav til afværgemetode:

- Skal kunne afskære/behandle forureningsfanen in situ i et sandmagasin
- Skal fungere med hydrauliske ledningsevner i intervallet 10^{-4} m/s til 10^{-3} m/s (primært i den laveste ende af intervallet) og strømningshastigheder i intervallet 0,1-2,5 m/d, hvor tilstrækkelig opholdstid i barrieren skal sikres.
- Skal fungere i et artesisk magasin med vandtryk op til 1,5 m over terræn.
- Skal kunne fjerne chlorerede opløsningsmidler effektivt (primært cis-DCE og vinylchlorid), som kræver en stor fluxreduktion. Samlet flux af cis-DCE og vinylchlorid er f.eks. ved GWD5 (station 6) estimeret til hhv. 115 og 345 kg/år. Maksimale grundvandskoncentrationer er hhv. ca. 6.000 µg/l og 7.000 µg/l.
- Skal have en vis effekt over for de farmaceutiske stoffer, som med de foreslåede miljøkvalitetskrav (skal klarlægges) kun kræver en begrænset fluxreduktion. Maksimale koncentrationer af stofgrupperne er som angivet i Tabel 2-2. Grad af nødvendig rensning for denne stofgruppe er således stadig ukendt.
- Der må ikke ske en uacceptabel påvirkning af åen som følge af afværgeindsatsen, herunder udledning af uønskede stoffer fra selve afværgeanlægget, ændringer i redoxforhold eller temperatur som skader åen eller dannelse af uønskede nedbrydningsprodukter eller andre afledte effekter.
- Metoden skal potentielt anvendes i stor dybde (måske >20 m) i nogle områder. Dybden afhænger bl.a. af, hvor langt fra åen afværgeanlægget etableres og hvor dybt fanen findes ved de kommende undersøgelser.
- Skal kunne etableres terrænet nær åen (mellem å og bebyggelse), hvor der er en meget begrænset umættet zone
- Skal potentielt være effektiv i mange årtier (nødvendig behandlingsperiode kendes ikke).

Der er begrænset med plads til at installere afværgeforanstaltninger langs Grindsted Å, hvilket fremgår af de skitserede områder på kortene i Figur 4-3 og Figur 4-4. F.eks. er der et område syd for Kærvej (østlig del på Figur 4-3), hvor der kun er ca. 8 m mellem åbrink og matrikelgrænse til beboelse. Ligeledes er der et område syd for Åhavevej (midt på Figur 4-4), hvor der kun er ca. 10 m. Desuden findes flere steder tæt beplantning/skov, som gør det sværere at etablere en afværgeløsning, og generelt er der udfordringer med blød og våd jord i områderne langs åen. En meget stor del af området er desuden §3 beskyttet mose, se Figur 4-5, hvilket stiller ekstra krav til etablering af en afværgeløsning i området.

Når de supplerende undersøgelser har bidraget med viden omkring de enkelte indsivningsområder og forureningsfluxe til Grindsted Å, kan det egentlige omfang af afværgeindsatsen fastsættes og forudsætninger specificeres. For det videre arbejde med afværgescreeningen er disse detaljer endnu ikke nødvendige. Vandet som afledes via dræn direkte til Grindsted Å ved Svinget 12 håndteres af Billund Vand.

Figur 4-3: Oversigt over område markeret med blåt hvor afværgeindsats kan udføres mellem Grindsted Å og Grindsted by på strækningen Vestre Boulevard i øst til Søndre Ringvej i vest.

Figur 4-4: Oversigt over område markeret med blåt hvor afværgeindsats kan udføres mellem Grindsted Å og Grindsted by på strækningen langs Engsøen.

Figur 4-5: Oversigt over hele området med angivelse af §3-beskyttet natur.

5. ERFARINGER OG LITTERATURGENNEMGANG

Med baggrund i beskrivelserne af forholdene ved Grindsted Å i afsnit 2 samt de opstillede krav til en afværgemetode i afsnit 4 (baseret på udvalgte fokusstoffer og indsatsområde) gennemgås litteraturen for relevante referencer.

5.1 Grindsted

Der er tidligere udført arbejde med mulige afværgeløsninger specifikt for Grindstedforureningen ved Grindsted Å. Tabel 5-1 viser en oversigt over referencer til dette arbejde, og indholdet beskrives kort i dette afsnit.

Tabel 5-1: Oversigt over referencer relateret til Grindsted.

Reference	Indhold
/Cowi, 2019/	Afværgeprogram vedr. forureningsfanen fra det tidligere Grindstedværkets fabriksgrund. Screening af in situ afværgemetoder samt detaljeret screening af on site metoder
/Cowi, 2020/	Laboratorieforsøg med avancerede oxidationsmetoder overfor forureningsfanen fra det tidligere Grindstedværkets fabriksgrund

I /Cowi, 2019/ er der foretaget en gennemgang af mulige afværgeteknikker til behandling af forureningsfanen med fokus på indsivningsområde GWD5, hvor fanen indeholder både chlorerede opløsningsmidler, benzen og farmaceutiske stoffer. Der er vurderet både in situ-metoder, dvs. hvor forureningen behandles i selve grundvandsmagasinet, og on site-metoder, hvor vandet oppumpes og behandles i et anlæg. Dog er in situ-metoder, som nærværende screening beskæftiger sig med, valgt fra tidligt i screeningsforløbet, da de ikke kunne overholde kravene til tidsplan for det pågældende projekt.

Den indledende screening omfatter en bred vifte af teknikker. Inden for kategorien af in situ-metoder er følgende vurderet:

- Reaktive vægge med nulvalent jern (ZVI) og kombinationer heraf
  - Nulvalent jern
  - Nulvalent jern i kombination med anden reaktant, f.eks. aktivt kul
  - Reaktive vægge med aktivt kul (evt. biochar)
- Kemisk oxidation
  - C-sparging med ozon
  - Brintperoxid (H_2O_2)
  - H_2O_2 og jernkatalysatorer
  - Aktiveret persulfat
  - Permanganat
- Biologisk nedbrydning
  - Aerob bio-oxidation
  - Anaerob oxidation og reduktion
  - Stimuleret sekventiel aerob/anaerob biologisk nedbrydning
- Sparging og on site-behandling af luft fra umættet zone
  - Airsparging, dvs. tilsætning af luft til grundvandszonen. Poreluften med de flygtige forureningskomponenter skal opsuges og behandles i et anlæg.
- Phytoremediering
  - Etablering af træer i brønde i grundvandszonen

Grundlaget for screeningen består i kommercielt materiale, rapporter vedrørende oprensningen i Kærgård Klitplantage, et afværgekatalog udviklet af Regionernes Videnscenter for Miljø og

Ressourcer, samt et tilsvarende katalog fra den amerikanske miljøstyrelse (USEPA). Der henvises til /Cowi, 2019/ for referencer.

De fleste in-situ teknikker er velafprøvede mht. chlorerede opløsningsmidler, mens potentialet i forhold til farmaceutiske stoffer desværre er tvivlsomt eller ukendt i mange tilfælde. Nogle metoder er testet i forbindelse med oprensningen i Kærgård Klitplantage, og her har farmaceutiske stofferne været inkluderet. Det gælder kemisk oxidation med H_2O_2 (laboratorieskala), H_2O_2 og jernkatalysatorer (pilotskala), aktiveret persulfat (pilot- og fuldskala) og permanganat (laboratorieskala). Den mest effektive løsning mht. de farmaceutiske stoffer synes at være kemisk oxidation med H_2O_2 og jernkatalysatorer eller aktiveret persulfat. Dog er disse metoder mere oplagte som tiltag i et kildeområde end som afskæringsløsning, og vurderes dermed ikke at være kosteffektive. Der er ikke tidligere erfaringer med farmaceutiske stoffer i de undersøgte reaktive vægge, biologiske metoder eller phytoremediering. Air-sparging vil ikke i sig selv kunne fjerne de farmaceutiske stoffer pga. deres meget lave flygtighed. Som det bemærkes i rapporten /Cowi, 2019/, er det dog muligt, at det øgede iltindhold i grundvandet kan påvirke potentialet for biologisk nedbrydning.

De væsentlige videnshuller, der står tilbage efter den indledende screening af in-situ teknikker i /Cowi, 2019/, er følgende:

- Hvad er teknikkernes virkning over for farmaceutiske stoffer? Kan de nedbrydes og hvad er de resulterende nedbrydningsprodukter?
- Mere specifik vurdering for hver stofgruppe under "Grindstedværkstoffer", dvs. hhv. barbiturater, sulfonamider og meprobamat + ethylcarbamat
- Søgning efter flere informationer i videnskabelig litteratur

Som opfølgning på screeningen efter afværgemetoder blev der udført laboratorieforsøg med udvalgte on-site teknikker i forhold til deres virkning overfor forurenet grundvand fra Grindsted /Cowi, 2020/. Her blev der fokuseret på højt specialiserede vandrensningsteknikker indenfor metoden Advanced Oxidation Processes (AOP), hvor forureningsstoffer nedbrydes ved kraftig iltning. AOP blev tænkt implementeret som on site-metoder, dvs. hvor vandet oppumpes og behandles i et anlæg.

Fire metoder blev testet:

A. Ozon
B. Ozon + H_2O_2
C. UV + H_2O_2
D. Faststofkatalytor + H_2O_2

Desuden blev effekten af behandling med aktivt kul undersøgt, da kulfilter var tænkt som efterbehandling. Der blev udtaget vand til forsøgene ved Svinget 12 (DGU nr. 114.2567, filter 2), hvor grundvandet menes at være repræsentativt for det, der udsiver til åen ved GWD5. Det samlede indhold af forureningskomponenter i råvandet er 11.125 µg/l, der udgøres af chlorerede opløsningsmidler (8.649 µg/l), BTEX (533 µg/l), totalkulbrinter (270 µg/l) og Grindstedværkstoffer (1.673 µg/l).

Ved rensning med aktivt kul alene er renseeffektiviteten 96%. Hovedparten af den tilbageværende forurening udgøres af vinylchlorid, benzen og ethylcarbamat. Metode D, faststofkatalysator og H_2O_2, er den mest lovende behandlingsmetode iflg. /Cowi, 2020/. I forsøgene er der set en reduktion i forureningsindhold fra 11.125 µg/l til 2,4 µg/l, og yderligere til 0,43 µg/l efter supplerende behandling med kulfilter. Metoden går ud på, at der tilsættes H_2O_2 og

ioniseret ilt til vandet, og herved dannes der hydroxylradikaler, der oxiderer de organiske forbindelser i vandet. Det vurderes endvidere, at metode C kunne være endnu mere effektiv, hvis UV-dosen blev forhøjet.

Det er generelt de tre stoffer vinylchlorid, cis-DCE og ethylcarbamat, der er sværest at fjerne med de afprøvede teknikker. Desuden ses et indhold af NVOC (ikke-flygtigt organisk kulstof), der ikke kan identificeres, i såvel råvand som i det behandlede vand. Det kan derfor ikke udelukkes, at der sker ufuldstændig mineralisering af Grindstedværkstofferne til ukendte nedbrydningsprodukter, som ikke er med i analyseprogrammet.

Ved metode D reduceres koncentrationen af de fleste farmaceutiske stoffer til under detektionsgrænsen (<0,10 µg/l), dog med undtagelse af ethylcarbamat og sulfanilsyre, der "kun" reduceres med hhv. 99,8% og 98,7%. Der er også små rester af PCE og TCE, på hhv. 0,022 µg/l og 0,59 µg/l, svarende til en reduktion med hhv. 99,95% og 97,3%.

Resultaterne fra /Cowi, 2019/ og /Cowi, 2020/ kan ikke anvendes direkte i en in situ-løsning. Arbejdet tyder dog på, at de farmaceutiske stoffer kan nedbrydes ved kraftig oxidation.

5.2 Kærgård

Der er siden 2008 arbejdet med afværgeløsninger til forureningen i Kærgård Klitplantage, hvor forureningskomponenterne er næsten identiske med forureningen i Grindsted, da de begge stammer fra Grindstedværket. Afværgemetoder overfor forureningen i Kærgård Klitplantage er undersøgt ved litteraturstudier, laboratorieforsøg, pilotforsøg og de seneste 4 år har der kørt demonstration af en fuldskalaoprensning baseret på en kombination af kemisk oxidation og biologisk nedbrydning. Den største forskel mellem forureningerne i Kærgård og Grindsted er, at oprensningen i Kærgård er en aggressiv oprensning af et kildeområde med bl.a. tilstedeværelse af fri fase forurening, mens afværgeindsatsen i Grindsted beskrevet i denne rapport er en faneoprensning baseret på en kontinuerlig behandling af fanen i en barriere. Der er derfor forskel på, hvilke metoder der kan anvendes på de to lokaliteter, men der er også mange gode erfaringer fra Kærgård, som kan overføres til Grindsted. Af væsentlige erfaringer kan nævnes arbejde med:

- Oxidation med katalyseret hydrogenperoxid og aktiveret persulfat (alle farmaceutiske stoffer, oliestoffer og chlorerede opløsningsmidler)
- Justering og skift i pH og redoxforhold
- Biologisk nedbrydning (stimuleret reduktiv dechlorering) ved tilstedeværelse af høje koncentrationer af farmaceutiske stoffer (antibiotika mm.)
- Påvirkningen af bakterierne som følge af oxidation (lav pH og meget oxiderende forhold), herunder specifikke bakterier til lav pH
- Opretholdelse af gode forhold for reduktiv dechlorering inkl. bioaugmentering
- Laboratorie- og pilottest med både kemiske og biologiske metoder – flere forskellige skalaer, samarbejdspartnere og formål
- Screening af metoder, udarbejdelse af flere afværgeprogrammer, afværgedesign og detailprojekter. Herunder opdatering af afværgeprogrammer med ny viden gennem årene
- Arbejdsmiljø og håndtering af relevante kemikalier og Grindstedværkstoffer
- Stor viden omkring Grindstedværkstoffer herunder nedbrydningsforhold/-muligheder
- Test af toksicitet og eventuelle nedbrydningsprodukter
- Dokumentation af oprensningseffekt af de forskellige metoder
- Samarbejde med både Aalborg Universitet, Århus Universitet og DTU – både studenterprojekter og forskningsprojekter
- Geofysik til vurdering af geologi/forurening og specielt udbredelse af injicerede væsker (AU projekt)

Confidential

For de seneste 4 års arbejde med oprensning i stor skala, er der endnu ikke publiceret rapporter, som der kan refereres til. Nogle af de tidligere væsentligste referencer er oplistet i Tabel 5-2.

Tabel 5-2: Oversigt over referencer relateret til Kærgård Klitplantage.

Reference	Indhold
/COWI, 2006/	Samlerapport vedr. alt arbejde udført i 2005/06. Herunder laboratorieforsøg med anaerob og aerob biologisk nedbrydning, kemisk oxidation med permanganat, Fentons og ozon/hydrogenperoxid samt kemisk reduktion med nulvalent jern. Testet overfor kompleks forureningsmatrice fra Kærgård Klitplantage.
/Cowi, Rambøll, Geosyntec, Isotec, 2012/	Samlerapport omkring teknologiudvikling vedr. in situ oprensning. Herunder feltundersøgelser, laboratorietest og pilotforsøg med metoderne termisk, biologisk og kemisk samt kombinationer.
/Cowi, Rambøll, Geosyntec, 2017-2021/	Igangværende oprensning med kemisk oxidation og reduktiv dechlorering. Arbejdet er endnu ikke publiceret.
/Bennedsen, 2011/	Ph.d.-afhandling omkring kemisk oxidation i Kærgård Klitplantage.

Generelt har der primært været fokus på nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler og kulbrinter, hvor der er opnået et stort vidensgrundlag fra arbejdet i Kærgård Klitplantage. For flere metoder er der også viden omkring nedbrydning af de farmaceutiske stoffer. I det følgende gennemgås de væsentligste erfaringer for de enkelte metoder baseret på de fire referencer oplistet i Tabel 5-2.

Termisk oprensning har ved forsøg vist sig effektiv til at fjerne de flygtige komponenter som chlorerede opløsningsmidler og BTEX samt fri fase forurening, mens der blev observeret en stor mobilisering af sulfonamider til vandfasen. Metoden er således kun vurderet effektiv overfor de flygtige stoffer. Teknikken er god til kildeoprensning.

Kemisk oxidation med modificeret Fentons reagens (katalyseret hydrogenperoxid) eller aktiveret persulfat har vist sig meget effektiv i Kærgård Klitplantage til nedbrydning af alle fokusstoffer, herunder chlorerede opløsningsmidler, kulbrinter, BTEX, sulfonamider og barbiturater. Dette er vist i både laboratorieforsøg, pilotforsøg og fuldskala. Der er ikke påvist dannelse af uønskede nedbrydningsprodukter, dog omfattes de kun i begrænset omfang i analyseprogrammerne, så det kan ikke udelukkes. Pga. meget lav bufferkapacitet reduceres pH ofte til mindre end 2. Metoderne er meget effektive til oprensning af kildeområder inkl. fri fase forurening. Der er også udført en række vellykkede test i laboratorie, pilot og fuldskala, hvor ISCO er koblet med tilsætning af surfactanter, men denne løsning er kun relevant, hvis der er fri fase til stede, hvilket ikke er tilfælder ved åen i Grindsted.

Hydrogenperoxid uden katalysering/aktivering har også vist en vis effekt over for alle fokusstofferne ved laboratorieforsøg. Permanganat er også testet i laboratorietest og viser en god effekt overfor chlorerede opløsningsmidler, kulbrinter og sulfonamider, men en begrænset effekt overfor f.eks. benzen og barbiturater. Ozon er ikke testet selvstændigt i Kærgård, men kombinationen af ozon og hydrogenperoxid er testet til behandling af grundvand med succes for de fleste fokusstoffer, dette er som nævnt under afsnit 5.1 sidenhen testet mere intensivt i 2020 /Cowi, 2020/.

Kemisk reduktion er testet i laboratorieskala i 2005 med nanoskala nulvalent jern (nZVI). Komplet nedbrydning af TCE blev observeret, men kun delvis nedbrydning af PCE. Der blev ikke set væsentlig nedbrydning af sulfonamider eller barbiturater.

Biologisk nedbrydning baseret på aerob nedbrydning viste i laboratorieforsøg fra 2005 bl.a. at anilin, TCE og vinylchlorid blev delvist nedbrudt aerobt. Bortset fra sulfamethiazol og secobarbital, blev ingen af de farmaceutiske stoffer nedbrudt væsentligt.

Anaerob biologisk nedbrydning baseret på reduktiv dechlorering af de chlorerede opløsningsmidler er testet i flere omgange i både laboratorie, pilot og fuldskala. Metoden har vist sig effektiv til behandling af de chlorerede opløsningsmidler, og der er i stor skala set fuld nedbrydning fra PCE til ethen selv i kildeområderne i gruberne, hvor der er høje koncentrationer af farmaceutiske stoffer og tilstedeværelse af fri fase forurening. Der er også gode resultater med at anvende reduktiv dechlorering, efter der er udført kemisk oxidation, hvor optimale pH (omkring 7) og redoxforhold (< -100 mV) for biologisk nedbrydning uden problemer hurtigt er opnået efter pH har været under 2 og redoxpotentialet omkring +500 mV. Der er opnået gode resultater med forskellige buffere (karbonat, bikarbonat og langtidsvirkende Neutral Zone®) og elektrondonorer (laktat, ethanol og en langtidsvirkende vegetabilsk olie, EVO). Der er også erfaringer med forskellige typer EVO, og for både den langtidsholdbare buffer og EVO er der resultater, der indikerer, at begge produkter er effektive i minimum 2-3 år, hvilket er meget væsentlig i forhold til at anvende produkterne i en barriereløsning. Laboratorietest fra 2005 indikerede også nedbrydning af nogle af sulfonamiderne, specielt når der blev bioaugmenteret med en dechlorerende bakteriekultur (KB-1™), men det er ikke endeligt dokumenteret, at anaerob nedbrydning har væsentlig effekt på stoffer ud over de chlorerede opløsningsmidler. Der er ikke set tegn på biologisk nedbrydning af barbituraterne.

5.3 Litteratursøgning

Der er foretaget en gennemgang af litteraturen vedr. mulige metoder som:

- Kan anvendes som en langvarende faneafskærende metode
- Kan håndtere enkelte eller alle fokusstoffer
- Kan anvendes i det forventede indsatsområde med de krav, der er opstillet

For chlorerede opløsningsmidler er der foretaget søgninger af nyere litteratur udelukkende med fokus på den seneste 5 års periode, da mange af metoderne er velafprøvede gennem mange år.

Der er indledningsvis foretaget søgninger, der kombinerer forureningsstofferne med søgeord, der omhandler faneoprensning, eksempelvis ”groundwater remediation”, ”in situ remediation”; ”plume remediation”; ”barrier+remediation”. Derudover er der søgt på specifikke teknologier, herunder in situ chemical reduction; zerovalent iron; activated carbon; bioremediation; dechlorination; phytoremediation; air sparging osv. Med udgangspunkt i den fundne litteratur er der endvidere søgt på lignende eller refereret litteratur i disse.

For de farmaceutiske stoffer findes der kun begrænset litteratur der omhandler oprensning af forureningsfaner. Her er der i stedet foretaget et bredere søgning, der omhandler stoffernes egenskaber generelt samt mulige rensningsteknologier baseret på især litteratur omhandlende spildevand.

Alle referencer er beskrevet i en matrix opstillet i Excel og vist i bilag 2. Af matricen fremgår bl.a. hvilke forureningsstoffer referencen omhandler, hvilke afværgeteknologier, der beskrives, samt om der er tale om laboratorie-, pilot- eller fuldskalaresultater. Derudover er der en kort beskrivelse af referencen.

Confidential

Der er i alt fundet 84 artikler (eller øvrig litteratur), hvoraf 37 omhandler chlorerede opløsningsmidler, 19 omhandler barbiturater, 19 omhandler sulfonamider, 21 omhandler meprobamat, en enkelt omhandler ethylcarbamat og 3 omhandler N,N-diethylnicotinamid.

Af litteratur, der omhandler afværge af forureningsfaner og chlorerede opløsningsmidler er der fundet 16 artikler, der inkluderer biologisk oprensning, 17 artikler der omhandler in situ kemisk reduktion, 7 der omhandler kemisk oxidation og 6 artikler, der omhandler elektrokinetisk afværge eller elektrokemisk afværge, samt 1 artikel vedrørende phytoremediering. Der er ikke fundet nyere artikler omhandlede airsparging. Ved litteratursøgning var den nyeste artikel for denne teknologi fra 2009.

I den nyere litteratur om in situ-afværge af forureningsfaner med chlorerede opløsningsmidler er der især fokus på substrater til anaerob reduktiv dechlorering samt kombinationer af nulvalent jern og tilsætninger af substrater til anaerob reduktiv dechlorering. Litteraturen om elektrokinetisk og elektrokemisk afværge omhandler helt overvejende laboratorietests af metoderne, og kun i lille grad faktisk afprøvning i felten.

Der er fundet 44 artikler eller anden litteratur omhandlende de farmaceutiske stoffer. Helt generelt undersøges forekomster og nedbrydning med én undtagelse ved meget lave koncentrationer på få µg/l eller derunder. 15 artikler beskæftiger sig med forekomster eller processer relateret til spildevand, og det er typisk i denne forbindelse, at de mere avancerede teknikker som UV og kemisk oxidation med ozon, testes. Studier af biologisk nedbrydning omhandler i høj grad forekomster i grundvand eller overfladevand, og har fokus på at undersøge stoffernes nedbrydelighed fremfor decideret at udvikle en rensningsteknologi. 1 artikel beskriver nedbrydning i grundvand ved koncentrationer op til 650 µg/l. Der er også inkluderet rapporter og andre dokumenter, der uddyber tidligere anvendelse eller andre erfaringer med de farmaceutiske stoffer.

6. SCREENING AF METODER

6.1 Indledende screening

I dette afsnit beskrives en indledende screening af mulige relevante in situ afværgemetoder og fravalg af ikke egnede metoder. Der er udført en tilsvarende screening i /Cowi, 2019/ baseret på forholdene ved Svinget 12, som oplister løsninger baseret på hhv. reaktive vægge med nulvalent jern, kemisk oxidation, biologisk nedbrydning, air sparging og phytoremediering. Der er ikke fremkommet væsentlige nye oplysninger siden da, og som tidligere gennemgået, er de lokale forhold ved Svinget 12 ikke væsentlig anderledes end de generelle forhold i hele forureningsfanen ved Grindsted Å. Det vurderes derfor, at den tidligere overordnede screening stadig er gældende.

Generelt gælder, at afværgeløsninger i en fane optimalt skal forløbe under de naturligt tilstedeværende redoxforhold i grundvandszonen. Hvis ikke, skal afværgeløsningen arbejde mod de naturlige forhold, hvilket kan føre til mange udfordringer, som gør metoden upraktisk og/eller mindre bæredygtig, da der muligvis skal anvendes mange ressourcer for at opretholde de rette betingelser. Det skyldes især, at der konstant skal tilføjes store mængder af elektronacceptorer/donorer til behandlingszonen. Det er ikke mindst et problem i Grindsted, hvor der er en høj grundvandshastighed tæt ved åen. Dette giver udfordringer med f.eks. at opretholde et iltrigt miljø eller tilstedeværelse af andre oxidanter, når de naturlige forhold er reducerede og indeholder forskellige reducerede forbindelser, som kan udfældes ved ændring af redoxforholdene. Over tid kan dette reducere matricens porøsitet og tilklogge injektionsudstyr.

Med udgangspunkt i litteraturgennemgangen beskrevet i afsnit 5 er der udarbejdet en opdateret screening, som gennemgås i de følgende afsnit på et helt overordnet niveau. Metoderne er listet simpelt op i Tabel 6-1.

Tabel 6-1: Overblik over teknikker og deres effekt overfor fokusstoffer samt om de er redox-kompatible i forhold til de eksisterende redoxforhold i forureningsfanen. VC = vinylchlorid.

	Tilsætning/brug af	PCE/TCE	DCE/VC	Benzen	Farma-stoffer	Redox kompatibel
Kemisk reduktion	ZVI	Ja	Ja	Nej	?	Ja
Biologisk nedbrydning (Anaerob)	Kulstof substrat	Ja	Ja	Nej	?	Ja
Biologisk nedbrydning (Anaerob)	Sulfat	Nej	Nej	Ja	?	Ja
Sorption	Aktivt kul	Ja	Ja	Ja	Nej	Ja
Phytoremediering	Planter/Træer	Ja	Ja	Ja	?	Ja
Impermeabel barriere	Ler/membran	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Biologisk nedbrydning (Aerob)	Ilt	Nej	Ja	Ja	?	Nej
Airsparging	Luft	Ja	Ja	Ja	Nej	Nej
Kemisk oxidation	Ozon	Ja	Ja	Ja	Ja	Nej
Kemisk oxidation	Katalyseret peroxid	Ja	Ja	Ja	Ja	Nej
Kemisk oxidation	Permanganat	Ja	Ja	?	?	Nej
Kemisk oxidation	Aktiveret persulfat	Ja	Ja	Ja	Ja	Nej
Termisk behandling	Varme	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Elektrokemisk/elektrokinetisk nedbrydning	Strøm	(Ja)	(Ja)	?	?	Ja

6.1.1 Relevante metoder

Oxidation og aerob nedbrydning

Oxidation og aerob nedbrydning omfatter metoderne aerob biologisk nedbrydning, airsparging og kemisk oxidation. Disse metoder er ikke kompatible med de naturlige redoxforhold i magasinet ved Grindsted Å. For alle disse metoder gælder desuden, at de kræver kontinuerlig eller semi-kontinuerlig tilførsel af tilsætningsstoffer. Airsparging er en aktiv afværgeløsning, som kræver kontinuerlig tilsætning af luft til grundvandsmagasinet, mens kemisk oxidation med ozon og hydrogenperoxid kræver kontinuerlig eller semi-kontinuerlig tilførsel af oxidanter til systemet. For permanganat og persulfat findes løsninger, hvor oxidanterne ikke nødvendigvis kræver en kontinuerlig tilførsel, men reaktanterne har stadig en forholdsvis kort levetid i behandlingszonen. For aerob oxidation kræves periodevis tilsætning af ilt, som kan leveres via indblæsning af luft eller anvendelse af langsomtfrigivende kemikalier (f.eks. ORC™ eller PermeOx™), som dog også har en begrænset levetid.

Kemisk reduktion og anaerob biologisk nedbrydning

Kemisk reduktion og anaerob biologisk nedbrydning er begge kompatible med de eksisterende redoxforhold i grundvandsmagasinet, og vil som udgangspunkt derfor være mere bæredygtige metoder. En enkelt metode kan ikke nedbryde alle fokusstoffer, så det er forventeligt, at der skal en kombination af metoder i spil eller forskellige metoder i forskellige indsivningsområder afhængig af bl.a. forskelle i forureningssammensætning. Der findes f.eks. en række kommercielt tilgængelige produkter, der kombinerer organisk substrat og ZVI for at opnå synergi mellem anaerob biologisk nedbrydning og kemisk reduktion af chlorerede opløsningsmidler, mens ZVI og sulfat kan kombineres for at opnå nedbrydning af både chlorerede opløsningsmidler og benzen. Det er således ikke nødvendigt at bero på et enkelt kommercielt produkt, da flere produkter ofte med fordel kan blandes og anvendes sammen. F.eks. ZVI og sulfat i form af gips kan købes separat og blandes på lokaliteten. Det samme gælder produkter med aktivt kul.

Mange af produkterne som anvendes til kemisk reduktion og aerob biologisk nedbrydning er langtidsvirkende i magasinet. Dette gælder ZVI (nulvalent jern), som i permeable reaktive barrierer (PRB) på flere sites indtil nu har vist levetider på 20 år eller mere. For biologisk nedbrydning findes også langtidsvirkende produkter som f.eks. Daramend™ og emulgeret vegetabilsk olie (EVO). Daramend™ er et produkt i fast form baseret på ZVI og en plantebaseret kulstofkilde, som understøtter anaerob reduktiv dechlorering af chlorerede opløsningsmidler sammen med kemisk reduktion. Produktet har en levetid på 5 år eller mere. EVO er en form af sojabønneolie, som kan injiceres og i de fleste løsninger har en levetid på 2-3 år i magasinet. De fleste PRB-løsninger kræver periodevise tilsætninger af produkter for at opretholde afværgeindsatsens effekt. Drift og vedligeholdelse af systemet er oftest forholdsvis simpel, da der går år mellem reinjektioner. Sulfat er et godt substrat for anaerob biologisk nedbrydning af benzen og kan f.eks. tilsættes i en langsomtfrigivende form, f.eks. gips. Gips anvendes ofte i gødning og andre produkter, hvor det langsomt opløses over tid og frigiver sulfat. Der findes ligeledes andre kommercielt tilgængelige produkter, som over en længere periode kan frigive nødvendige næringsstoffer (f.eks. nitrogen og fosfat), som kræves i de biologiske nedbrydningsprocesser.

Sorption

Tilsætning af aktivt kul, som f.eks. PlumeStop™, medfører at forureningsstofferne potentielt kan sorbere og dermed øge tiden forureningsstofferne er til stede i den reaktive zone. Sorption alene er ikke en langtidsløsning, da kullene uden nedbrydning af forureningen over tid bliver mættede, hvorefter der ses gennembrud af forurening. Gode nedbrydningsforhold eller tilsætning af donor og bakterier sammen med den længere opholdstid i den reaktive zone vil kunne øge muligheden for nedbrydning af forurening. Mange af de farmaceutiske stoffer vil ikke sorbere til kul og dermed

Confidential

ikke påvirkes, hvis der anvendes kul. Vinylchlorid sorberer ligeledes kun i meget ringe grad på kul, og effekten er derfor begrænset.

Phytoremediering
Phytoremediering har potentiale til at være effektiv overfor en bred vifte af forureningskomponenter, hvor stofferne nedbrydes i rodzonen eller inde i planterne eller transpireres ud til luften. Disse processer er veldokumenterede for chlorerede opløsningsmidler og benzen, men ikke for de farmaceutiske stoffer. Den primære begrænsning for phytoremediering er relateret til behandlingsdybden og ufuldstændig indfangning af grundvandet ved høje grundvandsflow. Ligeledes vil systemets effektivitet være varierende over året og følge planternes vækstsæson.

Termisk behandling
Termisk behandling foretages ved at etablere en række varmeboringer, der tilfører jorden varme og dermed fordamper de flygtige organiske forureningskomponenter. Ekstraktionsboringer etableres til opsugning af de dannede gasser, der renses inden udledning til atmosfæren. Metoden er velafprøvet i kildeområder, men ikke i grundvandsfaner, og har stor effekt overfor chlorerede opløsningsmidler. Erfaringer fra Kærgård Klitplantage har dog vist, at sulfanilamider mobiliseres til vandfase, jf. afsnit 5.2. I et grundvandsmagasin som ved Grindsted vil metoden pga. den høje vandflux have meget svært ved at levere tilstrækkelige mængder energi til at kunne opvarme området effektivt. Således fjernes chlorerede opløsningsmidler ved en temperatur på omkring 100 °C, hvorimod de farmaceutiske stoffer kræver en noget højere temperatur afhængig af, hvilket stof der er tale om. Hertil kommer, at termisk behandling i en barriereløsning vil kræve en lang driftsperiode, hvilket er omkostningstungt.

Elektrokemisk og elektrokinetisk nedbrydning
Elektrokemisk og elektrokinetisk nedbrydning er metoder, der ved hjælp af elektroder tilfører strøm til jordens vandførende lag, hvorved der hhv. dannes stoffer, der nedbryder de organiske forureningsstoffer oxidativt eller reduktivt eller der sker en ekstraktion af forureningskomponenter. Graden af nedbrydning styres af strømstyrken. Tætheden af elektroderne styres af geologien. Strømmen sætter gang i flere sideløbende processer, hvilket kan kræve høje spændinger og dermed øgede sikkerhedsforanstaltninger. Elektrokinetisk nedbrydning kan kombineres med en biologisk nedbrydning ved tilsætning af donor og bakterier og med kemisk oxidation ved tilsætning af oxidationsmiddel.

I danske forsøg er der observeret udfordringer med korrosion af anoden, dannelse af uønskede biprodukter, påvirkning af geokemien (f.eks. mobilisering af metaller), udfældninger og generelt elektrodedesign/-drift, /Hyldegaard, 2019/. Metoderne er således ikke veldokumenterede.

Impermeabel barriere
Etablering af en impermeabel barriere vil kunne beskytte Grindsted Å mod udstrømning af forurening. Dette betragtes ikke som en in situ afværge, men er kort behandlet i det følgende.

6.1.2 Implementering
For de beskrevne løsninger findes der en række konfigurationer, hvormed de kan implementeres. Disse inkluderer:

1. En barriere med lodrette injektionsboringer placeret opstrøms Grindsted Å vinkelret på strømningsretningen

2. En barriere som løsning 1, men med boringer vinklet på strømningsretningen skråt ind under Grindsted Å
3. En barriere etableret med horisontale injektionsboringer
4. En impermeabel barriere etableret i bunden af Grindsted Å for at hindre indsivning
5. En reaktiv permeable barriere etableret i bunden af Grindsted Å

Løsning 1 er en traditionel permeabel reaktiv barriere (PRB) design etableret opstrøms Grindsted Å vinkelret på grundvandets strømningsretning. De fleste afværgeløsninger beskrevet ovenfor kan anvendes i denne klassiske PRB-konfiguration. Barrieren installeres, så den afskærer den del af fanen, som ønskes behandlet. Installationen kan udføres som gravede render eller en linje af injektionsboringer/punkter placeret med en indbyrdes afstand, som sikrer overlap mellem punkterne ved injektion. Rendegravning kan afhængig af udstyr udføres til måske 20 meters dybde og vil tillade brug af f.eks. ZVI, sand, Daramend™ og gips. Injektionsboringer anvendes primært til applikationer med væsker og gasser.

Løsning 2 er en mindre traditionel PRB etableret med skrå boringer ind under Grindsted Å. Denne løsning har den fordel sammenlignet med de lodrette boringer i løsning 1, at hele forureningsfluxen muligvis kan afskæres med kortere boringer. Ulempen er, at installationen er mere kompleks i forhold til vertikale boringer og kræver specielt udstyr. Det vil sandsynligvis ikke være muligt at installere render i en vinkel og løsninger med injektion af luft eller ozon vil medføre stor risiko for at gas (f.eks. ozon, der ikke har reageret med forureningsstoffer) og afstrippede forureningskomponenter transporteres direkte til Grindsted Å.

Løsning 3 er en PRB skabt vha. horisontale injektionsboringer. Disse boringer kan etableres parallelt med jordoverfladen over lange distancer (mere end 100 m) fra et enkelt udgangspunkt, hvilket kan give mulighed for en besparelse i etableringsomkostninger og pladsbehov i forhold til vertikale boringer. Styrede underboringer anvendes til formålet. Boringerne kan udføres i flere konfigurationer, som tillader injektion i specifikke dybder og intervaller, for at opnå en god fordeling over lange distancer. Løsningen kan anvendes opstrøms og under Grindsted Å. Der kræves meget specialiseret udstyr for at etablere denne løsning.

Løsning 4 og 5 vil kræve at vandet i Grindsted Å midlertidigt ledes en alternativ vej, f.eks. via bådkanalen syd for Grindsted Å, mens bund og delvist brinker afgraves og der udlægges enten en impermeabel eller reaktiv permeabel barriere i bunden. En samtidig udretning af åen kan gøre det lettere, men denne løsning vurderes ikke som en reel mulighed, bl.a. fordi de naturmæssige konsekvenser vil være store. Der findes muligvis stadig bundfældet kviksølv i åens bundsediment, og der er derfor risiko for, at det fjernede sediment ikke kan genbruges til genudlægning over den udlagte barriere for at genskabe de eksisterende forhold. Hvis åens forløb over tid ændres af naturlige årsager, vil det være en udfordring for disse løsninger.

Løsning 4 indebærer udlægning af ler eller en impermeabel membran i bunden af åen for at isolere åen fra grundvandet og derved hindre forurening i at strømme ind i åen. Dette vil ændre strømningen i området dramatisk, hvilket skal modelleres for at opnå fuld forståelse af de nye forhold. Grundvandet vil formentligt strømme til åen og Engsøen længere nedstrøms. Løsningen giver ingen reel behandling, men kan muligvis være med til at øge opholdstiden i magasinet og dermed muligheden for naturlig nedbrydning. Det vil også kræve modellering at afgøre, hvor lang en strækning af åen, der skal inddrages for at sikre tilstrækkelig opholdstid.

Løsning 5 indebærer udlægning af et reaktivt lag i bunden af åen for at opnå behandling, når vandet strømmer ind i åen. Fordelen ved denne løsning er, at den reaktive zone kan udlægges med stor præcision i en relativ lille dybde (f.eks. 1 m under eksisterende åbund), og sandsynligvis

vil være billigere end alternative løsninger. Den reaktive zone skal have en dimension stor nok til at sikre tilstrækkelig opholdstid og reaktion. Pga. omkostninger til etablering skal det sikres, at løsningen er funktionsdygtig i mange år. Alternativt eller som supplement kan der muligvis også installeres injektionsgallerier i den reaktive zone, som tillader tilsætning af yderligere reaktanter.

Generelle overvejelser for en barriere-løsning
Alle barriere-teknologier kræver en vis tykkelse for at opnå den krævede fjernelse af forureningskomponenter, som skal have en tilstrækkelig opholdstid i barrieren for at blive nedbrudt eller sorberet. Opholdstiden er en funktion af grundvandets strømningshastighed og barrierens tykkelse. Masseoverførsel og kinetik vil være afgørende for barrierens tykkelse. Permeabilitet og diffusion vil være styrende for en impermeabel barriere, mens masseoverførsel af forurening fra vand til luft eller aktivt kul vil være afgørende for den krævede tykkelse af en barriere baseret på hhv. sparging eller adsorption. Nedbrydningshastigheden vil være afgørende for en barriere baseret på biologisk nedbrydning eller kemisk oxidation/reduktion.

Den potentielle påvirkning af åen skal nøje vurderes for de forskellige metoder og tilsætningsstoffer. Faste partikler som ZVI eller aktivt kul vil sandsynligvis forblive i injektionsområdet og ikke transporteres til åen. Forskellige plantebaserede organiske tilsætningsstoffer anvendt til biologisk nedbrydning vil i høj grad også forblive i injektionsområdet, men flere produkter producerer mere opløselige former for kulstof, f.eks. fede syrer som acetat, som følge af fermentering. Disse stoffer er mere mobile i grundvandszonen og kan transporteres til åen. Stoffer som EVO, kemiske oxidanter, næringsstoffer til biologisk nedbrydning og sulfat vil alle være mere mobile i grundvandet, hvorfor design og monitering nøje skal sikre, at disse ikke transporteres til åen i høje koncentrationer. De biologiske tilsætningsstoffer og næringsstoffer er typisk af fødevarekvalitet og vil derfor primært kunne påvirke åen med organisk indhold og næringsstoffer. Oxidanter har andre egenskaber og permanganat vil f.eks. medføre en kraftig farve af vandet. Ozon og ilt har relativ lave opløseligheder og vil have en minimal indvirkning på åen, såfremt de tilføres i lave koncentrationer.

Generelt anbefales det, at der udføres test i laboratorieskala for de mest relevante teknologier, specielt for metoder som anses effektive overfor chlorerede opløsningsmidler, men hvor det også forventes at f.eks. benzen og farmaceutiske stoffer kan nedbrydes sideløbende med de chlorerede opløsningsmidler. Laboratorietest er yderst velegnede til at teste effektiviteten af flere forskellige tilsætningsstoffer overfor forskellige forureningstyper, ligesom kombinationer og doser af tilsætningsstoffer kan testes og optimeres. Studier kan omfatte både batch- og kolonnetest.

Pilotforsøg er velegnede til at undersøge specifikke udfordringer ved implementering under lokalspecifikke forhold, herunder fordeling af reaktanter under injektion, geokemiske påvirkninger og metodens effektivitet i større skala.

6.1.3 Udvalgte metoder til videre behandling

Baseret på den indledende screening er følgende overordnede metoder udvalgt til en mere detaljeret screening:

- Kemisk oxidation
- Kemisk reduktion
- Kemisk sorption
- Biologisk nedbrydning
- Air sparging

Confidential

Disse metoder gennemgås enkeltvist i senere afsnit.

6.2 Fravalgte metoder

Termisk oprensning af chlorerede opløsningsmidler er en effektiv teknik i kildeområder, men vil ikke være kosteffektiv i en kontinuerlig barriereløsning pga. den meget store vandflux gennem behandlingsområdet, som kræver opvarmning. Det er med den høje vandflux i grundvandsmagasinet under Grindsted tvivlsomt, at det energiforbrug, der skal til for at kunne sikre en tilstrækkelig høj temperatur til fordampning af stofferne, kan realiseres. Der kan ligeledes ske en påvirkning af åen med høje temperaturer. Metoden vurderes derfor hverken kosteffektiv eller egnet til oprensning af grundvandsfanen i Grindsted og er derfor fravalgt og vil ikke blive beskrevet yderligere.

Phytoremediering er også udeladt, som nævnt tidligere, da den har en begrænset behandlingsdybde og en ufuldstændig indfangning af grundvand ved høje grundvandsflow.

Der findes flere nyere in situ teknologier baseret på elektrokemisk nedbrydning og elektrokinetiske metoder. Teknologierne er stadig på et meget tidligt stade, men kan have potentialer til behandling af faner. Der er bl.a. dokumenteret nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler /Hyldegaard, 2019/ og som on-site teknik er elektrokemisk oxidation også tidligere testet med forurenet vand fra Kærgård Klitplantage. Metoderne kræver stadig meget udvikling og afprøvning i felten, før de kan implementeres i fuldskala. Der skal bl.a. ses på dannelse af uønskede biprodukter, påvirkning af geokemien, udfældninger og generelt elektrodedesign/-drift.

6.3 Alternative løsninger

Der findes flere alternativer til at etablere en in situ afværgeløsning tæt ved åen. Disse løsninger er ikke omfattet af nærværende afværgescreening, men enkelte ideer er oplistet i dette afsnit.

Der er tidligere arbejdet med en løsning baseret på pump&treat /Cowi, 2019/, som har til formål at oppumpe og rense forurenet vand fra fanen tæt ved åen. Denne løsning kan udbygges til at omfatte større områder og evt. områder længere fra åen, hvis det senere vurderes realistisk i forhold de store vandmængder, der kan blive tale om. Når der er opstillet en ny geologisk og hydrologisk model, kan der laves modelleringer af forskellige løsninger baseret på pump&treat.

Relateret til en pump&treat løsning er det også værd at undersøge en løsning baseret på hydraulisk kontrol af hele forureningsfanen og kildeområdet. En ide kunne være at etablere oppumpning eller anden afledning af grundvand opstrøms fabriksgrunden og på en stor skala dermed reducere strømningshastigheden mellem fabriksgrunden og Grindsted Å for at opnå en længere opholdstid og dermed tid til naturlig nedbrydning inden fanen strømmer i åen. Igen vil den kommende grundvandsmodel kunne anvendes til at undersøge denne mulighed nærmere.

Det er også muligt at se nærmere på mulighederne for at reducere forureningsfluxen ud af kilderne på fabriksgrunden. Kilderne er ikke undersøgt eller beskrevet godt, så der er i dag usikkerheder omkring kildernes placering, størrelse og tilbageværende forurening. En afværgeindsats i kilderne eller i umiddelbar nærhed heraf kan være effektiv, men der vil gå meget lang tid før effekten ses ved Grindsted Å og påvirkningen af åen reduceres. Herudover er der tegn på, at en del af forureningerne har sluppet kildeområderne, hvilket vil begrænse effekten af en oprensning i kildeområderne.

Anvendelse af en impermeabel barriere, som kort beskrevet tidligere, vurderes ikke som en in situ-afværge og vil derfor ikke indgå i den videre screening.

Det kan også være relevant at undersøge mulighederne for at etablere et dræn eller en kanal umiddelbart nord for Grindsted Å ved de indsivningsområder, som skal behandles. Kanalen, skal etableres parallelt med Grindsted Å så hele forureningsfanen strømmer til denne kanal i stedet for til Grindsted Å. Den nye grundvandsmodel, som er under udarbejdelse, kan anvendes til at modellere denne metode. Det er muligt, at vandet skal pumpes ud af kanalen efter rensning for at sikre hydraulisk kontrol, men afhængig af design, er det også muligt, at kanalen kan etableres som en passiv metode. Det vigtigste er at sikre, at det forurenede vand strømmer til kanalen, og det kan evt. være nødvendigt at afskære den nuværende grundvandsstrømning helt eller delvist med spuns eller andre løsninger for at optimere designet. Fanen under lavpermeable lag vil formentlig ikke kunne behandles med denne metode, medmindre de artesiske forhold kan anvendes til passivt at lede vandet op i kanalen. Kanalen kan udføres som en meget permeabel kanal i indsivningsområder, og i områder der ikke kræver behandling, kan kanalen etableres med tæt bund/sider. Selve rensningen af vandet kan fortages på flere måder direkte i kanalen, f.eks. gennem reaktive sider/bund eller zoner i kanalen med behandling. Det vil være relativt simpelt at teste og forbedre løsninger løbende, samt at skifte eventuelle reaktive stoffer (f.eks. nulvalent jern) og sikre en god fordeling af materialerne og dermed en ensartet reaktiv zone (hvilket er en af de største udfordringer in situ). Metoden kan ikke betegnes som en in situ metode og minder mere om en on-site behandling, eller måske nærmere en kombination af de to tilgange til oprensning. Det vil være muligt at anvende in situ metoder beskrevet i denne rapport, men også on site metoder beskrevet i /Cowi, 2019/.

Endelig er det muligt, at der kan udføres en behandling af vandet i åen. Dette kunne f.eks. være en stripning af vinylchlorid fra åvandet umiddelbart nedstrøms et indsivningsområde. Vandet i åen er i forvejen oxisk og vinylchlorid er meget flygtigt, hvilket gør beluftning til en meget simpel afværgeforanstaltning. Effekt på udeluften skal fastlægges. Denne beluftning vil ikke have nogen effekt på de ikke-flygtige stoffer.

Generelt gælder det, at der findes mange løsninger både traditionelle on site og in situ-teknikker, som hver især kan være med til at løse problemet. Rambøll mener dog, at det er værd at tænke mere kreativt og inddrage nogle af ovenstående lidt alternative ideer og arbejde med en kombination af løsninger. Flere at disse alternative løsninger kan muligvis også tænkes sammen med nogle overordnede klimaløsninger for ådalen og fortsat sikre den rekreative anvendelse af området. Dette behandles ikke i nærværende rapport, som udelukkende fokuserer på in situ løsninger tæt ved åen jf. opgavens formål.

6.4 Detaljeret screening

I de kommende afsnit beskrives forskellige mulige løsninger til in situ-afværge af forureningsfanen fra fabriksgrunden, hvor afværgen etableres tæt ved Grindsted Å. For metoderne gælder, at de skal overholde de overordnede krav opstillet i afsnit 4. Herudover er der en række punkter, som skal overvejes overordnet for de enkelte afværgemetoder i screeningen. Disse væsentlige overvejelser inkluderer:

- Forbrug af energi, hjælpestoffer mm. samt frembringelse af affald/emissioner
- Installation/etablering af evt. anlæg samt pladsbehov
- Udfordringer i forhold til beliggenhed tæt på åen og i §3-beskyttet natur
- Udfordringer ved evt. injektion
- Behov for monitering under drift
- Behov for drift og vedligehold
- Metodens modenhed og evt. behov for laboratorie- eller pilottest
- Tidsperspektiv

Confidential

- Arbejdsmiljø og miljømæssige forhold under etablering og drift
- Fordele og ulemper
- Relativt prisniveau
- Bæredygtighed

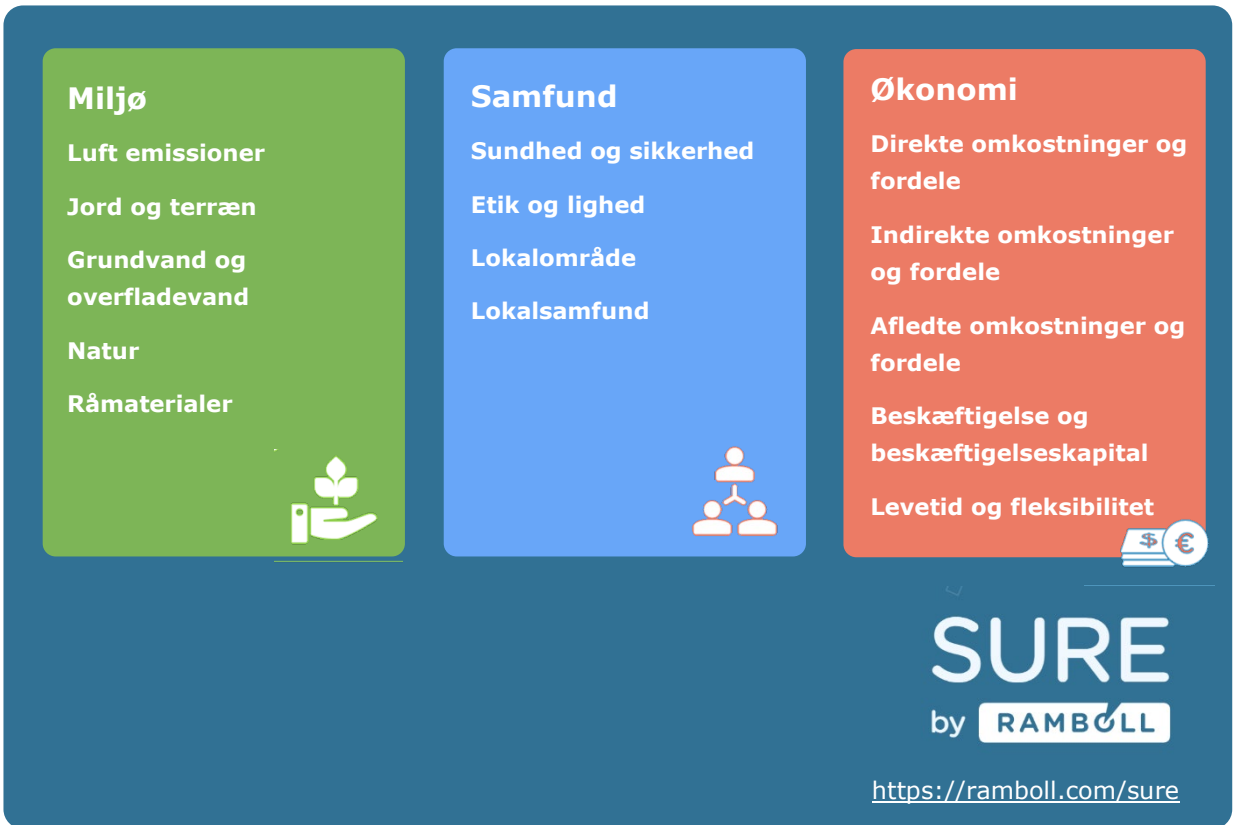
Alle de valgte afværgemetoder vil kræve undersøgelse af manglende projekteringsparametre. Supplerende projekteringsparametre, der er nødvendige for at kunne designe afværgeløsningerne, er beskrevet i afsnit 7.

I forbindelse med den senere fase V med opstilling af afværgeprogram med budgetoverslag vil ovenstående punkter blive uddybet for de udvalgte metoder.

6.5 Bæredygtighedsvurdering

Bæredygtighed vil indgå som en vigtig parameter ved vurdering af afværgeprogrammet. Der vil i den forbindelse blive udført en sammenligning af bæredygtigheden af de foreslåede afværgeløsninger ved hjælp af Rambølls SURE værktøj /Ramboll.com/. Programmet bygger på principperne fra ISO standarden for bæredygtig afværge (ISO, 2017)) samt bæredygtighedsindikator-overskrifter defineret af Sustainable Remediation Forum UK (SuRF UK, 2020).

Som beskrevet i ISO standarden skal en vurdering af bæredygtige afværgeindsatser inddrage bæredygtighedsindikatorer for hver af de tre dimensioner af bæredygtighed: miljø, økonomi og samfund. Figur 6-1 viser indikator-overskrifter for hver af disse 3 dimensioner baseret på Rambølls SURE værktøj.



Figur 6-1. Overskrifter for bæredygtighedsindikatorer i SURE for hver af de tre dimensioner miljø, samfund og økonomi. Se fokuspunkter på dansk i teksten nedenfor

I afværgescreeningen er der lavet en indledende vurdering af bæredygtigheden af afværgemetoderne baseret på udvalgte indikatorer fra Rambølls SURE værktøj. I forbindelse med denne afværgescreening fokuseres der på især følgende spørgsmål:

Miljø

- **Energiforbrug og materialeforbrug:** Anvendes der løbende energi, materialer og kemikalier, eller er det begrænsede mængder? Er der nogle særlige klima-/miljøbelastende materialer?
- **Affald:** Er der store affaldsmængder f.eks. forurenet jord?
- **Transport:** Skal der transporteres store mængder materialer over lange distancer?
- **Påvirkning af grundvand**: Påvirkes grundvandets kvalitet? Sker der mobilisering af forureningsstoffer?
- **Natur:** Påvirkes naturen (flora og fauna) på lokaliteten?

Samfund

- **Sikkerhed og sundhed**: Er der sundheds- eller arbejdsmiljømæssige risici ved metoden?
- **Påvirkning af nærmiljøet**: Hvorledes påvirkes omgivelserne af afværgeinstallationerne? Er der blivende installationer? Er der områder som skal afspærres? Hvordan påvirkes områdets/naturens herlighedsværdi?
- **Etik og lighed**: Er der etiske overvejelser forbundet med metoden?

Økonomi

- **Direkte omkostninger:** Hvad koster afværgemetoden?
- **Fleksibilitet og robusthed:** Hvordan er fleksibiliteten af afværgemetoden i forhold til at tilpasse sig ændrede forhold?
- **Succes ved oprensning:** Hvor stor er sandsynligheden for en succesfuld afværgeindsats?

Overordnet set er der tale om metoder, der ikke fjerner kilden til forurening. De har derfor alle en lang tidsramme. Der er desuden især fokus på mere passive in situ metoder, der i høj grad passer sig selv, men kan kræve, at der med mellemrum injiceres reaktanter mv. til forureningsfanen. Derudover vil der skulle pågå løbende monitering af forureningsfanen. Da der er tale om passive metoder, vil der ikke være kontinuerte forbrug af energi og materialer, hvilket reducerer de miljømæssige påvirkninger fra afværgeindsatsen.

Metoderne kan især adskille sig i deres påvirkning af den omgivende natur, omgivelserne, deres påvirkning af grundvandskemien, etiske overvejelser ved metoden, økonomi og sandsynligheden for succesfuld afværgeindsats.

Confidential

6.6 Kemisk oxidation

6.6.1 Metodebeskrivelse

In situ kemisk oxidation (ISCO) har været anvendt som afværgemetode i mere end 20 år, og der er for mange teknikker opnået et solidt kendskab til metoderne. Traditionelt baseres ISCO på oxidanterne permanganat, persulfat, hydrogenperoxid og ozon, men der er kommet flere produkter på markedet baseret på f.eks. percarbonat, calciumperoxid, perborat, magnesiumperoxid mm. Desuden er der en lang række katalysatorer og aktivatorer, som tilsættes sammen med oxidanterne, eller for nogle produkter er kombineret med oxidanten. For de fleste oxidanter er deres standard reduktionspotentiale lavt, men når de aktiveres, dannes meget reaktive radikaler, som kan nedbryde en lang række organiske forureningsstoffer komplet til kuldioxid, vand og uskadelige salte. For at opnå en god effekt i felten er følgende 4 faktorer essentielle;

- kinetik
- termodynamik
- støkiometri og
- kontakt mellem oxidant og forurening.

Generelt for ISCO gælder, at oxidanterne har en kort levetid og skal tilsættes kontinuerlig eller med passende korte intervaller til en barriere for at sikre en tilstrækkelig behandling og optimal kontakt/spredning i hele den gennemstrømmende vandflux i barrieren.

Traditionelt injiceres oxidanter og evt. katalysatorer/aktivatorer til grundvandszonen via boringer eller vha. direct push injektioner. ISCO anvendes traditionelt til behandling af kildeområder og i nogle tilfælde til oprensning af en fane. Kun i sjældne tilfælde anvendes ISCO som en barriereløsning, da det oftest ikke vil være kosteffektivt kontinuerligt at skulle tilsætte oxidanter.

Da afværgeindsatsen ved Grindsted Å forventes at pågå i flere årtier, vurderes det i tråd med tidligere vurderinger /Cowi, 2019/ ikke kosteffektivt at anvende traditionelle oxidanter i form af injektion af vandige opløsninger med hydrogenperoxid, permanganat eller persulfat. Der findes dog nyere alternative metoder med langsomtfrigivende oxidanter, som potentielt kan komme i spil.

I de følgende afsnit beskrives alle oxidanterne, men der vil være mere fokus på ozon, som indledningsvist og i tråd med tidligere vurderinger forventes at være den mest relevante løsning for ISCO.

6.6.2 Implementering og drift

Som kort beskrevet ovenfor anvendes boringer til injektion af oxidanter. Boringerne placeres i en række på tværs af fanen, f.eks. som skitseret i Figur 6-2. Afstanden mellem injektionspunkterne er yderst vigtig, og det skal sikres, at der er overlap mellem de injicerede reagenser i to nabopunkter. Denne influensradius for injektionerne er derfor vigtig at få bestemt og vil afhænge af en række parametre, bl.a. geologi, injektionstryk, injektionsvolumen, injektionsmetode, beskaffenhed af injektionsvæske/gas mm. For at fastlægge influensradius anbefales udført pilottest, da det altid vil være de lokalspecifikke forhold og detaljerne i designet, der afgør, hvor stor en influensradius der kan opnås. For barriereløsninger er influensradius en af de vigtigste og måske sværeste parametre at fastlægge og typisk årsagen til, at nogle barriereløsninger ikke fungerer optimalt. Baseret på erfaringer er det oftest nødvendigt at arbejde med en ret konservativ influensradius (lille afstand mellem injektionspunkter). Beror spredningen udelukkende på injektionen vil influensradius være lille og boringsafstand vil måske være i

Confidential

størrelsesordenen 2-3 m. Anvendes supplerende teknikker til at optimere spredning, såsom pumpning mellem boringer for at trække reaktanter på tværs af strømningsretningen, kan der muligvis arbejdes med større afstande, men til gengæld bliver setuppet noget mere kompliceret og udfordrende at drifte.

Figur 6-2: Eksempler på 2 forskellige konfigurationer set oppe fra for placering af injektionsboringer (røde punkter) på tværs af grundvandsstrømningen/forureningsfanen.

For også at sikre en tilstrækkelig vertikal fordeling over hele behandlingsområdet kræves injektion i flere forskellige dybder. Manuelt kan dette gøres vha. lange filtre og anvendelse af packere under injektionen, som sikrer at der kun injiceres i en specifik dybde. Dette er dog ikke muligt i et stationært anlæg, der skal driftes kontinuerligt over flere årtier. Eneste mulighed her er at arbejde med selvstændige injektionsfiltre i forskellige dybder eller omrøring over dybden med små pumper i boringerne. Igen anbefales pilottest til at opnå et estimat for hvor mange injektionsdybder, der kræves for at afskære hele fanens vertikale udbredelse. For væskeinjektion vil det f.eks. kunne være selvstændige injektionsfiltre for hver 3 m interval. I designet skal den lokale geologi (lav og højpermeable zoner) også indtænkes, og der skal være fokus på områder med store forureningsfluxe.

Injektionsboringer kan installeres og anlæg designes, så der kan injiceres i dybder med artesiske forhold. Baseres injektioner på direct push, vil der være begrænsninger i, hvilken dybde der kan nås. Baseret på nyere erfaringer ved Grindsted Å kan det forventes at nå til typisk maksimalt 12-20 m u.t. ved anvendelse af direct push. Anvendes traditionelle filtre i boringer er der i princippet ikke en begrænsning i dybden, men behandling af dybere områder, vil medføre en forholdsvis stor ekstraomkostning.

Anvendes sparging med ozon kræves normalt, at systemet udbygges med et vakuumekstraktionsanlæg til at opfange eventuelt overskydende ozon sammen med flygtig forurening, som strippes til den umættede zone. Dette kan blive udfordrende ved Grindsted Å, da grundvandsspejlet står højt, og den umættede zone derfor er begrænset. Det vil derfor være svært at etablere et sådant system, og der kan være behov for at udlægge en permanent membran tæt ved terræn med ekstraktion af luft under membranen til rensning. Risiko for afdampning til omgivelserne skal vurderes og håndteres i et endeligt design. I test med ozonbehandling af grundvandet fra fanen fra fabriksgrunden er der således observeret, at ca. 50% af vinylchlorid blev strippet fra grundvandet /Cowi, 2020/. Ved anvendelse af hydrogenperoxid vil der også dannes store mængder ilt, når hydrogenperoxid dekomponerer, hvilket kan medføre en afgasning til overfladen og udgøre en risiko for stripning af flygtige forureningskomponenter til udeluften i området. Det skal undersøges nærmere, om dette vil være et problem, der skal håndteres i praksis, f.eks. med udlægning af membraner eller andet over behandlingsområdet.

Sparging med ozon kan desuden være problematisk under lavpermeable lag, såsom det beskrevne brunkulslag og andre påviste lavpermeable lag, som vil medføre en ophobning af gas i magasinet og potentielt en markant horisontal spredning af gas under de lavpermeable lag. Dette

Confidential

gør det udfordrende at forudsige, hvor gassen afledes til og hvilken effekt det evt. vil have på grundvandsstrømningen lokalt. Også anvendelse af hydrogenperoxid vil resultere i dannelse af store mængde gas (ilt), som skal tænkes ind i designet.

Uanset hvilken oxidant der anvendes, vil anlægget bestå af injektionsboringer, der afsluttes i brønde i terræn, underjordiske rørføringer mellem boringer samt mellem boringer og et centralt placeret anlæg til dosering, styring og overvågning af injektionerne. For væskeinjektioner vil der kræves et anlæg f.eks. placeret i en 20-40 fods container med udendørs oplag af kemikalier i palletanke eller større tanke. Der skal være adgang for levering af kemikalier vha. lastbil. Anvendes ozon, skal der ikke leveres kemikalier, men etableres en ozongenerator, som fødes med enten atmosfærisk luft eller ren ilt, afhængig af hvilke koncentration af ozon, der kræves. Ilt kan f.eks. laves i en selvstændig oxygengenerator on site ud fra atmosfærisk luft. Generatoren kræver køling, f.eks. vandkøling. Størrelse af anlæg og oplag af kemikalier vil afhænge af afværgeindsatsens nødvendige omfang, og skal der afværges selvstændigt ved flere indsivningsområder med stor afstand, kan det være hensigtsmæssigt at placere flere separate anlæg i området.

For alle oxidanter gælder, at de vil medføre store ændringer i geokemien og redoxforholdene. Baggrundsforhold er reducerende med tilstedeværelse af bl.a. jern, som vil udfælde, når vandet oxideres. Dannelse af mangandioxid kan også medføre problemer med tilklogning, når der anvendes permanganat. Dette kan over tid medføre udfordringer med tilklogning af injektionsboringer, som vil kræve løbende regenerering med f.eks. syreudvaskning, når f.eks. der registreres forhøjet injektionstryk. Da afværgeindsatsen skal pågå over meget lang tid, kan der også opstå ændringer ude i formationen længere væk fra boringerne, som kan være vanskeligere at håndtere og over tid kan påvirke grundvandsstrømningen lokalt.

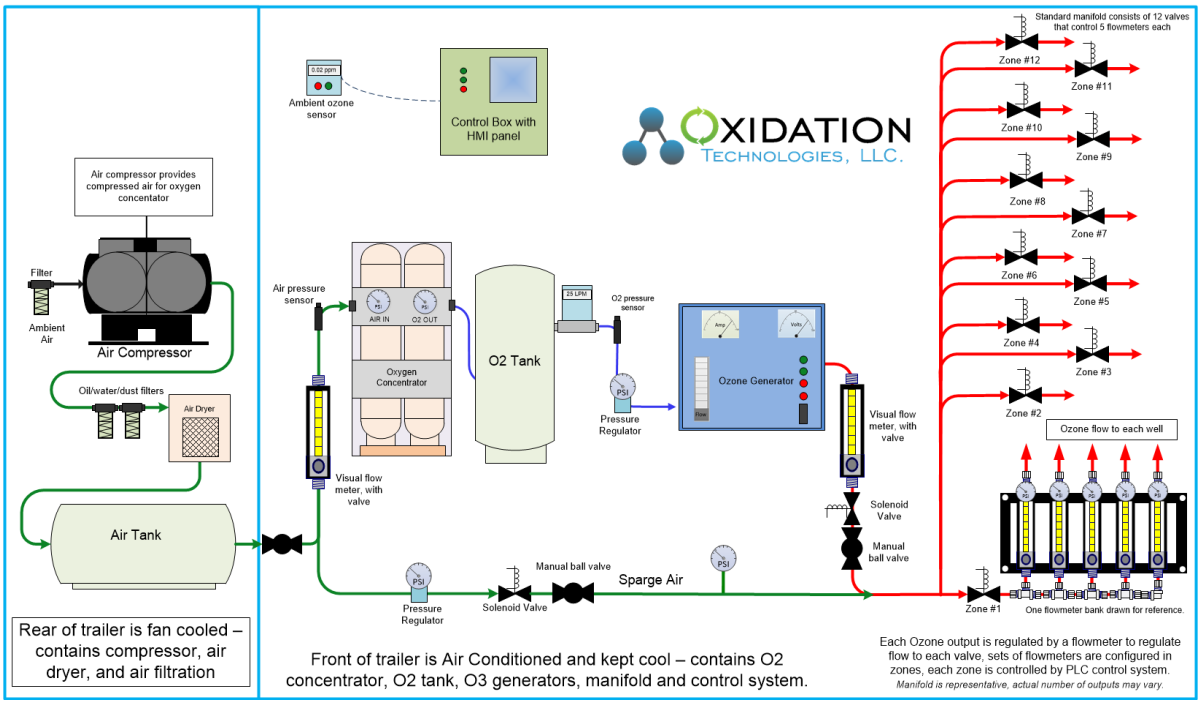
Med grundvandsstrømninger i indsatsområdet op til 2,5 m/dag, vil det ved anvendelse af opløselige oxidanter eller gas være nødvendigt med tilsætninger kontinuerligt eller i intervaller med korte pauser, formentligt ikke længere pause end 1 døgn i nogle områder for at sikre, at alt forbi-strømmende vand opblandes med oxidanter. I Kærgård Klitplantage er grundvandsstrømningen i behandlingsområdet op til 1 m/dag, og her ses derfor en hurtig udvaskning af de tilførte stoffer. Den høje strømningshastighed gør også, at oxidanterne, som har en vis levetid i magasinet, ikke kan tilsættes helt nær åen. Det skal sikres, at reaktionerne forløber til ende, inden vandet ender i åen. Ozon har f.eks. typisk en halveringstid omkring 20 min i grundvand, mens persulfat og permanganat har en levetid på mange dage eller uger. Hydrogenperoxid vil oftest være til stede i timer/dage afhængig af aktivering og øvrige forhold i magasinet. Valg af oxidant vil derfor også afgøre, hvor tæt på åen afværgeindsatsen kan etableres og derfor måske også til hvilken dybde afværgeindsatsen skal etableres, da fanen er mest terrænnær tæt ved åen.

For endeligt design af en afværgeindsats baseret på ISCO, vil det være nødvendigt at fastlægge oxidantbehovet, som inkluderer både oxidation af forureningskomponenter, men i høj grad også oxidation af reducerede metaller, organisk stof mm., som findes naturligt i jordmatricen og opløst i det indstrømmende grundvand. Da det er en barriereløsning, vil der konstant være et stort oxidantforbrug til både forurening og øvrige oxiderbare komponenter, der strømmer ind i systemet. I en traditionel ISCO i et kildeområde overkommes det naturlige oxidant behov forholdsvist hurtigt, hvorefter der kan fokuseres på nedbrydning af forurening. Dette er ikke tilfældet i en barriereløsning.

For ozon blev der i laboratorieforsøg med kraftigt forurenet vand fra forureningsfanen ved Grindsted Å arbejdet med doser i intervallet 7,6-22,6 mg O_3/l. Ved opstart af afværgeindsatsen vil

Confidential

der være et forbrug fra jordmatricen, men over tid vil forbruget stort set udelukkende være fra vandmatricen. Med en standard ozongenerator placeret i en lille trailer eller container kan der f.eks. produceres 20 kg ozon dagligt, hvilket med ovenstående dosering svarer til behandling af groft regnet 320-960.000 m^3 grundvand årligt. Et eksempel på indregning af en sådan enhed i en 20 fods container ses af Figur 6-2.



Figur 6-3: Eksempel på indretning af udstyr i en enhed svarende til en 20 fods container. Designet/modellen er en ORT-40 trailer fra Oxidation Technologies LLC. med kapacitet på ca. 20 kg ozon/dag /www.oxidationtech.com/

Udstyret opstillet til kemisk oxidation og injektion kræver løbende tilsyn, men vil i høj grad være automatiseret og kunne operere uden opsyn i længere perioder. For metoder baseret på væskeinjektion, vil der løbende skulle tilføres oxidanter i koncentreret form til anlægget, mens der med ozon ikke vil være behov for dette. For alle typer må det forventes, at der vil være en vis konstant støj fra f.eks. kompressorer eller andet udstyr. Støj kan i høj grad minimeres i forbindelse med designet og forventes ikke at udgøre et problem for naboer, §3 området eller anvendelse af området rekreativt. Eksempeltvis kan anlægget være slukket om natten, dog kan det vise sig nødvendigt at operere vakuumekstraktionen også om natten ved anvendelse af ozon.

Ved alle afværgeløsninger skal der udføres en effektiv monitering med flere formål. Moniteringen ved ISCO skal primært fokusere på at dokumentere:

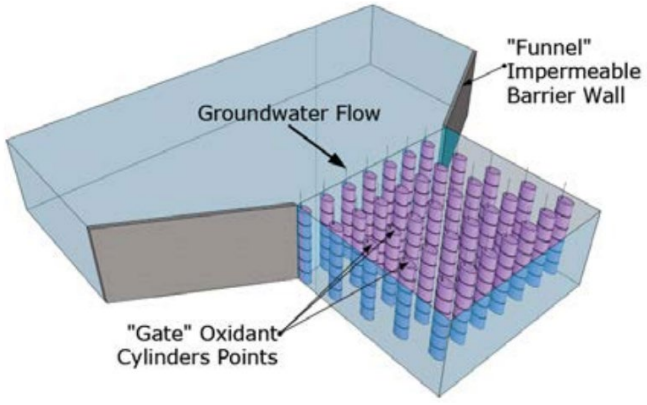
- At den ønskede effekt opnås nedstrøms barrieren (forureningen er nedbrudt tilstrækkeligt)
- At oxidanter spredes og reagerer som planlagt
- At der ikke sker en uacceptabel påvirkning af Grindsted Å med nedbrydningsprodukter, de injicerede oxidanter eller andre afledte geokemiske effekter af afværgeindsatsen (mobilisering af naturligt forekommende metaller, udvaskning af organisk stof mm.)
- At der ikke sker en uacceptabel afdampning af flygtige stoffer til udeluften

På baggrund af monitering er det muligt løbende at tilpasse behandlingen (flow, tryk, dosering, driftsstrategi mm.). Moniteringen vil i starten være intensiv og over tid, som anlægget indkøres, vil omfanget reduceres og så vidt muligt skal der anvendes automatisk overvågning af processerne kombineret med udtagning af prøver fra grundvand, åvand, poreluft og udeluft.

For alle løsninger baseret på kemisk oxidation vil det være yderst vigtigt at sikre arbejdsmiljøet, da der håndteres farlige stoffer i høje koncentrationer. Stofferne blandes og pumpes under tryk både i arbejdsområdet og via underjordiske slanger til injektionspunkterne. Offentlig adgang til området bør begrænses for at mindske risikoen for at komme i kontakt med oxidanterne f.eks. ved eventuelle lækager. Hele systemet skal opbygges med automatisk overvågning for at minimere risici. For ozon inkluderer dette også sensorer, der kan overvåge lækager af ozon til udeluften og inde i de opstillede enheder.

Der findes specielle ISCO-produkter og teknikker, som sammenlignet med de mere traditionelle teknikker har større potentiale til at blive anvendt i en barriereløsning til afskæring og behandling af en forureningsfane. Der er f.eks. eksperimenteret med en løsning baseret på en langsomt frigivende permanganat iblandet paraffin, som kan installeres i boringer eller direkte i jorden vha. direct push i en permeabel reaktiv barriere (PRB) /Christenson et al., 2012/. Betingelser og styrende processer for permanganat-paraffin er studeret i detaljer af bl.a. /Ma et al. 2020/, hvor det vises, at der kan designes langsomt frigivende oxidanter med mange forskellige egenskaber, som kan være virksomme i flere år. Det kan være svært at opnå tilstrækkelig spredning af oxidanten i magasinet med denne metode, men udvikling af en ny teknik som tilfører luft til systemet og dermed en vis cirkulation af grundvand og opblanding af oxidant kan afhjælpe dette /Reece et al. 2020/. Generelt anbefales denne løsning til lokaliteter med lave koncentrationer og lave grundvandsflow samt til håndtering af problemer med f.eks. tilbagediffusion. Metoden er patenteret af Air Lift Environmental LLC, som angiver en levetid på 0,5-2 år for produktet afhængig af formulering.

Carus Coperation har også udviklet produkter baseret på langsomt frigivende oxidanter fra cylindre med både permanganat og persulfat, som er testet i både laboratorium, pilottest og fuldskalaanlæg /ESTCP, 2018/. Her er metoden også undersøgt som en del af en funnel and gate løsning, se princip i Figur 6-4.



Figur 6-4: Eksempel på anvendelse af funnel and gate, her kombineret med langsomt frigivende oxidantcylindre /ESTCP, 2018/.

I forhold til traditionelle injektioner er det dog begrænset, hvor store mængder oxidant der kan tilføres magasinet med disse metoder baseret på faste cylindre placeret i boringer eller direkte i jorden, hvilket begrænser metoden i magasiner med høje koncentrationer og høj

Confidential

grundvandshastighed som ved Grindsted Å. Der findes andre lignende produkter baseret på langsomt frigivende oxidanter inkl. persulfat, og der arbejdes på at udvikle og optimere teknikkerne, som stadig er forholdsvis umodne i forhold til traditionel ISCO. Bl.a. arbejdes der også med en injicerbar gel lavet af permanganat og silica, som har potentiale til anvendelse i en faneoprensning /Yang et al., 2016/. Denne teknik er demonstreret i laboratoriet med TCE, men er på et meget tidligt stadie i forhold til anvendelse i fuldskala. Med en injicerbar langsomt frigivende oxidant vil der kunne tilføres større mængder oxidant til magasinet i forhold til de øvrige metoder baseret på installation af oxidant/paraffin i selve boringerne.

6.6.3 Effekt

Der findes rigtig meget litteratur omkring ISCO og effekt overfor chlorerede opløsningsmidler og oliestoffer, men ikke meget omkring oxidation af de farmaceutiske stoffer. Som tidligere omtalt forventes de traditionelle oxidanter baseret på væskeinjektioner ikke at være kosteffektive i en barriereløsning og fokus vil derfor stadig være på ozon, som er den mest oplagte løsning.

Der er ingen tvivl om, at de traditionelle kemiske oxidanter kan nedbryde de chlorerede opløsningsmidler og oliestoffer. Dette er vist i mange studier og helt konkret gennem flere års arbejde med ISCO i Kærgård Klitplantage. Også i mere kontrollerede laboratorieforsøg er det dokumenteret, at aktiveret persulfat og katalyseret hydrogenperoxid effektivt kan nedbryde de farmaceutiske stoffer /Bennedsen, 2011/ uden tegn på dannelse af væsentlige nedbrydningsprodukter. Der er dog i nogle forsøg og i felten set dannelse af chloroform efter ISCO. Specifikke nedbrydningsprodukter fra den komplekse forureningssammensætning fra Grindstedværkets fabriksgrund er aldrig undersøgt i detaljer.

Der findes flere eksempler på, at ISCO er koblet med andre teknikker, f.eks. i Kærgård Klitplantage hvor ISCO effektivt efterfølges af SRD (stimuleret reduktiv dechlorering). Der findes dog også eksempler på kobling, hvor begge teknikker kører sideløbende, f.eks. /Peng et al., 2016/, hvor meget høje koncentrationer af TCE i grundvand behandles med persulfat efterfulgt af strømning gennem et anaerobt område, hvor de høje koncentrationer af sulfat (fra reageret persulfat) sikrede nedbrydning af vinylchlorid via sulfat reduktion. Rambøll vurderer ikke, at denne kombination er optimal i Grindsted, da åens kvalitet kan påvirkes, men studiet viser, at der er mange måder at kombinere metoder på.

Laboratorieforsøg med ozonering af kraftigt forurenet grundvand udtaget tæt ved Grindsted Å viste, at ozon er effektivt til at nedbryde fokusstofferne i forureningsfanen /Cowi, 2020/. En oversigt over de opnåede rensegrader for de forskellige stofgrupper ses af Tabel 6-2. Det bemærkes, at omkring 50% af vinylchlorid i forsøget blev fjernet ved stripning og ikke destruktion. Kombinationen af ozon med hydrogenperoxid viste kun små forbedringer i rensegraden, selvom der var forventet en større effekt.

Tabel 6-2: Resultater med forsøg med ozonering fra /Cowi, 2020/.

	Råvand	Rensegrad (%)		
	Konc. (µg/l)	Lav dosis 7,6 mg O_3/l	Optimal dosis 13 mg O_3/l	Høj dosis 22,6 mg O_3/l
Chlorerede opløsningsmidler	8649	90,5	99,53	99,8
BTEX	533	67,8	77,3	96,2
Totalkulbrinter	270	22,2	44,4	92,6
Grindstedværkstoffer	1673	74,8	77,4	86,8

Confidential

Nye studier udført ved DTU /Kokkoli et al., 2021/ har i lighed med /Cowi, 2019/ vist, at ozon efterfulgt af aktivt kul er en effektiv teknik til fjernelse af chlorerede opløsningsmidler fra grundvand i en on site behandling, da cis-DCE/vinylchlorid let nedbrydes af ozon, mens PCE/TCE nedbrydes langsommere, men til gengæld simpelt fjernes i kulfilter. For at opnå >90% fjernelse af vinylchlorid og cis-DCE skulle blot anvendes 0,23 g O_3/m^3 svarende til 0,18 mg O_3/mg DOC (opløst organisk kulstof). Det blev også vist, at tilsætning af hydrogenperoxid ikke forbedrede nedbrydningen, men reducerede ozons halveringstid. Generelt viser erfaringer, at ozon er meget effektivt overfor specielt cis-DCE og vinylchlorid, som er fokusstoffer ved Grindsted Å.

En optimering af traditionel in situ ozon sparging baseret på mikro/nano-bobler er for nyligt blevet testet i både laboratorie og feltskala og viser forbedrede resultater med 99% fjernelse af TCE /Liming et al., 2018/.

Et nyt laboratoriestudie har vist at sulfamethoxazol, som et eksempel på et antibiotikum, kan nedbrydes af persulfat aktiveret med Fe^{2+} /Milh et al., 2022/. Der var primært fokus på at optimere forholdet mellem persulfat og jern. Vha. UHPLC-Q-TOF MS blev i alt 8 nedbrydningsprodukter af sulfamethoxazol identificeret, som i struktur minder meget om udgangsstoffet. Nogle af nedbrydningsprodukterne blev ikke nedbrudt yderligere, hvilket med tydelighed viser, at der ved delvis oxidation af både kendte og ukendte stoffer i meget kompleks forureningsfane som den i Grindsted, også er stor sandsynlighed for, at der kan dannes en lang række nedbrydningsprodukter, både kendte og ukendte. Ideelt set skal der dokumenteres en fuldstændig mineralisering af stofferne, men dette er i praksis vanskeligt.

Studier med spildevand indeholdende spor af mange farmaceutiske komponenter har vist, at meprobamat kan nedbrydes delvist med ozon, mens sulfamethoxazol fjernes fuldstændigt /Gerrity et al., 2012/. Et andet studie /Lee et al., 2013/ med spildevand spiket med 2 µg/l af forskellige mikroforureninger har vist nedbrydning af en række stoffer bl.a. meprobamat og andre farmaceutiske stoffer. De forventede effekter er modelleret baseret på reaktionshastigheder mellem stofferne og ozon samt hydroxylradikaler (som kan dannes via forskellige reaktioner involverende ozon). Disse andenordens reaktionskonstanter fra litteraturen er anvendt til at estimere nedbrydningen. For meprobamat ses f.eks. næsten ingen reaktion med ozon, men en meget høj hastighedskonstant for reaktion med hydroxylradikalet (9 størrelsesordener højere), mens det for antibiotika som sulfamethoxazol er 4 størrelsesordener i forskel (højest for hydroxylradikalet). For at opnå en effektiv nedbrydning af et bredt spektrum af komponenter vil det derfor i mange tilfælde være nødvendigt at optimere på dannelse af hydroxylradikaler, som er langt mere reaktive end ozon. Det samme gælder hydrogenperoxid og persulfat, som også kræver, at der dannes radikaler, før der kan opnås en effektiv bredspektret nedbrydning. Oxidation med permanganat er kun effektiv overfor relativt få forureningskomponenter, herunder de chlorerede opløsningsmidler. Anvendelse af en teknik involverende reaktive radikaler, som hydroxylradikaler, vil være den teknik, som potentielt kan nedbryde flest forskellige forureningskomponenter i forureningsfanen fra Grindstedværkets fabriksgrund inkl. eventuelt ukendte stoffer. Der er dog kun ganske få studier, der dokumenterer nedbrydning af de mange specielle stoffer, og det vil derfor være nødvendigt at dokumentere effekten og optimere dosis i forskellige oxidationsløsninger i laboratorieskala, inden det kan fastlægges, om metoden har den ønskede effekt på samtlige fokusstoffer.

Bromat kan dannes ved ozonering, når bromid oxideres. Samtidig vil grundvandets naturlige indhold af organisk stof, som inkluderer makromolekyler med aromatiske grupper og aminosyrer kunne danne aldehyder, ketoner og carboxylsyrer ved oxidation /Legube, 2003/, som kan reagere med bromat og danne forskellige uønskede bromerede produkter. Der blev dannet bromat i koncentrationerne 65, 9 og <2,5 µg/l ved hhv. høj, middel og lav ozon-dosering i forsøgene vist i

Tabel 6-2. Bromat er uønsket og skal reduceres så meget som muligt. Der findes ikke kriterier for bromat i overfladevand, men drikkevandskriteriet er 10 µg/l. I forsøgene blev det også vist, at det behandlede vand var mere toksisk overfor alger end det ubehandlede vand. Årsagen kendes ikke, men kan skyldes dannelse af ukendte forbindelser ved ozonering. Det samme blev observeret for de øvrige testede oxidationsmetoder i forsøget. I rapporten er beskrevet mulige mellemprodukter, som kan dannes inden fuld mineralisering. Dette inkluderer for vinylchlorid; formaldehyd, chloracetaldehyd, chloreddikesyre og for cis-DCE; chloracetaldehyd, chloreddikesyre og for benzen; phenol, myresyre, eddikesyre, propionsyre og carbonylforbindelser. Der er ikke gode bud på mulige mellemprodukter i oxidationen af Grindstedværkstofferne.

ISCO vil ændre redoxforholdene markant og arbejdet med ISCO i Kærgård Klitplantage har vist, at pH også kan ændres markant. De ændrede forhold til kraftigt oxiderende og i nogle tilfælde meget sure (specielt for persulfat) kan medføre risiko for mobilisering af naturligt tilstedeværende metaller fra magasinet /Bennedsen et al. 2012/.

6.6.4 Tid, økonomi og bæredygtighed

Idet der ikke sker kildeoprensning, men udelukkende en behandling af forureningsfanen, er der tale om en meget langvarig afværgeindsats, der i princippet skal vedligeholdes så længe, der stadig tilføres væsentlig forureningsflux til behandlingsområdet. Dette er gældende for alle de sammenlignede faneoprensningsteknikker.

Inden etablering af afværgeindsatsen skal der gennemføres en detailprojektering og et udbud, hvilket samlet vurderes at vare ½-1 år afhængig af, hvilken type udbud der vælges. Etableringen af afværgeindsatsen vil formentligt efter en detailprojektering og et udbud kunne udføres i løbet af et år afhængig af omfanget af det endelige indsatsområde. Dog skal der indregnes ca. 1½ år til opnåelse af de endelige myndighedstilladelser, da det forventes at projektet vil kræve en VVM. Inden der kan udføres detailprojektering, vil det være nødvendigt med både laboratorie- og pilotforsøg for at teste og optimere teknikkerne.

Som udgangspunkt vil in situ kemisk oxidation være en løsning i den dyreste ende af de gennemgåede løsninger i denne rapport. Der vil være et stort løbende kemikalieforbrug og/eller strømforbrug, kontinuerlig drift og vedligeholdelse af systemet samt sandsynligvis behov for at afspærre området, der arbejdes i permanent. De væsentligste udgifter er forbundet med etablering af det permanente anlæg inkl. injektions- og moniteringsboringer, indkøb af reaktanter og den løbende drift/vedligeholdelse/monitering.

Teknikkerne med langsomt frigivende oxidanter er stadig på et tidligt udviklingsstadie, men vil måske kunne være et reelt alternativt om en årrække. Specielt hvis der opnås gode resultater med en injicerbar langtidsholdbar oxidant.

Idet ISCO er en aktiv afværgemetode med kontinuerlig drift, vil det kræve et konstant energiinput og et stort forbrug af kemikalier. Tilstedeværelsen af kemikalier og tung trafik kræver store hensyn til arbejdsmiljø og offentlighedens ophold i området. Metoden vil i forhold til de passive metoder omtalt senere have at større CO_2-aftryk.

6.6.5 Opsummering

ISCO vurderes overordnet som den metode, der potentielt set kan nedbryde flest af fokusstofferne, men også som en meget omkostningstung metode i en barriereløsning. Hvis der kommer skrappe krav til nedbrydning af farmaceutiske stoffer, kan ISCO komme i spil, men hvis fokus er de chlorerede opløsningsmidler og evt. benzen, vil løsningen blive for dyr i forhold til

Confidential

alternativerne. Sparging med ozon vurderes at være den mest oplagte ISCO-løsning. Tabel 6-3 opsummerer fordele og ulemper ved brug af ISCO i en barriereløsning ved Grindsted Å.

Tabel 6-3: Opsummering af fordele og ulemper for ISCO.

Fordele	Ulemper
Kan nedbryde langt de fleste fokusstoffer effektivt	Formentligt den dyreste løsning af de undersøgte
Forholdsvist simpelt at justere dosis og sammensætning af oxidanter under drift baseret på moniteringsdata	Kræver sandsynligvis at behandlingsområdet afspærres permanent for offentligheden
Tilsætning af traditionelle oxidanter enten opløst i vand eller som gas (ozon) er velafprøvede teknologier (dog primært til kildeoprensning)	Der er tale om en aktiv afværgemetode med kontinuerligt behov for blanding og tilsætning af kemikalier til grundvandet samt et permanent anlæg med kemikalieoplæg placeret i området.
Kan måske kombineres med aerob biologisk nedbrydning nedstrøms	Der kan dannes uønskede nedbrydningsprodukter og der er i laboratorieforsøg observeret en højere toksicitet af behandlet vand end af ubehandlet vand
	Nyere teknologier baseret på langsomt frigivende oxidanter virker lovende, men er umodne og anvendeligheden ved Grindsted Å er usikker med de høje grundvandshastigheder
	Stor klimabelastning i forhold til de passive teknologier
	Svært at kombinere med metoder baseret på mikrobiel eller abiotisk reduktion af de chlorerede opløsningsmidler
	Store krav til arbejdsmiljø og håndtering af kemikalier
	Ændrer redoxforhold i grundvandet, som kan medføre tilklogning af boringer/magasin og frigivelse af metaller til grundvandet
	Med ozon og måske hydrogenperoxid kræves formentligt udlagt en membran over et stort område for at undgå afdampning af flygtig forurening til udeluften

6.7 Kemisk reduktion

6.7.1 Metodebeskrivelse

In situ kemisk reduktion er en metode, der baserer sig på at elektroner fra reducerede metaller overføres til forureningsstofferne. Herved sker en kemisk reduktion, der fører til en overvejende abiotisk nedbrydning af forureningen. Metoden er velafprøvet både i laboratorie og felten, og kan anvendes både til kilde- og faneoprensning.

Det reaktive medie udgøres typisk af nulvalent jern (ZVI). Afhængig af størrelsen på jernpartiklerne kan der være tale om jernspåner, micro-ZVI (mZVI) eller nano-ZVI (nZVI). Jo mindre partiklerne er, jo større er deres samlede overfladeareal og dermed reaktivitet.

Nulvalent jern stimulerer især den kemiske reduktive dechlorering af chlorerede opløsningsmidler (β-elimination), hvilket fører til fuldstændig nedbrydning uden ophobning af nedbrydningsprodukterne cis-DCE og vinylchlorid. Ligeledes har metoden vist sig effektiv til reduktion af nedbrydningsprodukterne cis-DCE og vinylchlorid /Wu et al. 2020/. Når nulvalent jern oxideres til Fe(II) i grundvandet, produceres der samtidig H_2 og OH^- (se nedenstående reaktionsligning). Den producerede H_2 fungerer som elektrondonor, og kan dermed også stimulere den biologiske nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler.

$$Fe^0_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Fe^{2+} + H_{2(g)} + 2OH^-$$

In situ kemisk reduktion af chlorerede opløsningsmidler med nulvalent jern kombineres ofte med stimulering af den biologiske nedbrydning ved samtidig tilsætning af en kulstofkilde (substrat), der fungerer som elektrondonor ved den anaerobe reduktive dechlorering. Der findes i litteraturen en række eksempler på substrater, der er tilsat sammen med ZVI, heriblandt natriumacetat /Wu et al. 2020/, ELS® Microemulsion /Leombruni et al. 2020/, LECS (long lasting emulsified collodial substrate) /Sheu et al. 2016/ og sojabønneemulsion /Liu et al. 2021/.

Af tilgængelige kommercielle produkter til in situ kemisk reduktion findes f.eks. EHC® og EHC® liquid /PeroxyChem.com/ samt Provect IR© /Provectus, 2018/. Begge produkter indeholder udover ZVI også substrater til stimulering af den biologiske nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler.

Metoder til in situ kemisk reduktion er under stadig udvikling, eksempelvis ved brug af bimetalliske jernbaserede nanopartikler, emulgeret nulvalent jern (emulsified zerovalent iron, EZVI) og ved brug af polymer coating /Galdames et al. 2020/. Derudover kan der anvendes sulfideret nano-ZVI, kaldet S-nZVI /Garcia et al. 2020/, eller der kan påføres et svagt magnetfelt /Wang et al. 2020/ for at øge reaktiviteten af den nulvalente jern. Det er væsentligt at bemærke, at nZVI-partikler med modificerede overflade-egenskaber kan give anledning til økotoksiske effekter i jord- og grundvandsmiljøer /Yoon et al., 2018/.

Lagdelte jern(II)- og jern(III)-hydroxider (grøn rust) er et eksempel på en anden type jern, der kan give en kemisk reduktion af forskellige typer af forureninger. De fleste studier har dog vist begrænset eller ingen effekt på chlorerede opløsningsmidler. Et nyere studie /Ai et al., 2019/ demonstrerer, at tilsætning af benkul (bone char) kan eliminere den kinetiske hindring for reaktionen med chlorerede opløsningsmidler, og give en hurtig reduktion af PCE, TCE og DCE.

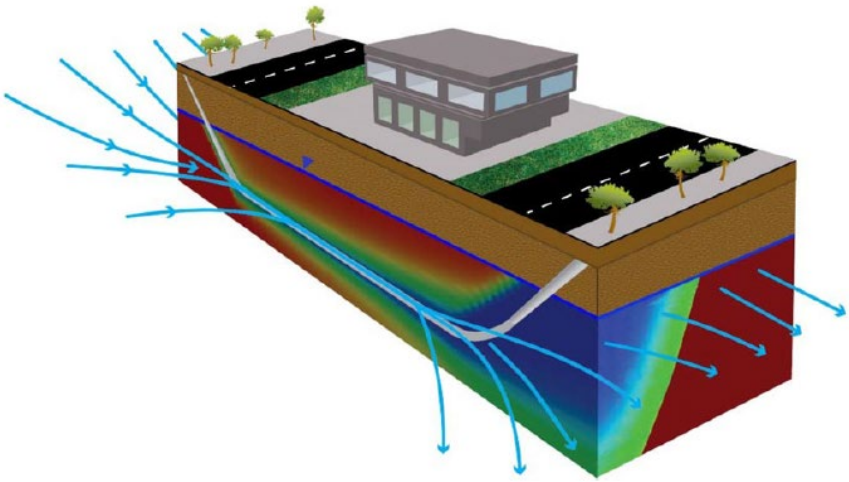
Nulvalent jern kan endvidere kombineres med injektion af aktivt kul /Czinnerova et al. 2020; RPI Remediation Products Inc., No year/ eller biochar /Semerad et al. 2021/.

Metodens effektivitet afhænger af hvor god en kontakt, der etableres mellem forureningen og de tilførte reaktanter. Geologiske inhomogeniteter i grundvandsmagasinet kan medvirke til, at der sker en dårligere fordeling af reaktanterne i grundvandszonen. Derudover skal forureningsstofferne have en tilstrækkelig lang opholdstid i det reaktive medie, hvilket afhænger af barrierens udstrækning vinkelret på grundvandets strømningsretning samt forureningens strømningshastighed i mediet.

6.7.2 Implementering og drift

Til brug i grundvandszonen vil jern typisk blandes i en opslæmning, der injiceres i en række vertikale injektionsboringer, der samlet danner en reaktiv barriere, som forureningsfanen strømmer igennem. Denne opslæmning kan samtidig tilsættes en kulstofkilde til stimulering af biotisk reduktiv dechlorering, således at begge processer stimuleres samtidig jf. afsnit 6.7.1. Injektionsboringerne placeres i en række vinkelret på grundvandets strømningsretning, som vist i Figur 6-2.

Det er også muligt at udføre barrieren som en *horisontal reactive media treatment well* (HRX well®) til passiv in situ-afværge af grundvand /Divine et al. 2018a; Divine et al. 2018b/. Som vist i Figur 6-5 installeres HRX well® parallelt med grundvandets strømningsretning. Den høje ledningsevne i det reaktive medie i den horisontale boring giver grundvandet en fokuseret strømning gennem det reaktive medie. Renset grundvand strømmer derefter ud fra boringens nedstrøms ende. Divine et al (2018b) vurderer, at en HRX well i de fleste grundvandsmagasiner vil kunne indfange grundvand fra en fanebredde på 8-13 meter, og at metoden er specielt velegnet til forureningsfaner under f.eks. bygninger. I forhold til forureningsfanens store udstrækning ved Grindsted Å vurderes denne metode dog ikke umiddelbart velegnet.



Figur 6-5. Konceptuel skitse af HRX Well. Forurenet grundvand indfanges passivt i den horisontale boring og strømmer gennem det reaktive medie, hvor det renses og strømmer tilbage til grundvandsmagasinet /Divine et al. 2018b/.

Selvom nano-ZVI er mere reaktivt end mikro-ZVI, er det typisk mikro-ZVI der anvendes til oprensning af forureningsfaner. Mikro-ZVI har den fordel, at det har en længere levetid, er mere kosteffektivt og desuden vurderes at være sikkert at anvende i felten /Wu et al., 2020/. Mikro-ZVI har også tidligere været afprøvet til faneoprensning i Danmark bl.a. til en reaktiv barriere ved en lokalitet på Fyn /Jørgensen et al., 2019/ samt er blevet testet i felten ved en lokalitet på Sjælland /Dreyer et al. 2019/.

Erfaringer fra disse afprøvninger af metoden viser bl.a., at der er opnået en injektionsradius i 1,5-5 m ved et injektionstryk på 1-8 bar /Jørgensen et al., 2019/ for lokaliteten på Fyn, mens injektionstests på lokaliteten på Sjælland gav en injektionsradius op til 1,75 m /Dreyer et al., 2019/. Dreyer et al. (2019) finder desuden, at spredning ikke er homogen, og at den injicerede jern finder præferentielle spredningsveje.

Reaktiviteten af den nulvalente jern vil aftage over tid i takt med at jern oxideres som følge af reaktion med forureningsstoffer, samt diverse oxidanter i grundvandsmagasinet. Dette fører til udfældning af jernoxider og jernhydroxider /Wang et al. 2020/. Det må derfor forventes, at der i flere omgange skal ske geninjektion af ZVI i behandlingsperioden. Derudover skal designet af barrierens bredde tage højde for, at permeabiliteten i barrieren nedsættes over tid som følge af udfældninger mv.

Metoden er overvejende passiv, og der er ikke behov for varige installationer under afværgeindsatsen udover moniteringsboringer. Der er tale om forholdsvis små (men løbende) forbrug af materialer, energi og reaktanter. Ligeledes vil der kun være begrænsede gener i form af emissioner og støj i forbindelse med etablering af moniteringsboringer og selve injektionen af ZVI, ligesom der ikke er særlige arbejdsmiljømæssige udfordringer ved metoden.

6.7.3 Effekt

In situ kemisk reduktion med nulvalent jern er effektiv overfor chlorerede opløsningsmidler, herunder også for nedbrydningsprodukterne cis-DCE og vinylchlorid /Wu et al. 2020; Leombruni et al. 2020; Sheu et al. 2016/. Det skal bemærkes, at der i disse studier samtidig med reduktion med nulvalent jern foretages stimulering af den biologiske nedbrydning.

Der er til gengæld ikke stor erfaring med anvendelse af metoden overfor de farmaceutiske stoffer. Der er ifølge Wang et al. (2020) mulighed for at visse sulfonamider (sulfamethazine og sulfadiazine) kan fjernes vha. en kombination af nulvalent jern og persulfat, men ikke ved nulvalent jern alene.

Der blev i 2006 foretaget en test af rensning af grundvand fra Kærgaard Klitplantage med nulvalent jern. Testen viste at ZVI var effektivt til at opnå komplet nedbrydning af TCE, men der blev ikke set væsentlig nedbrydning af de øvrige stoffer herunder sulfonamider og barbiturater /Cowi, 2006/.

In situ kemisk reduktion med nulvalent jern vurderes ikke at være effektiv overfor benzen eller øvrige BTEX'er, da pH typisk vil stige til >9 nedstrøms barrieren, og den høje pH vil inhibere de jernreducerende bakteriers nedbrydning af BTEX'er /Chen et al. 2011/.

Czinnerova et al. 2020 fandt at pH steg fra 7,3 op til 8,2 efter injektion af ZVI i kombination med aktivt kul, men at stigningen var midlertidig, og at pH var tilbage til udgangspunktet efter 85 dage. I studier, der kombinerer nulvalent jern og stimulering af reduktiv dechlorering ses, at den nulvalente jern er medvirkende til at holde pH mere neutral /Sheu et al. 2016; Liu et al, 2021/.

Af øvrige afledte effekter ved metoden er det i litteraturen observeret, at permeabiliteten over tid kan nedsættes som følge af bl.a. udfældninger af jernhydroxider. Der ses i litteraturen generelt god fjernelse af chlorerede opløsningsmidler, samt minimal akkumulation af nedbrydningsstoffer (cis-DCE og vinylchlorid) når nulvalent jern kombineres med stimulering af reduktiv dechlorering. Der findes dog også eksempler fra litteraturen, hvor der sker en vis akkumulation af nedbrydningsprodukter.

6.7.4 Tid, økonomi og bæredygtighed

Inden etablering af afværgeindsatsen skal der gennemføres en detailprojektering og et udbud, hvilket samlet vurderes at vare ½-1 år afhængig af, hvilken type udbud der vælges. Etableringen af afværgeindsatsen vil formentligt efter en detailprojektering og et udbud kunne udføres i løbet af et år, men dette afhænger af omfanget af det endelige indsatsområde og af nødvendige myndighedstilladelser. Dog skal der indregnes ca. 1½ år til opnåelse af de endelige myndighedstilladelser, da det forventes at projektet vil kræve en VVM. Inden der kan udføres detailprojektering, vil det være nødvendigt med både laboratorie- og pilotforsøg for at teste og optimere teknikkerne.

Som udgangspunkt vil in situ kemisk reduktion være en billigere løsning sammenlignet med meget energi- eller kemikalieforbrugende afværgeløsninger, herunder aktive afværgeløsninger såsom air sparging eller kemisk oxidation, der kræver kontinuert tilførsel af oxidanter. De væsentligste udgifter er forbundet med etablering af injektions- og moniteringsboringer, indkøb af reaktanter (nulvalent jern og eventuelle substrater), udgifter til injektioner, og den løbende monitering.

Idet metoden er passiv og ikke kræver konstant energiinput, eller store materialeforbrug, er det en metode med lavt CO_2-aftryk sammenlignet med aktive afværgemetoder, der f.eks. involverer kontinuert pumpning. Ligeledes er det en metode, der ikke giver anledning til særlige arbejdsmiljømæssige udfordringer, da der ikke skal håndteres toksiske kemikalier, store maskiner, eller tung trafik udover de velkendte forhold ved etablering af injektions- og moniteringsboringer. Da det er en passiv metode, der primært passer sig selv, vil der heller ikke være store gener for naboer og brugere af området. Tidsrammen for afværgeindsatsen er til gengæld lang, da der ikke sker en oprensning af kilden, men udelukkende en behandling af forureningsfanen. Der vil derfor skulle moniteres i en lang årrække, så længe der stadig er en væsentlig forureningsflux fra kilden, ligesom der vil skulle ske reinjektion af nulvalent jern og evt. substrater. Dette er gældende for alle de sammenlignede faneoprensningsteknikker.

Tilsætningen af nulvalent jern til grundvandet påvirker redoxforhold og pH i grundvandet nedstrøms barrieren. pH vil typisk stige til >9 nedstrøms barrieren /Chen et al. 2011/. Derudover vil der ske udfældninger af jernoxider og jernhydroxider som følge af processen.

Der kan desuden være etiske overvejelser forbundet med at injicere nanopartikler til grundvandet, eller partikler med ukendte indholdsstoffer såsom coatings og lignende.

6.7.5 Opsummering

In situ kemisk reduktion med nulvalent jern er effektiv overfor chlorerede opløsningsmidler inkl. vinylchlorid, men forventes til gengæld ikke at være effektiv overfor de farmaceutiske stoffer eller benzen. Metoden kombineres typisk med stimulering af den biologiske nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler via reduktiv dechlorering. Tabel 6-4 opsummerer fordele og ulemper ved brug af in situ kemisk reduktion i en barriereløsning ved Grindsted Å.

Tabel 6-4: Opsummering af fordele og ulemper ved ISCR.

Fordele	Ulemper
Effektiv overfor chlorerede opløsningsmidler	Ikke effektiv overfor farmaceutiske stoffer og benzen
Passiv teknik, kræver ikke vedvarende installationer på lokaliteten, eller kontinuert reaktant- eller energitilførsel	Der kan være udfordringer i forhold til dimensionering (mængder af jern, influensradius mv) jf. tidligere erfaringer i DK. En vis overdimensionering er nødvendig

Confidential

Mindre omkostningstung end aktive afværgeteknikker	Nulvalent jern skal geninjiceres med mellemrum, f.eks. hvert 5 år afhængig af produkt
Lav klimabelastning i forhold til aktive teknikker	Der kan være etiske overvejelser forbundet med at injicere patenterede produkter (nanopartikler, coatings mm) til grundvandet, idet de kan indeholde en mindre andel af indholdsstoffer, der pga. patentet ikke bliver oplyst
Kan kombineres med stimulering af den biologiske nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler	

6.8 Sorption

6.8.1 Metodebeskrivelse

Forureningsstoffernes evne til at adsorbere til aktivt kul kan udnyttes som afværgemetode ved at etablere en sorptionsbarriere i grundvandet. Reaktive vægge med aktivt kul vil typisk involvere injektion af en yderligere reaktant enten jern (F.eks. BOS 100 ® /RPI Remediation Products Inc., No year/) eller elektrondonor og bakterier til at stimulere nedbrydningen af forureningsstofferne.

PlumeStop™ /Regenesis.com/ er et eksempel på en metode, hvor en sorptionsbarriere i grundvandet kombineres med en stimulering af den biologiske nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler via reduktiv dechlorering. Elektrondonoren til stimulering af den biologiske nedbrydning vil skulle reinjiciseres med mellemrum, mens den aktive kul i princippet vil regenerere sig selv, så længe der sker nedbrydning /Regenesis.com/.

Trap & Treat ved brug af BOS 100 ® /RPI Remediation Products Inc., No year/ betegner en afværgemetode, hvor en særlig type aktivt kul, der er imprægneret med jern, injiceres til behandlingszonen. Der sker derved først en sorption af forureningsstofferne efterfulgt af en abiotisk nedbrydning. Fordelene ved produktet er, ifølge producenten, at reaktionen foregår meget hurtigt, og at grundvandskoncentrationer vil reduceres i løbet af få dage, når barrieren er korrekt installeret. Den høje reaktivitet skyldes et stort overfladeareal af jern i produktet, hvilket giver højere nedbrydningsrater, end hvad der kan opnås med nulvalent jern. Metoden er ikke afhængig af særlige geokemiske forhold i grundvandet.

Begge metoders effektivitet afhænger, ligesom in situ kemisk reduktion med nulvalent jern, af hvor god en kontakt, der etableres mellem forurening og de tilførte reaktanter. Geologiske inhomogeniteter i grundvandsmagasinet kan medvirke til, at der sker en dårligere fordeling af reaktanterne i grundvandszonen. Derudover skal forureningsstofferne have en tilstrækkelig lang opholdstid i det reaktive medie, hvilket afhænger af barrierens udstrækning vinkelret på grundvandets strømningsretning samt forureningens strømningshastighed i mediet.

6.8.2 Implementering og drift

I PlumeStop metoden injiceres aktivt kul til grundvandet i form af liquid activated carbon, hvilket består af en suspension af aktivt kul. Denne suspension kan enten injiceres ved direct push teknikker eller via eksisterende boringer. Der etableres et net af injektionsboringer, hvori der injiceres aktivt kul samt reaktanter til stimulering af den biologiske nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler. Den aktive kul regenererer sig selv over tid, og skal i princippet ikke geninjiceres. Derimod vil der skulle ske geninjektion af substrat til reduktiv dechlorering eksempelvis hvert 5. år.

Grundet indslag af tyndere lavpermeable lag i grundvandszonen, vurderes injektion med gravitation ikke at være en god løsning for forureningsfanen ved Grindsted Å. I stedet bør injektion ske under tryk via injektionsboringer med filtre i forskellige dybder eller ved direct push

injektion. Det er vurderet, at der ved Grindsted Å kan forventes en maksimal injektionsdybde i intervallet 12-20 m u.t. ved direct push injektion.

En barriere med aktivt kul vil også kunne etableres via horisontale HRX wells®, se beskrivelse i afsnit 6.7.2.

PlumeStop metoden med samtidig injektion af aktivt kul og reaktanter (elektrondonor og bakterier) til stimulering af reduktiv dechlorering, har været afprøvet af Rambøll i samarbejde med DTU i et endnu ikke publiceret stort pilotforsøg for Region Hovedstaden. Injektionen blev foretaget langs et tværsnit af fanen i dybden 12-20 m u.t. og har gennem omfattende monitering over 3 år bidraget med meget ny viden omkring metodens design, anvendelighed og specielt udfordringer forbundet med etablering af en barriere i et sandmagasin. Overordnet set er metodens effekt overfor chlorerede opløsningsmidler dokumenteret med både sorption og komplet dechlorering af TCE til ethen. Der er dog også observeret en række udfordringer og forbedringspotentialer til fremtidige barrieredesign, specielt udfordringer med at fordele reaktanterne i hele barrieren har vist behovet for helt generelt at overdimensionere for at sikre en god effekt.

6.8.3 Effekt

Reaktive barrierer med aktivt kul i kombination med enten jern (Trap & Treat) eller reaktanter til stimulering af anaerob reduktiv dechlorering (PlumeStop) er effektive overfor chlorerede opløsningsmidler. Dog vil vinylchlorid kun i ringe grad tilbageholdes ved sorption, hvorfor metoderne er mindre effektiv overfor dette stof.

Metoderne vurderes ligeledes ikke at være særligt effektive overfor de farmaceutiske stoffer, da disse ikke forventes at sorbere i særlig grad. Især ses sulfonamiderne at have meget lave Log(K_{ow})-værdier (-2,16-0,54), og dermed lav affinitet for sorption, mens barbituraterne har lidt højere log(K_{ow})-værdier (-0,02-2,10). Ethylcarbamat og meprobamat har ligeledes lave log(K_{ow})-værdier på henholdsvis -0,15 og 0,7 /Draborg, 2021/. Det er i litteraturen desuden fundet, at de farmaceutiske stoffer sorberer bedre til kommercielt granuleret aktivt kul (*granular active carbon*, GAC) end til biochar baseret på undersøgelser med spildevand /Yanala et al. 2020/.

Benzen vil kunne sorberes til den aktive kul.

Cowi har udført en test med kulfiltrering af oppumpet forurenet grundvand fra Grindsted /Cowi, 2020/. De fundne rensningsgrader ses i Tabel 6-5. Den samlede rensegrad er på 96% og de forureningsstoffer, der dominerer i det rensede vand, er især vinylchlorid og ethylcarbamat. Farmaceutiske stoffer er den gruppe, der samlet set fjernes dårligst ved rensningen. Den angivne rensegrad på 87,6% for de farmaceutiske stoffer viser dog, at der sker en vis fjernelse af stofferne ved adsorption på aktivt kul. En in situ soptionsbarriere i grundvandet må forventes at have en dårligere rensegrad end opnået i forsøget med oppumpet grundvand.

Tabel 6-5. Resultater af forsøg med kulfiltrering af råvand /Cowi 2020/.

Komponenter	Startkoncentration (µg/l)	Koncentration efter rensning (µg/l)	Rensegrad (%)	Dominerende stof efter rensning
Chlorerede opløsningsmidler	8848	257	97	Vinylchlorid
BTEX	533	3,12	99,4	Benzen
Totalkulbrinter	270	< 5	100	Ingen
Farmaceutiske stoffer	1673	209	87,5	Ethylcarbamat
Sum af organisk stof	11125	466	96	

Confidential

6.8.4 Tid, økonomi og bæredygtighed

Inden etablering af afværgeindsatsen skal der gennemføres en detailprojektering og et udbud, hvilket samlet vurderes at vare ½-1 år afhængig af, hvilken type udbud der vælges. Etableringen af afværgeindsatsen vil formentligt efter en detailprojektering og et udbud kunne udføres i løbet af et år afhængig af omfanget af det endelige indsatsområde og af nødvendige myndighedstilladelser. Dog skal der indregnes ca. 1½ år til opnåelse af de endelige myndighedstilladelser, da det forventes at projektet vil kræve en VVM. Inden der kan udføres detailprojektering, vil det være nødvendigt med både laboratorie- og pilotforsøg for at teste og optimere teknikkerne.

Som udgangspunkt vil sorption være en billigere løsning sammenlignet med aktive afværgeløsninger, der kræver kontinuert tilførsel af reaktanter. De væsentligste udgifter er forbundet med etablering af injektions- og moniteringsboringer, indkøb af reaktanter (aktivt kul og eventuelle substrater), udgifter til injektioner, og den løbende monitering.

Idet metoden er passiv og ikke kræver konstant energiinput eller store materialeforbrug, er det en metode med lavt CO_2-aftryk sammenlignet med aktive afværgemetoder, der f.eks. involverer kontinuert pumpning. Ligeledes er det en metode, der ikke giver anledning til særlige arbejdsmiljømæssige udfordringer, da der ikke skal håndteres toksiske kemikalier, store maskiner eller tung trafik udover de velkendte forhold ved etablering af injektions- og moniteringsboringer. Da det er en passiv metode, der primært passer sig selv, vil der heller ikke være store gener for naboer og brugere af området. Tidsrammen for afværgeindsatsen er til gengæld lang, da der ikke sker en oprensning af kilden, men udelukkende en behandling af forureningsfanen. Der vil derfor skulle moniteres i en lang årrække, så længe der stadig er en væsentlig forureningsflux fra kilden, ligesom der vil skulle ske reinjektion af substrat til stimulering af reduktiv dechlorering. Dette er gældende for alle de sammenlignede faneoprensningsteknikker.

Metoden vil påvirke forholdene i grundvandet, idet tilsætningen af substrat er med til at skabe reducerede forhold, som er nødvendige for at stimulere den biologiske nedbrydning. Grundvandets pH vil desuden påvirkes af processen, idet der produceres organiske syrer og frigives H^+-ioner under den anaerobe nedbrydning af substratet. Disse effekter for grundvandet vurderes dog at være begrænset til en mindre zone nedstrøms barrieren og der kan tages hensyn hertil ved detailprojekteringen for at undgå negative effekter på åen.

Der kan desuden være etiske overvejelser forbundet med at injicere PlumeStop og lignende patenterede produkter til grundvandet, idet de kan indeholde en mindre andel af indholdsstoffer der f.eks. grundet patentet ikke bliver oplyst.

6.8.5 Opsummering

Sorption som afværgemetode vil skulle kombineres med en proces, der nedbryder de sorberede stoffer enten via stimulering af reduktiv dechlorering eller abiotisk reduktion med jern. Tabel 6-6 opsummerer fordele og ulemper ved brug af sorption som afværgemetode i en barriereløsning ved Grindsted Å.

Confidential

Tabel 6-6: Opsummering af fordele og ulemper for sorption

Fordele	Ulemper
Effektiv overfor chlorerede opløsningsmidler og benzen	Mindre effektiv overfor vinylchlorid og farmaceutiske stoffer, da disse sorberer dårligt
Passiv teknik, kræver ikke vedvarende installationer på lokaliteten, eller kontinuert reaktant- eller energitilførsel	Der kan være udfordringer i forhold til dimensionering (mængder af aktivt kul, influensradius mv.) jf. tidligere erfaringer i DK. En vis overdimensionering er nødvendig
I princippet er det ikke nødvendigt at reinjicere aktivt kul, da det regenererer sig selv, så længe der sker nedbrydning.	Der kan være etiske overvejelser forbundet med at injicere patenterede produkter til grundvandet, idet de kan indeholde en mindre andel af indholdsstoffer, der pga. patentet ikke bliver oplyst
Mindre omkostningstung end aktive afværgeteknikker	
Lav klimabelastning i forhold til aktive teknikker	
Kan effektivt kombineres med stimulering af den biologiske nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler og/eller med abiotisk nedbrydning vha. jern.	

6.9 Biologisk nedbrydning

6.9.1 Metodebeskrivelse

Biologisk nedbrydning af forureningsstoffer i grundvandet sker ved mikrobiel aktivitet. Det kan i nogle tilfælde forløbe spontant ved naturlige forhold mht. temperatur og redox, og med de mikroorganismer, der i forvejen er til stede. I så fald er det hensigtsmæssigt at overvåge processerne ved jævnlig udtagning af vandprøver, også kaldet moniteret naturlig nedbrydning.

I andre tilfælde kræver nedbrydningsprocesserne stimulering i form af f.eks. justering af redoxforhold eller tilsætning af næringsstoffer. Det kan også være nødvendigt at tilføre kulturer med specialiserede mikroorganismer, der har potentiale til at nedbryde en given forurening /Zeppilli et al., 2019/. Biologisk nedbrydning kan derfor godt kræve nogle "indgreb" for at komme rigtigt i gang.

Formålet med stimuleret biologisk nedbrydning er nedbrydning til ikke-skadelige produkter, og i sidste ende komplet mineralisering (til f.eks. vand og kuldioxid). Nedbrydningen kan ske ved forskellige mekanismer, f.eks. metabolisering af forureningsstoffet selv, respiration af (dele af) forureningsstoffet, eller co-metabolisme, hvor mikroorganismen "ved en fejl" tager forureningsstoffet i stedet for sit egentlige substrat, uden at få gavn af det.

Justering af redoxforhold fra aerobe til reducerede forhold kan gøres ved tilsætning af let nedbrydelige organiske stoffer, f.eks. simple forbindelser som laktat eller mere komplekst sammensatte blandinger /Leombruni et al., 2020; Sheu et al., 2016; Luo et al., 2019; Luo et al., 2021; Liu et al., 2021; Bertolini et al., 2021/, der fungerer som en elektrondonor. Nedbrydning af disse vil forbruge ilt og derefter andre let-reducerede elektronacceptorer (NO_3^-, Mn(IV) og Fe(III)), og dermed skabe tilpas reducerede forhold til at nedbrydningen af forureningsstoffer bliver favorabel. Skal forholdene derimod være iltholdige, hvilket er favorabelt for oxidation og mineralisering af cis-DCE og vinylchlorid, kan det opnås ved f.eks. tilsætning af iltfrigivende stoffer eller beluftning.

Confidential

Bakteriekultur, elektrondonorer, elektronacceptorer eller andre produkter injiceres som en permeabel reaktiv barriere som beskrevet tidligere.

6.9.2 Implementering og drift

Tilsætning af bakteriekultur og reaktanter til grundvandsmagasinet kan gøres ved injektion med f.eks. geoprobe-udstyr eller i blivende boringer med packere som intervalafgrænsning. Ved denne metode er der således ikke blivende overjordiske installationer eller anlæg ud over boringsafslutninger i terræn.

Ved installation med geoprobe-udstyr er der behov for plads til udstyr svarende til en almindelig minirig, en pumpe (grundareal svarende til en palle) og en palletank. Desuden skal der være en plads til oplag af tanke/tønder med injektionsmedier og opblanding af disse.

Skal forholdene i grundvandet ændres og holdes aerobe kan dette opnås ved f.eks. beluftning, som kræves et aktivt anlæg med faste installationer, som beskrives i afsnit 6.10 om Air sparging. Se også afsnit 6.6 om kemisk oxidation, hvor der nedstrøms behandling med f.eks. ozon eller hydrogenperoxid vil dannes iltrige forhold. Det er også muligt at injicere produkter, som frigiver ilt langsomt over tid, f.eks. ORC® fra Regenesis, som kan frigive ilt i op til 1 år, for at opnå en passiv løsning.

Skal forholdene være reducerende tilsættes en elektrondonor, i form af en f.eks. en emulgeret vegetabilsk olie, et produkt som frigiver hydrogen eller andet. En tilsat elektrondonor vil have en begrænset levetid, og vil skulle boostes, når den er opbrugt for at bevare favorable redoxforhold. Intervallet afhænger meget af det valgte substrat, men kunne være hvert 3. eller 6. år. Bakteriekultur skal derimod kun tilsættes én gang, og når den først har etableret sig, vil den i princippet have ubegrænset levetid så længe de rette forhold opretholdes.

Det bør løbende moniteres, om redoxforhold er passende, og om nedbrydningen forløber som planlagt. Det kan gøres ved at placere boringer nedstrøms barrieren og udtage vandprøver med jævne mellemrum, f.eks. et par gange om året (oftere ved opstart).

Der er ikke særlige arbejdsmiljømæssige hensyn ved metoden.

6.9.3 Effekt

Chlorerede opløsningsmidler

Biologisk nedbrydning er som nævnt ganske velafprøvet for chlorerede opløsningsmidler. Sekventiel nedbrydning fra PCE til vinylchlorid og videre til ethen kan forløbe, såfremt de rette redoxforhold og nedbrydere er til stede. Reduktiv dechlorering er en metode, der ofte anvendes. Forholdene skal være jern- til sulfatreducerende. Metoden er effektiv over for PCE og TCE, dog ses ofte problemer med tilstrækkelig nedbrydning af cis-DCE og vinylchlorid. For cis-DCE og vinylchlorid er aerob nedbrydning også mulig.

Mange nyere studier har beskæftiget sig med kombination af biologisk nedbrydning og forskellige andre teknologier /Rossi et al., 2021/, f.eks. ZVI eller andre former for jern /Wu et al., 2020; Semerád et al., 2021; Sheu et al., 2016; Liu et al., 2021; Provectus Environmental Products, ca. 2017/, sorberende medier /Leombruni et al., 2020; Semerád et al., 2021/, kemisk oxidation /Peng et al., 2016; Moradi og Eslami, 2020/ og elektrokemiske metoder /Zeppilli et al., 2019/. Resultaterne peger på, at kombinationer af teknologier, særligt sekventielle kombinationer der involverer både reduktion og oxidation, kan være særligt effektive til at undgå ophobning af vinylchlorid /Rossi et al., 2021/.

Confidential

Som med andre barriereløsninger kan det dog være en generel udfordring med metoden, at der skal være tilstrækkelig opholdstid i behandlingszonen til, at nedbrydningen kan forløbe. Ved ufuldstændig nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler kan nedbrydningen f.eks. stoppe ved vinylchlorid /Bertolini et al., 2021/, og dermed er der en forværret påvirkning af åen. Én løsning kan være, at biologisk nedbrydning kombineres med en aktiv kul-barriere, der forlænger stoffernes opholdstid vha. sorption.

En anden udfordring kan være, at der sker en forsuring af grundvandet ved nedbrydning af elektrondonoren. Udover det utilsigtede fald i grundvandets pH-værdi i sig selv, kan det også påvirke graden af nedbrydning negativt. Ved kombination med abiotisk reduktion vha. nulvalent jern (ZVI) er det muligt at opnå et mere neutralt pH, idet den nulvalente jern giver anledning til en stigning i pH /Sheu et al. 2016; Liu et al, 2021/. Der er desuden i litteraturen eksempler på specifikke elektrondonerer, f.eks. gamma polyglytamic acid (γ-PGA) eller modificeret γ-PGA (m PGA) /Luo et al, 2019; Luo et al. 2021/, der både er langsomt frigivende elektrondonorer, samt medvirker til pH-kontrol idet der frigives aminogrupper ved nedbrydningen. Grundet den lille størrelse ses desuden en ensartet distribution af γ-PGA ved injektion. Der findes også langtidsholdbare pH-buffere baseret på karbonat, der f.eks. i Kærgård Klitplantage har vist sig effektiv i mere end 2 år.

Farmaceutiske stoffer

Biologisk nedbrydning af farmaceutiske stoffer er markant mindre belyst end for chlorerede opløsningsmidler, og kompliceres også af den brede vifte af stofgrupper og forskellige strukturer inden for hver gruppe. Generelt kan det siges, at stoffer, der forekommer ofte i (behandlet) spildevand, er mest velundersøgte. Mange nyere studier inkluderer et eller flere af tre stoffer: Meprobamat, sulfamethoxazol (et sulfonamid) og primidon (et barbiturat). Førstnævnte er blandt fokusstofferne ved Grindsted Å, mens de to sidstnævnte ikke er.

Draborg har udført en grundig litteratursøgning indenfor biologisk nedbrydning af udvalgte farmaceutiske stoffer fra det tidligere Grindstedværket i forbindelse med hendes kandidatspeciale /Draborg, 2021/. Der henvises i det følgende til dette arbejde, samt til andre videnskabelige artikler, der er fundet i nærværende litteratursøgning.

Der er ikke set eksempler på påvirkning af pH eller redoxforhold ved nedbrydning af farmaceutiske stoffer i nærværende litteraturstudie. Det kan dog skyldes, at mange studier beskæftiger sig med koncentrationer på få µg/l eller derunder. Der er foreslået og identificeret adskillige metabolitter fra biologisk nedbrydning af barbiturater og sulfonamider, se /Draborg, 2021/, men nedbrydningskæderne er ikke fuldt kortlagte. I lighed med moderstofferne er der ikke gode økotoksikologiske data på metabolitterne, og det er derfor svært at sige, hvorvidt en eventuel ophobning af metabolitterne fører til en stigning eller reduktion af risikoen for Grindsted Å.

Barbiturater

Litteraturen om biologisk nedbrydning af barbiturater giver ikke noget entydigt billede af potentialet for nedbrydning. Biologisk nedbrydning er mest velundersøgt i nyere litteratur for barbituratet primidon, ofte i forbindelse med spildevand /Dong et al., 2015; Yanala og Pagilla, 2020; Gerrity at el., 2012; Rosario-Ortiz et al., 2012; Aminot et al., 2018; Vatankhah et al., 2019/. Det faktum, at stoffet forekommer i mange nyere studier af spildevand, kan enten indikere, at det er særligt persistent i forhold til andre barbiturater, eller at det er det eneste barbiturat, der stadig er i anvendelse nogle steder i verden bl.a. i Danmark, og derfor ender i miljøet. /Greshowiak et al., 2017/ angiver i deres opsummerende artikel, at 8 ud af 11 nedbrydningsrater for primidon fra laboratorieforsøg eller feltundersøgelser er bestemt til

10^{-2}–10^{-4} d, dvs. langsom til praktisk talt ingen nedbrydning. Primidon er desuden klassificeret som persistent i et studie af nedbrydning af 53 farmaceutiske stoffer i spildevand under aerobe forhold /Aminot et al., 2018/.

Mikrobiel nedbrydning af barbiturater er blevet koblet til bakterien *Bacillus megaterium* af /Kim og Fulco, 1983/. Et monooxygenase-enzym isoleret fra denne bakterie kan nedbryde 13 ud af studiets undersøgte 19 barbiturater. Generelt ses en korrelation mellem fedtopløselighed og enzymaktivitet i forsøget, hvilket kan oversættes til hurtig reaktionsrate. Af fokusstofferne ved Grindsted Å har pentobarbital og amobarbital log(Kow) > 2, mens værdien er >1 for 5-allyl-5-isobutylbarbitursyre, allobarbital, aethallymal, allyl-n-butylbarbiturat, butabarbital, butobarbital, butylbarbiturat, hexobarbital, metharbital, monoethylbarbitursyre og secobarbital. Disse stoffer ville have en moderat til høj reaktionsrate. De resterende fire stoffer, 5-butylbarbiturat, barbital, isobutylbarbitursyre og isopropylbarbitursyre, har log(Kow) < 1 og ville sandsynligvis nedbrydes langsommere af enzymet.

/Bagsby et al., 2018/ har fundet nedbrydning af pentobarbital i forskellige jordtyper, der tilskrives biologisk nedbrydning ved bakterien *Rhodococcus erythropolis*. Det menes at foregå vha. enzymet barbiturase, der nedbryder barbitursyre til ureidomalonsyre (engelsk: Ureidomalonic acid). Forsøget forløb over 119 dage (17 uger) og under aerobe forhold. Der er endvidere isoleret fire bakterieslægter fra hestestaldgødning i Tennessee, der kan nedbryde pentobarbital: *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, og to andre slægter, der ikke kunne identificeres /Berryman et al., 2011/. De fire bakterieslægter har optimal vækst i temperaturintervallet 45-49° C, hvilket antyder, at aktiviteten ville være lavere ved typiske grundvandstemperaturer. I et forsøg med vand fra en flod, hvor der ses baggrundsindhold af barbiturater, er der ikke observeret nedbrydning af seks barbiturater (**butalbital**, **secobarbital**, **pentobarbital**, **hexobarbital**, aprobarbital og phenobarbital. Fed = indgår i regionens analyseprogram) over 21 dage under aerobe forhold /Peschka et al., 2006/. Det er dog muligt, at forsøgsperioden har været for kort til at se nedbrydning. Det er desuden erfaringen, at nedbrydning af farmaceutiske stoffer helt generelt forløber hurtigere i forsøg med sediment eller suspenderede partikler /Greskowiak et al., 2017; Aminot et al., 2018/. Til sammenligning bruger /Peschka et al., 2006/ "bare" glasperler som medium for eventuelle bakterier, der kunne være til stede i vandfasen.

Sulfonamider

Ligesom for barbiturater er der udbredt fokus på sulfonamidforekomster i spildevand i nyere litteratur. Særligt stoffet s*ulfamethoxazol*, der ikke et Grindstedværkstof, er undersøgt i mange studier /Bradley et al., 2016; Lesser et al., 2018; Greskowiak et al., 2017/. Samtidig har der dog også været mange studier af potentielle nedbrydere af en bredere vifte af sulfonamider. Sulfonamider kan siges at være den mest velundersøgte gruppe af de farmaceutiske stoffer mht. biologisk nedbrydning.

Der er identificeret adskillige bakterier, der kan nedbryde minimum ét af de fem fokusstoffer sulfadiazin, sulfadimidin, sulfamethizol, sulfanilamid og sulfanilsyre, se udførlig liste i /Draborg, 2021/. I flere tilfælde er der også identificeret metabolitter fra nedbydningen. Fundene omfatter bakterier i slægterne *Microbacterium*, *Paracoccus*, *Methylobacterium*, *Kribella*, *Terrabacter*, *Arthrobacter*, *Peanarthrobacter*, *Rhodococcus*, *Bacillus*, *Chryseobacterium*, *Burkholderia* og *Pseudomonas*.

Der er endvidere isoleret en jordbakterie fra slægten *Flavobacterium*, der kan nedbryde sulfanilamid /Walker, 1978/. Den oprensede kultur kan nedbryde 0,3 g/l sulfanilamid på 4 dage ved 20-25 °C (detektionsgrænse ikke angivet), ifølge /Walker, 1978/ ved at bruge stoffet som

energi- og kulstofkilde. Processen forbruger ilt (ca. 1,5 mol O_2 pr. mol sulfanilamid). Den samme kultur kan også nedbryde herbicidet asulam, der strukturelt minder meget om sulfanilamid. Det tyder på, at bakterien muligvis også er i stand til at nedbryde andre sulfonamider.

På baggrund af nærværende litteratursøgning tyder det på, at det kun er /Bennett et al., 2017/, der har udført et feltstudie på en sulfonamidforurening i grundvand med koncentrationer i nærheden af samme niveau, som ses ved Grindsted Å. På den undersøgte lokalitet i Storbritannien er der påvist sulfanilamid-koncentrationer op til 650 mg/l i forureningsfanen. Over en strækning på ca. 300 m, hvor sulfanilamidfanen blandes med en toluenfane, reduceres koncentrationen til <10 mg/l under anaerobe forhold. Det vurderes, at 56% af reduktionen kan tilskrives bionedbrydning, og at mikroorganismerne bl.a. bruger sulfanilamid som kilde til kulstof (C). Hertil kommer, at sulfanilamid også kan bruges som kilde til nitrogen og svovl (N og S) i fraværet af lettere tilgængelige former, såsom NO_3^- og SO_4^{2-}. Der er desværre ikke set på, hvilke typer mikroorganismer, der udfører nedbrydningen.

I marint sediment falder nedbrydningshastigheden for sulfadiazin hurtigt over dybden. Halveringstiden for sulfadiazin er bestemt til 50 dage ved 0-1 cm dybde og 100 dage ved 5-7 cm dybde /Hektoen et al., 1995/. Her tyder det på, at aerobe forhold er vigtige for nedbrydningen af sulfonamider. Biologisk nedbrydning under aerobe forhold er også set i forsøg med tre sulfonamider (sulfamethoxazol, sulfamethazin og sulfadimethoxin) i prøver af søvand, der ikke havde baggrundsindhold af sulfonamider (detektionsgrænse ikke angivet, og ifølge en internetsøgning har der været tilført spildevand til begge søer) /Zhang et al., 2013/. Halveringstiden er 10,5-12,9 dage under ikke-sterile forhold og 31,9-49,8 dage ved sterile forhold, hvilket bekræfter, at biologisk nedbrydning spiller en central rolle. I forsøg med samme stoffer og sediment fra én sø er der endnu større forskel imellem halveringstider for sterile og ikke-sterile forhold for stoffet sulfamethoxazol, men ikke for de to andre stoffer. Med sediment fra den anden sø er halveringstiderne helt generelt kortere under ikke-sterile forhold. Mht. redoxforhold i sediment er nedbrydningen overvejende hurtigere ved aerobe forhold end ved anaerobe forhold, men det er ikke entydigt.

Selvom nogle forsøgsresultater er modstridende mht. mikrobiel nedbrydning af de forskellige sulfonamider, tyder resultaterne overvejende på, at potentialet er betragteligt. Det bør dog undersøges nærmere, hvordan potentialet for fokusstofferne ved Grindsted Å er under de forhold, der ville gøre sig gældende ved en afværgeindsats. I litteraturen er der som nævnt eksempler på nedbrydning under både aerobe /Walker, 1978; Hektoen et al., 1995; Zhang et al., 2013; m.fl./ og anaerobe forhold /Bennett et al., 2017; Zhang et al., 2013; m.fl./.

Der findes endnu ikke kommercielle bakteriekulturer tilgængelige til nedbrydning af sulfonamider, men man kunne begynde med at evaluere potentialet for de bakteriegrupper, der allerede er identificeret. Desuden er der foreslået tre gener, som synes at være vigtige for mikrobers evne til at nedbryde sulfonamider: To gener, der koder for favinmonoxygenase-enzymer (SadA og SadB), samt et gen, der koder for et favinmononucleotid-reduktase-enzym. Se /Draborg, 2021/. Måske kunne denne viden bruges i screening for egnede nedbrydere. Forsøg med sediment har desuden vist, at inhibering af mikroorganismer ved høje sulfonamidkoncentrationer kan forekomme /Zhang et al., 2016/. Dette skal også tages i betragtning ved en evt. afværgeindsats.

Meprobamat

Meprobamat forekommer også hyppigt i behandlet spildevand og spildevandsslam /Lesser et al., 2018; Aminot et al., 2018; Bradley et al., 2016; Dong et al., 2015; Halling-Sørensen et al., 1998; Greskowiak et al., 2017; m.fl./.

Meprobamat er klassificeret som persistent i et studie af aerob nedbrydning af 53 farmaceutiske stoffer i overfladevand påvirket af spildevand /Aminot et al., 2018/. Ligeledes ses der ikke nedbrydning under hverken oxiske eller anoxiske forhold i forsøg med grundvand over en periode på 250 dage /Burke et al., 2014/. Nedbrydning er dog set i adskillige andre forsøg og feltstudier. /Bradley et al., 2016/ når frem til en halveringstid på 11 dage i overfladenært grundvand 2 meter fra en å, der har været påvirket af spildevand (k = 0,0652 /d, redoxforhold ikke angivet men formodes aerobe). Andre studier finder nedbrydningsrater i intervallet 0,0001-0,03 /d fra batch- og kolonneforsøg /Greskowiak et al., 2017/.

I et batchforsøg med to sandede jorde ses der nedbrydning med halveringstider på 33 og 55 dage ved hhv. aerobe og anaerobe forhold, dog kun med den ene jordprøve /Lin et al., 2011/. Der ses heller ikke nedbrydning under sterile forhold. Det tyder på, at mikrobiel nedbrydning i nogle tilfælde spiller en væsentlig rolle for fjernelse af meprobamat.

Overordnet kan det konkluderes, at mikrobiel aktivitet synes at have potentiale til nedbrydning af meprobamat, men mekanismerne er langt fra tydelige på nuværende tidspunkt, ligesom der ikke er identificeret arter af nedbrydere eller nedbrydningsprodukter. De store forskelle i forsøgsresultater kunne hænge sammen med, at nedbrydningen knytter sig til nogle specifikke arter, der ikke er alment forekommende i jord, grundvand og overfladevand.

Ethylcarbamat
Nedbrydning i grundvand er så vidt vides ikke undersøgt, da fokus i litteraturen har været på forekomst af ethylcarbamat i fødevarer, hvor stoffet kan dannes naturligt, særligt når fermentering indgår i forarbejdningen (f.eks. alkohol og brød). I perioden ca. 1990-2010 blev der arbejdet med reduktion af indhold af ethylcarbamat i fødevarer, især i stenfrugtspiritus, hvor middelindholdet tidligere var 1.400 µg/l (1986-2004). Løsningerne går dog på forebyggende foranstaltninger, der forhindrer dannelse af ethylcarbamat, frem for fjernelse af stoffet /WHO, 2010/.

6.9.4 Tid, økonomi og bæredygtighed
Inden etablering af afværgeindsatsen skal der gennemføres en detailprojektering og et udbud, hvilket samlet vurderes at vare ½-1 år afhængig af, hvilken type udbud der vælges. Etableringen af afværgeindsatsen vil formentligt efter en detailprojektering og et udbud kunne udføres i løbet af et år afhængig af omfanget af det endelige indsatsområde og af nødvendige myndighedstilladelser. Dog skal der indregnes ca. 1½ år til opnåelse af de endelige myndighedstilladelser, da det forventes at projektet vil kræve en VVM. Inden der kan udføres detailprojektering, vil det være nødvendigt med både laboratorie og pilotforsøg for at teste og optimere teknikkerne.

Som udgangspunkt vil biologisk nedbrydning under reducerede forhold være en billigere løsning sammenlignet med de øvrige løsninger beskrevet. De væsentligste udgifter er forbundet med etablering af injektions- og moniteringsboringer, indkøb af reaktanter (substrater, kulturer, evt. aktivt kul og/eller andre supplerende produkter), udgifter til injektioner og den løbende monitering. Idet metoden er passiv og ikke kræver konstant energiinput, eller store materialeforbrug, er det en metode med lavt CO_2-aftryk sammenlignet med aktive afværgemetoder, der f.eks. involverer kontinuert pumpning. Ligeledes er det en metode, der ikke giver anledning til særlige arbejdsmiljømæssige udfordringer, da der ikke skal håndteres toksiske kemikalier, store maskiner, eller tung trafik udover de velkendte forhold ved etablering af injektions- og moniteringsboringer. Da det er en passiv metode, der primært passer sig selv, vil der heller ikke være store gener for naboer og brugere af området. Tidsrammen for afværgeindsatsen er til gengæld lang, da der ikke sker en oprensning af kilden, men udelukkende

en behandling af forureningsfanen. Der vil derfor skulle moniteres i en lang årrække, så længe der stadig tilføres en væsentlig forureningsflux til behandlingsområdet, ligesom der vil skulle ske reinjektion af substrat til stimulering af reduktiv dechlorering. Dette er gældende for alle de sammenlignede faneoprensningsteknikker.

Der er de senere år udviklet mere bæredygtige alternativer til substrater /Rossi et al., 2021/, der er baseret på fermentering af forskellige typer organisk affald. Såfremt der skal anvendes et substrat, kunne man vælge en sådan type. Man kan desuden forlænge perioden mellem reinjektion af substrat, og dermed sænke energiforbruget, ved at vælge et langsomt frigivende substrat.

Skal der derimod etableres aerobe forhold, kan det gøres ved to fremgangsmåder: 1) ved injektion af iltfrigivende stoffer, hvilket teknisk vil minde om beskrivelsen for reducerede forhold, eller 2) ved beluftning, hvilket vil kræve en mere omfattende installation. Se afsnit 6.10 om Air sparging og beluftning.

6.9.5 Opsummering

Biologisk nedbrydning er omkostningseffektivt og velafprøvet overfor chlorerede opløsningsmidler. Både cis-DCE, vinylchlorid og benzen kan nedbrydes under såvel aerobe som anaerobe forhold. Etablering af aerobe forhold vil være mere omkostningstungt end reducerede forhold. Der er indikationer på, at sulfonamider og barbiturater kan nedbrydes biologisk, og i nogle tilfælde også meprobamat. Det er dog ikke entydigt, hvilke redoxforhold der er bedst egnede, og der er ikke kommercielle bakteriekulturer tilgængelige, som for de chlorerede opløsningsmidler. Tabel 6-7 og Tabel 6-8 opsummerer fordele og ulemper ved brug af hhv. anaerob og aerob biologisk nedbrydning som afværgemetode i en barriereløsning ved Grindsted Å.

Tabel 6-7: Opsummering af fordele og ulemper for anaerob biologisk nedbrydning (reducerede forhold)

Fordele	Ulemper
Moden, velafprøvet og effektiv teknologi overfor chlorerede opløsningsmidler	For de farmaceutiske stoffer mangler der viden om effektivitet, optimale forhold, nedbrydere og nedbrydningsprodukter. Der er meget få erfaringer med nedbrydning under anaerobe forhold og sandsynligvis vil mange fokusstoffer generelt ikke kunne nedbrydes.
Kan effektivt kombineres med sorption og/eller med abiotisk nedbrydning vha. jern.	Benzen kan være svært nedbrydelig under anaerobe forhold, men der findes nyudviklede bakteriekulturer, som kan løse problemet
Passiv teknik, kræver ikke vedvarende installationer på lokaliteten, eller kontinuert reaktant- eller energitilførsel	Der kan være etiske overvejelser forbundet med at injicere kemikalier og patenterede produkter til grundvandet, idet de kan indeholde en mindre andel af indholdsstoffer, der ikke bliver oplyst
Ændrer ikke væsentligt på grundvandets redoxforhold og risiko for tilklogning og utilsigtede afledte effekter er derfor mindre end metoder baseret på iltede forhold	
Mindre omkostningstung end aktive afværgeteknikker	
Lav klimabelastning i forhold til aktive teknikker	

Tabel 6-8: Opsummering af fordele og ulemper for aerob biologisk nedbrydning (oxiderende forhold)

Fordele	Ulemper
Effektiv teknologi overfor cis-DCE, vinylchlorid og benzen	For de farmaceutiske stoffer mangler der viden om effektivitet, optimale forhold, nedbrydere og nedbrydningsprodukter. Der er få erfaringer med nedbrydning under aerobe forhold og sandsynligvis vil mange fokusstoffer generelt ikke kunne nedbrydes.
Kan kombineres med air sparging eller muligvis nedstrøms ISCO	Iltning af grundvandet vil medføre andre effekter på magasinet, såsom tilklogning af boringer/magasin og risiko for frigivelse af metaller til grundvandet
Kan udføres som en passiv eller semi-passiv teknik	Såfremt der kræves/vælges et aktivt anlæg til beluftning eller anden form for kontinuerlig dosering vil det medføre en større klimabelastning og omkostning
Mindre omkostningstung end aktive afværgeteknikker	Der kan være etiske overvejelser forbundet med at injicere kemikalier og patenterede produkter til grundvandet, idet de kan indeholde en mindre andel af indholdsstoffer, der ikke bliver oplyst
Lav klimabelastning i forhold til aktive teknikker	

6.10 Air sparging

6.10.1 Metodebeskrivelse

Ved air sparging injiceres luft i grundvandszonen for at strippe de flygtige forureningskomponenter fra vandfasen til luftfasen. I den umættede zone etableres et anlæg med vakuumekstraktion til at indfange de strippede forureningskomponenter og lede luften til behandling i f.eks. et filter med aktivt kul. Air sparging uden vakuumekstraktion, hvor stripning forsøges minimeret, benævnes ofte biosparging og har primært til formål at stimulere den naturlige nedbrydning ved at opretholde en iltkoncentration i grundvandet, som sikrer aerob nedbrydning. Air sparging er en yderst velkendt teknik, som har været anvendt i flere årtier til afværge, og der foreligger derfor mange studier af faktorer og mekanismer baseret på f.eks. flow-visualisering, fysiske modeller for masseoverførsel, teoretisk analyse af masseoverførsel og luftdistribution, pilottests, design, monitering og driftsdata fra fuldskalaanlæg. Der er således tale om en moden og velafprøvet teknik.

6.10.2 Implementering og drift

Implementering af metoden vil på mange områder være som beskrevet for ozon sparging i afsnit 6.6 og derfor også besidde mange af de samme begrænsninger. Der vil skulle etableres et centralt anlæg med kompressor samt styring og overvågning af hele processen. Herfra etableres underjordisk rørføring til alle injektionspunkter. Principperne for indblæsning af luft vil overordnet set være de samme som tidligere beskrevet for ilt/ozon.

Det vil være forholdsvis simpelt at etablere metoden i det øvre grundvand over de lavpermeable lag. Det anbefales ikke at anvende airsparging i formationer under gennemgående lavpermeable lag, hvorunder luften kan ophobes og ikke transporteres til terræn i nærheden af injektionspunktet. Endelig fastlæggelse af indsatsområde er derfor nødvendigt inden anvendeligheden af air sparging kan bestemmes.

En stor udfordring for metoden er (som også beskrevet for ozon sparging), at den umættede zone er yderst begrænset i området; den er endda ikke til stede i dele af året. Det vil derfor være svært at etablere et effektivt vakuumekstraktionssystem over behandlingsområdet. For at sikre,

Confidential

at væsentlig forurening kan opsamles og ledes til behandling, vurderes det nødvendigt at udlægge en membran over hele området. Dette vil således have store konsekvenser for naturområdet. Herudover er sorptionskapaciteten for vinylchlorid og til dels cis-DCE lav, hvorfor forbruget af aktivt kul kan blive forholdsvist stort.

Driften kan være kontinuerlig i alle punkter eller drives pulserende. Den optimale drift fastlægges bedst på baggrund af pilottest.

Da der er tale om et aktivt system, vil der være løbende drift, tilsyn og vedligehold af anlægget for at sikre at driften er optimal. I perioder med nedbrud, vil der ikke være behandling og forurening vil strømme til Grindsted Å.

6.10.3 Effekt

Metoden har igennem mange år vist sig effektiv til fjernelse af flygtige forureningskomponenter, som chlorerede opløsningsmidler og lette kulbrinter, herunder benzen. Specielt vinylchlorid og cis-DCE, som dominerer ved Grindsted Å, vil kunne strippes til luften og fjernes vha. air sparging. Metoden forventes ikke at have direkte effekt på nogen af de farmaceutiske stoffer, som ikke er flygtige.

For både de farmaceutiske og de øvrige stoffer kan air sparging have en indirekte effekt ved at stimulere den naturlige aerobe nedbrydning. Som beskrevet tidligere kan flere af fokusstofferne nedbrydes aerobt. Air sparging (eller biosparging) kan derfor muligvis indgå som en del af en afværgeindsats baseret på biologisk nedbrydning.

Med de konstaterede lavpermeable lag i de forventede indsatsområder, vil der være stor risiko for at luft vil boble sideværts op i Grindsted Å, hvis air sparging udføres tæt på åen. Dette er meget uhensigtsmæssigt, da der som følge heraf også ledes afstrippede forureningsstoffer til åen. En acceptabel afstand fra åen kan fastlægges med pilotforsøg.

6.10.4 Tid, økonomi og bæredygtighed

Ligesom for de øvrige faneoprensningsteknikker er der tale om en meget langvarig afværgeindsats, der i princippet skal vedligeholdes så længe, der stadig tilføres væsentlig forureningsflux til behandlingsområdet. Herudover vurderes det nødvendigt at udlægge en membran over hele området, hvilket vil have store konsekvenser for naturområdet.

Under etableringsfasen medfører air sparging tung trafik, hvilket kræver store hensyn til arbejdsmiljø og offentlighedens ophold i området. Der skal dog ikke håndteres farlige kemikalier.

Inden etablering af afværgeindsatsen skal der gennemføres en detailprojektering og et udbud, hvilket samlet vurderes at vare ½-1 år afhængig af, hvilken type udbud der vælges. Etableringen af afværgeindsatsen vil være forholdsvis hurtig at etablere efter pilottest, detaildesign af løsningen og udbudsproces. Dog skal der indregnes ca. 1½ år til opnåelse af de endelige myndighedstilladelser, da det forventes at projektet vil kræve en VVM.

Økonomisk forventes løsningen at lægge sig mellem de dyre ISCO-løsninger og de billigere passive løsninger.

Bæredygtighed vil være sammenlignelig med ozon sparging.

6.10.5 Opsummering

Air sparging er en velafprøvet metode, som er effektiv overfor flygtige forureninger, men uden direkte effekt overfor de øvrige stoffer inkl. Grindstedværkstofferne. Metoden vil være anvendelig ved Grindsted Å, men kun over lavpermeable lag og metoden vil desuden være udfordret af den høje grundvandsstand. Løsningen vil kun være relevant hvis der udelukkende skal renses for cis-DCE, vinylchlorid og benzen terrænnært.

Tabel 6-9 opsummerer fordele og ulemper ved brug af air sparging som afværgemetode i en barriereløsning ved Grindsted Å.

Tabel 6-9: Opsummering af fordele og ulemper ved air sparging.

Fordele	Ulemper
Moden og velafprøvet teknologi	Mange fokusstoffer kan ikke behandles, da de ikke er flygtige
Effektiv overfor flygtige stoffer som cis-DCE, vinylchlorid og benzen	Der er tale om en aktiv afværgemetode med kontinuerligt behov for indblæsning af luft i faste filtre og ekstraktion og behandling af luft fra den umættede zone
Der dannes formentlig ikke nedbrydningsprodukter (er under afklaring)	Større klimabelastning end de passive teknologier
Kan kombineres med aerob mikrobiel nedbrydning i området nedstrøms barrieren	Ændrer redoxforhold i grundvandet, som kan medføre tilklogning af boringer/magasin og frigivelse af metaller til grundvandet
	Udfordrende at opsamle strippede stoffer pga. høj grundvandsstand. Formentligt behov for at udlægge membran over et stort område for at undgå afdampning af flygtig forurening til udeluften. Ligeledes kan der være behov for et stort forbrug af aktivt kul for at sorbere vinylchlorid og til dels cis-DCE
	Vil ikke fungere under lavpermeable geologiske lag
	Transporteres luft til Grindsted Å kan forurening også ende i åen

7. SUPPLERENDE PROJEKTERINGSPARAMETRE

Som beskrevet i de ovenstående afsnit omkring baggrund for afværgeindsatsen samt under de enkelte afværgemetoder, vil der være en række forhold, som kræver nærmere afklaring inden en afværgemetode kan designes endeligt. Inden der sættes gang i afklaring af disse supplerende projekteringsparametre, er det imidlertid vigtigt at komme lidt nærmere udpegning af de mest velegnede teknikker, så der kan fokuseres på disse i det videre arbejde.

Helt overordnet er det nødvendigt som det første at få afklaret følgende særdeles vigtige forhold:

- Afklaring af behov for behandling af Grindstedværkstoffer, herunder endeligt valg af fokusstoffer baseret på forslag til kvalitetskriterier til overfladevand (udarbejdelse af forslag er igangsat af regionen)
- Bedre afgrænsning af indsivningsområderne (forurening og grundvandsflux)
- Endelig udpegning af indsatsområde baseret på fokusstoffer og kriterier

Mere detaljerede parametre, som er nødvendige at kende for alle teknikkerne samt specifikke parametre for de enkelte teknikker er beskrevet nedenfor.

Generelle parametre for alle metoder:

- Dokumentation for nedbrydning af Grindstedværkstoffer
- Distribution af de tilsatte stoffer i barrieren (beregning og test)
- Bestemmelse af eventuel dannelse af uønskede stoffer eller mere toksisk grundvand, f.eks. vha. laboratorieforsøg
- Risikovurdering for transport af eventuelle uønskede stoffer ud af barrieren mod åen og påvirkning af åen
- Afdækning af væsentlige variationer over året for fanens strømning til åen
- Afprøvning af metoder ved laboratorieforsøg efterfulgt af pilotforsøg for at afklare effekt og parametre, der er dimensionerende for en fuldskala oprensning

Specifikt for kemisk oxidation (ISCO):

- Oxidantbehov for baggrundsindhold af organisk stof, reducerede forbindelser mm
- Oxidantbehov for komplet nedbrydning af alle fokusstoffer
- Influensradius for injektion af enten væske eller gas (ozon)
- Tykkelsen af den umættede zone inkl. sæsonvariationer og krav til lavpermeabelt lag mod terræn, da det for gas er specielt vigtigt med spredning under lavpermeable lag samt mulighed for opsamling af gas under membran i en meget lille umættet zone
- Risiko for store udfordringer med tilklogning af boringer og magasin skal klarlægges og eventuelle løsninger findes

Specifikt for kemisk reduktion (ISCR):

- Influensradius for spredning af forskellige jernprodukter (mikro-ZVI)
- Dimensionering af jernmængder til injektion
- Udfældning af oxiderede jernforbindelser og heraf følgende påvirkning af barrierens permeabilitet og evt. tilklogning
- Vurdering af opholdstiden i barrieren
- Vurdering af substratmængder (ved samtidig stimulering af den reduktive dechlorering af chlorerede opløsningsmidler)
- Vurdering af påvirkningen af grundvandets pH

Confidential

Specifikt for sorption:

- Influensradius for spredning af aktivt kul eller Trap N treat
- Dimensionering af nødvendig mængde aktivt kul til injektion
- Vurdering af opholdstiden i barrieren
- Vurdering af substratmængder (ved samtidig stimulering af den reduktive dechlorering af chlorerede opløsningsmidler)
- Vurdering af påvirkningen af grundvandets pH

Specifikt for biologisk nedbrydning:

- Laboratorietest med bakteriekulturer, for at
    - finde de mest egnede til at nedbryde de udvalgte fokusstoffer
    - vurdere den nødvendige opholdstid
    - bestemme, hvilke redoxforhold, der er mest optimale for nedbrydningen
- Vurdering af substratmængder
- Vurdering af påvirkningen af grundvandets pH

Specifikt for airsparging:

- Influensradius for injektion af luft
- Spredning under lavpermeable lag samt mulighed for opsamling af gas under membran i en meget lille umættet zone.
- Risiko for store udfordringer med tilklogning af boringer og magasin skal klarlægges og eventuelle løsninger findes
- Nødvendigt luftflow for at opnå den tilstrækkelige effekt
- I hvor høj grad påvirker tilføjelsen af ilt til magasinet mulighederne for nedbrydning af de ikke flygtige stoffer

Confidential

8. KONKLUSION OG ANBEFALINGER

Formålet med denne rapport er at screene mulighederne for at reducere påvirkningen af Grindsted Å fra forureningsfanen, der stammer fra det tidligere Grindstedværkets fabriksgrund. Der er set på in-situ løsninger etableret tæt på åen. Rapporten indeholder derfor en beskrivelse af hele forureningssituationen efterfulgt af udpegning af foreløbige fokusstoffer og indsatsområder. Herefter følger en indledende screening, hvor ikke egnede metoder er valgt fra, samt en gennemgang af de egnede in situ-afværgemetoder samt deres fordele og ulemper. De behandlede in situ-metoder inkluderer kemisk oxidation, kemisk reduktion, sorption, biologisk nedbrydning og airsparging.

Der er også indledningsvist gennemgået en række alternative forslag til at løse forureningspåvirkningen, og disse kan hverken karakteriseres som on site- (tidligere gennemgået i /Cowi, 2019/) eller in situ-løsninger. Disse alternative løsninger, som er mere kreative løsninger, er vigtige at tænke sammen med de undersøgte on site- og in situ-metoder. Det er sandsynligt, at den samlede løsning skal baseres på flere forskellige tiltag og måske forskellige teknikker i kombination. Denne overordnede løsning kan også tænkes sammen med eventuelle klimaløsninger for ådalen og rekreative tiltag, hvis der er behov for dette.

Da der stadig ikke er fastlagt endelige kriterier for de farmaceutiske stoffer i overfladevand, er det ikke muligt endeligt at fastslå om, og i givet fald hvor stor, en effekt afværgeindsatsen skal have over for denne stofgruppe. Det er absolut nødvendigt at få afklaret, hvilke krav der vil være til rensning af disse stoffer, da det har stor betydning for udpegning af egnede afværgemetoder. Der er tidligere udarbejdet forslag til kriterier for nogle af stofferne (heriblandt sum af 5 barbiturater), og disse indikerer, at der måske ikke er behov for, at barbituraterne fjernes, og at der kun kræves en meget lille effekt overfor sulfonamiderne, hvis nogen overhovedet. For de farmaceutiske stoffer er der kun fastlagt kvalitetskrav for overfladevand for ét stof, mens kriterierne for de øvrige stoffer er ukendte. Indledende vurderinger af, hvad der er nødvendigt at rense for, er indtil videre primært baseret på koncentrationerne målt direkte i Grindsted Å, hvor kvalitetskrav skal overholdes. Der er dog ingen tvivl om, at afværgeindsatsen nødvendigvis skal være meget effektiv overfor vinylchlorid. Det er umiddelbart ikke nødvendigt med rensning af benzen, da der i dag ikke ses overskridelser af kvalitetskravet i prøver fra Grindsted Å. Der er meget stor forskel på en afværgeløsning, som skal håndtere en kompleks blanding af mange stoffer og en løsning, som kun skal fjerne vinylchlorid effektivt.

Det var meningen, at denne rapports gennemgang af metoder skulle ende med udpegning af mindst 2 afværgeløsninger, der skal indgå i afværgeprogrammet i fase V. Med de usikkerheder, der fortsat er omkring kvalitetskriterier og dermed fokusstoffer og indsatsområde, vil det være uhensigtsmæssigt at udpege metoder på det nuværende grundlag. Det er helt centralt for valg af løsning, om der skal opnås effekt overfor de farmaceutiske stoffer eller ej. Selv hvis der ikke kræves en effekt overfor de farmaceutiske stoffer, vil det være hensigtsmæssigt grundet de forholdsvis høje koncentrationer at gå efter en løsning, som har en vis effekt overfor denne stofgruppe, men med vinylchlorid i fokus.

Igangværende undersøgelser fra projektets fase I, II og III bidrager løbende med ny viden omkring forureningssituationen tæt ved åen i forureningsfanen fra fabriksgrunden. Når disse undersøgelser er færdige, skal de indgå i udpegningen af indsatsområder, som kræver behandling. Der vil højst sandsynligt være behov for yderligere undersøgelser i de udpegede indsatsområder i forbindelse med fastlæggelse af de sidste projekteringsparametre for afværgedesignet.

Med den nuværende viden vurderes det mest hensigtsmæssigt at arbejde videre med en løsning baseret på biologisk nedbrydning evt. kombineret med kemisk reduktion og muligvis også sorption. Kemisk oxidation vurderes at være omfattende og dyr, da den kræver en permanent afspærring af behandlingsområdet, kontinuert blanding og tilførsel af kemikalier samt store krav til arbejdsmiljø og sikkerhed. Såfremt de andre teknikker viser sig ikke at kunne nedbryde alle nødvendige fokusstoffer, kan kemisk oxidation blive relevant at genoverveje.

Rambøll anbefaler med udgangspunkt i ovenstående konklusioner, følgende strategi for det videre arbejde i prioriteret rækkefølge:

1. De igangværende undersøgelser ved Grindsted Å færdiggøres og samles med alle øvrige data for at opnå et samlet data- og beslutningsgrundlag for design af en afværgeløsning
2. Kvalitetskrav i overfladevand for farmaceutiske stoffer udarbejdes og krav til dokumentation fastlægges (hvor skal kriterier være overholdt)
3. Der igangsættes indledende laboratorieforsøg for afklaring af overordnede forhold og muligheder med enkelte afværgeteknikker
4. Fokusstoffer og indsatsområde fastlægges med udgangspunkt i resultater fra punkt 1 og 2
5. Afværgeprogram udarbejdes (projektets fase V) med udpegning af metode til detailprojektering
6. Laboratorie- og pilotforsøg udføres til fremskaffelse af endeligt designgrundlag for detailprojekt

Punkt 1 med undersøgelser kører allerede efter en fastlagt plan og er færdig i 2023.

Punkt 2 med udarbejdelse af forslag til kvalitetskrav er igangsat af regionen.

Punkt 3 med udførelse af indledende laboratorieforsøg kan igangsættes allerede nu og køre sideløbende med punkt 2, da disse punkter ikke er afhængige af de øvrige punkter. Der er ingen planer omkring laboratorietest, men det vil være hensigtsmæssigt at starte dette arbejde hurtigst muligt for at sikre fremdrift i projektet. De indledende test kan udføres som batchforsøg, evt. efterfulgt af kolonneforsøg, med de mest oplagte afværgemetoder, hvor f.eks. følgende testes:

- Kan de farmaceutiske stoffer nedbrydes ved kemisk reduktion, aerob biologisk nedbrydning eller anaerob biologisk nedbrydning?
- Effekt af forskellige jernprodukter
- Effekt af forskellige substrater
- Effekt af forskellige bakteriekulturer

Når fokusstoffer og indsatsområde er udpeget, kan afværgeprogrammet igangsættes endeligt. I afværgeprogrammet beskrives de mest lovende løsninger i detaljer inkl. økonomiske overslag og bæredygtighedsvurderinger. Inden afværgeprogrammet igangsættes bør de overordnede tanker omkring afværgeløsningen været afklaret så vidt muligt. Muligheden for at indarbejde alternative løsninger, som hverken kan karakteriseres som on site eller in situ, bør om muligt ligeledes være afklaret. Den kommende grundvandsmodel, som er under udarbejdelse for området, vil være et vigtigt værktøj til at vurdere effekten af nogle af de alternative løsninger. Modellen er også vigtig i forbindelse med design af selve afværgeløsningen, hvad enten den skal baseres på in situ-, on site-, en alternativ løsning, eller mest sandsynligt, en kombination.

Confidential

9. REFERENCER

9.1 Datagrundlag for forureningens tilstand

Alectia (2015a). Grindsted forureningskortlægning. Modelopsætning og kalibrering. Teknisk rapport udført for Region Syddanmark, 4. november 2015.

Alectia (2015b). Grindsted forureningskortlægning. Del 2 - Scenariеberegninger. Teknisk rapport udført for Region Syddanmark, 4. november 2015.

Andreasen, C. S., Lade, C. B. M. (2021). Vurdering af grundvandsstrømninger og transport af farmaceutiske stoffer til Grindsted Å. Bachelorprojekt, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby.

Balbarini, N., Boon, W. M., Nicolajsen, E., Nordbotten, J. M., Bjerg, P. L., Binning, P. J. (2017). A 3-D numerical model of the influence of meanders on groundwater discharge to a gaining stream in an unconfined sandy aquifer. *Journal of Hydrology*, 552, 168-181.

Balbarini, N., Rønde, V., Maurya, P., Fiandaca, G., Møller, I., Klint, K.E., Christiansen, A.V., Binning, P.J., Bjerg, P.L. (2018). Geophysics based contaminant mass discharge quantification downgradient of a landfill and a former pharmaceutical factory. *Water Resources Research*, 54, 8, 5436-5456.

Balbarini, N., Frederiksen, M., Rønde, V., Møller, I.B., Sonne, A.T., McKnight, U.S., Pedersen, J.K., Binning, P.J., Bjerg, P.L. (2020). Assessment of the fate of pharmaceutical compounds in a layered aquifer discharging to a stream. *Groundwater,* 58(2), 208-223.

Cowi (2019). Indsats overfor jordforurening. Afværgeprogram for afværgeforanstaltninger overfor forureningsfanen fra det tidligere Grindstedværkets fabriksgrund. Teknisk rapport. Udført for Region Syddanmark.

Cowi (2020). Indsats overfor jordforurening. Laboratorieforsøg til test af AOP metoder overfor forureningsfanen fra det tidligere Grindstedværkets fabriksgrund. *Teknisk rapport*. Udført for Region Syddanmark.

Cowi (2006) Arbejdsgruppen vedrørende Kærgård Plantage, Samlerapport - Undersøgelser 2005/2006, Rapport, november 2006.

Cowi, Rambøll, Geosyntec, Isotec (2011) Samlerapport – Teknologiudvikling vedr. in situ oprensning under grube 1 og 2, Kærgård Plantage, marts 2012.

Cremeans, M., Devlin, J., McKnight, U. S., Bjerg, P. L. (2020). A Comparison of Tools and Methods for Estimating Groundwater-Surface Water Exchange. *Groundwater monitoring and remediation*, 40, 24-34.

Cremeans, M., Devlin, J., McKnight, U. S., Bjerg, P. L. (2018). Application of New Point Measurement Device to Quantify Groundwater-Surface Water Interactions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 211, 85-93.

DHI (2006). Arbejdsgruppen vedrørende Kærgård Plantage. Udarbejdet af DHI – Inst. for vand og miljø. November 2006. Miljøvurdering af udsivning ved Kærgård Plantage forår 2006

Draborg, H. (2021). Degradation of pharmaceutical compounds in the Grindsted Factory plume – Tools and assessment. Kandidatspeciale, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby.

Draborg, H., Ottosen, C. B., Broholm, M. M., Bjerg, P. L. (2021). Note om indsivningsområder for forureningskomponenter til Grindsted Å. Internt notat, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby.

Floks, F., Broholm, M. M., McKnight, U., Bjerg, P. L. (2020). Forurening af Grindsted Å med miljøfremmede stoffer fra Grindstedværkets grund. Internt notat, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby, 14. september 2020.

Frederiksen, M., Broholm, M. M., Bjerg, P. L. (2019). Vurdering af jord-og grundvandsforurening på Grindstedværkets grund og påvirkning af nedstrøms grundvand. Notat, udført for Region Syddanmark af DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby.

Gossett, J.M. (1987). Measurement of Henry's Law constants for C1 and C2 chlorinated hydrocarbons. Environ. Sci. Technol. 21 (2), 202-208.

Hansch, C., Leo, A., Hoekman, D. (1995). Exploring QSAR: Hydrophobic, Electronic and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society.

Hayduk, W., Laudie, H. (1974). Vinyl chloride gas compressibility and solubility in water and aqueous potassium laurate solutions. J. Chem. Eng. Data 19, 253-257.

Krüger (1992a). Grundvandsforurening ved Grindsted Products fabriksanlæg i Grindsted. Samlerapport 1972-1991. Teknisk rapport udført på foranledning af Ribe Amtsråd og Grindsted Products.

Krüger (1992b). Olieforurening ved boring 304 på Grindsted Products fabriksanlæg i Grindsted. Teknisk rapport udført for Ribe Amtsråd, Teknisk Forvaltning, 10. februar 1992.

Krüger (1992c). Forureningsundersøgelse på Grindsted Products fabriksanlæg i Grindsted. Fase II. Jord og øvre grundvand. Teknisk rapport udført for Ribe Amtsråd, maj 1992

Krüger (1994a). Grundvandsovervågning ved Grindsted Products fabriksanlæg i Grindsted. Manual. Teknisk rapport udført for Ribe Amtsråd. Første version modtaget 8. december 1994, opdateret version udført i maj 1997.

Krüger (1994b). Grundvandsovervågning ved Grindsted Products fabriksanlæg i Grindsted. Statusrapport 2. Teknisk rapport udført for Ribe Amtsråd, december 1994.

Krüger (1997). Danisco Ingredients, Grindsted. Grundvandsovervågning. Statusrapport 3. juni 1997. Teknisk rapport udført for Ribe Amtsråd.

Miljøstyrelsen (2010). Notat om vandkvalitetskriterier for barbiturater og kommentarer til DHI-rapporten om vandkvalitetskriterier for disse stoffer fremsendt til MST fra Region Syddanmark 1/12-2010, Notat, 3. december 2010.

Miljøstyrelsen (2011). Vurdering af påvirkning af Grindsted Å og Grindsted Engsø fra jordforureningerne fra Grindstedværket. Notat fra arbejdsgruppe, 2. februar 2011.

McConnell, G., Ferguson, D.M., Pearson, C.R. (1975). Chlorinated Hydrocarbons and the Environment. Endeavor XXXVI, 13-18.

Maurya, P.K.; Balbarini, N.; Balling, I.; Rønde, V.; Christiansen, A.V.; Bjerg, P.L.; Auken, E.; Fiandaca, G. (2018) Subsurface imaging of water electrical conductivity, hydraulic permeability and lithology at contaminated sites by induced polarization. *Geophysical Journal International*, 213, 2, 770–785.

Montgomery, J. H., and L. M. Welkom (1990). Groundwater Chemicals Desk Reference, 2nd ed., Lewis, Boca Raton, Fla.

Nazaroff, W.W., Alvarez-Cohen, L. (2001). Environmental Engineering Science. John Wiley & Sons, New York, USA.

Nielsen, S. S., Tuxen, N., Frimodt Pedersen, O., Bjerg, P. L., Sonne, A. T., Binning, P. J., Fjordbøge, A. S., Aabling, J. (2014). Risikovurdering af overfladevand, som er påvirket af punktkildeforurenet grundvand, miljøprojekt nr. 1572. Teknisk rapport. Miljøministeriet. Miljøstyrelsen.

Orbicon (2010). Synkronpejlerunde og potentialekort. Teknisk rapport. Udført for Region Syddanmark.

Orbicon (2013). 3 dybe boringer ved Grindsted. Teknisk rapport. Udført for Region Syddanmark.

Orbicon (2017). Videregående undersøgelse. Tidl. Renseanlæg Vest/Gartnergården, 7200 Grindsted. Teknisk rapport. Udført for Region Syddanmark.

Ottosen, C. B., Rønde, V., McKnight, U. S., Annable, M. D., Broholm, M. M., Devlin, J. F., Bjerg, P. L. (2020). Natural attenuation of a chlorinated ethene plume discharging to a stream: Integrated assessment of hydrogeological, chemical and microbial interactions. *Water Research*, 186.

Ottosen, C. B., Draborg, H., Bjerg, P. L., Broholm, M. M. (2021). Forklarende note og præsentation: Undersøgelse af forureningsnedbrydningen i fanen fra Grindstedværkets fabriksgrund. Notat udarbejdet af DTU Miljø, 28-06-2021.

Rambøll (2020). Indsats over for jordforurening. Moniteringsboringer, Grindsted. Teknisk rapport udført for Region Syddanmark.

Rasmussen, E. S., Dybkjær, K. og Piasecki, S. (2010). Lithostratigraphy of the Upper Oligocene – Miocene succession of Denmark. *Geological Survey of Denmark and Greenland, Bulletin*, 22, 1-92.

Ribe Amt (2006a). Overvågning Grindsted Å - 2006. Grundvandsforureningen i Grindsted. Internt notat, sagsnr. 04/350. Grundvandskontoret, december 2006.

Ribe Amt (2006b). Undersøgelser af terrænnært grundvand - 2006. Grundvandsforureningen i Grindsted. Internt notat, sagsnr. 04/350. Grundvandskontoret, december 2006.

Rügge, K., Bjerg, L. P., Christensen, T. H. (1995). Distribution of organic compounds from municipal solid waste in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). *Environmental Science and Technology*, 29, 1395-1400.

Rønde, V. K. (2014). Quantification of aquifer-stream contaminant mass discharge using Point-Velocity Probes (PVP) at the stream reach scale (Grindsted, Denmark). Kandidatspeciale, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby.

Rønde, V. K., McKnight, U. S., Sonne, A. Th., Balbarini, N., Devlin, J. F., Bjerg, P. L. (2017). Contaminant mass discharge to streams: Comparing direct groundwater velocity measurements and multi-level groundwater sampling with an in-stream approach. *Journal of Contaminant Hydrology*, 206, 43-54.

Sonne, A. T., McKnight, U. S., Rønde, V., Bjerg, P. L. (2017). Assessing the chemical contamination dynamics in a mixed land use stream system. *Water Research*, 125, 141- 151.

Vinter, L & Hansen, C.H. (2021). Screening for Contamination in Groundwater with Fluorescence Measurements. Bachelorprojekt, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby.

9.2 Kvalitetskrav og lovgivning

DTU Food QSAR-database. https://qsar.food.dtu.dk/.

Miljøstyrelsen (2017). Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand. BEK nr. 1625 af 19/12/2017.

Miljøstyrelsen. Notat om vandkvalitetskriterier for barbiturater og kommentarer til DHI-rapporten om vandkvalitetskriterier for disse stoffer fremsendt til MST til Region Syddanmark 1/12-2010. 3. december 2010

Arbejdsgruppen vedrørende Kærgård Plantage. Udarbejdet af DHI – Inst. for vand og miljø. November 2006. Miljøvurdering af udsivning ved Kærgård Plantage forår 2006

9.3 Afværgescreening

Ai, J., Yin, W., Hansen, H.C.B (2019). Fast dechlorination of chlorinated ethylenes by Green Rust in the presence of bone char. Environ. Sci. Technol. Lett. 2019, 6, 191-196

AirLift Environmental LCC, www.airliftenvironmental.com

Aminot, Y., Fuster, L., Pardon, P., Le Menach, K., Budzinski, H. (2018). Suspended solids moderate the degradation and sorption of waste water-derived pharmaceuticals in estuarine waters. *Science of the Total Environment*, 612, 39-48.

Bennedsen, LR (2011) Activated Peroxygens for Remediation of Contaminated Soil and Groundwater, PhD thesis, Aalborg Universitet.

Bennedsen LR, Krischker A, Jørgensen TH, Søgaard EG. (2012) Mobilization of metals during treatment of contaminated soils by modified Fenton's reagent using different chelating agents. J Hazard Mater. 2012 Jan 15; 199-200:128-34. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.068.

Bennett, K. A., Kelly, S. D., Tang, X., Reid, B. J. (2017). Potential for natural and enhanced attenuation of sulphanilamide in a contaminated chalk aquifer. *Journal of Environmental Sciences*, 62, 39-48.

Berryman, H. E., Haffner, J. C., Chong, N. S., Farone, A. L., Farone, M. B., Newsome, A. L. (2011). Aerobic Decomposition - Alternate Method for Managing Large Scale Animal Fatalities. Teknisk rapport. SERRI Report 09-81200-01, Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN, USA.

Bertolini, M; Zecchin, S; Pietro Beretta, G; De Nisi, P; Ferrari, L; Cavalca, L. (2021). Effectiveness of Permeable Reactive Bio-Barriers for Bioremediation of an Organohalide-Polluted Aquifer by Natural-Occurring Microbial Community. *Water*, 13, 2442.

Bradley, P. M., Barber, L. B., Clark, J. M., Duris, W., Foreman, W. T., Furlong, E. T., Givens, C. E., Hubbard, L. E., Hutchinson, K. J., Journey, C. A., Keefe, S. H., Kolpin, D. W. (2016). Pre/post-closure assessment of groundwater pharmaceutical fate in a wastewater-facility-impacted stream reach. *Science of the Total Environment*, 568, 916-925.

Bagsby, C.; Saha, A.; Goodin, G.; Siddiqi, S.; Farone, M.; Farone, A.; Kline, P. C. (2018). Stability of pentobarbital in soil. *Journal of Environmental Science and Health*, Part B, 53:3, 207-213.

Chen, L., Liu, F., Liu, Y., Dong, H., Colberg, P.J.S. (2018). Benzene and toluene biodegradation down gradient of a zero-valent iron permeable reactive barrier. *Journal of Hazardous Materials* 188, 110-115.

Christenson, M.D., et al. (2012) Using slow-release permanganate candles to remove TCE from a low permeable aquifer at a former landfill. Chemosphere, http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.009

Czinnerova, M., Nguyen, N.H.A., Nemecek, J., Mackenzie, K., Boothman, C., Lloyd, J., Laszlo, T., Spanek, R., Cernik, M., Sevcu, A. (2020). In situ pilot application of nZVI embedded in activated carbon for remediation of chlorinated ethene-contaminated groundwater: effect on microbial communities. *Environ Sci Eur* 32:154

Divine, C. E., Roth, T., Crimi, M., DiMarco, A.C., Spurlin, M., Gillow, J., Leone, G. (2018a). The Horizontal Reactive Media Treatment Well (HRX Well®) for Passive In-Situ Remediation. *Groundwater Monitoring & Remediation* 38, 56–65

Divine, C.E., Wright, J., Wang, J., McDonough, J., Kladias, M., Crimi, M., Nzeribe, B.N., Devlin, J.F.. Lubrecht, M., Ombalski, D., Hodge, B., Voscott, H., Gerber, K. (2018b). The horizontal reactive media treatment well (HRX Well®) for passive in situ remediation: Design, implementation, and sustainability consideration. *Remediation*. 28:5–16.

Dong, M. M., Trenholm, R., Rosario-Ortiz, F. L. (2015). Photochemical degradation of atenolol, carbamazepine, meprobamate, phenytoin and primidone in wastewater effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 216-223.

Draborg, H. (2021). Degradation of pharmaceutical compounds in the Grindsted Factory plume – Tools and assessment. Kandidatspeciale, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby.

Dreyer, M., Rügge, K., Jørgensen, T.H. Brabæk, L., Fan, D., Wang, J., Durant, N., Hag, M.T., Tuxen, N. (2019). Injektion af ZVI til etablering af en reaktiv zone. Præsentation. ATV møde om grundvandsfaner 28-11 2019.

ESTCP (2018). Sustained In situ Chemical Oxidation (ISCO) of 1,4-Dioxane and Chlorinated VOCs Using Slow-release Chemical Oxidant Cylinders, ESTCP Project ER-201324

Galdames, A., Ruiz-Rubio, L., Orueta, M., Sánchez-Arzalluz, M., Vilas-Vilela, J.L. (2020) Zero-Valent Iron Nanoparticles for Soil and Groundwater Remediation*. Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 5817

Garcia, A.N., Boparai, H.K., Chowdhury, A.I.A., de Boer, C.V., Kocur, C.M.D., Passeport, E., Lollar, B.S.; Austrins, L.M., Herrera, J., O'Carroll, D.M. (2020). Sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI) for in situ treatment of chlorinated solvents: A field study. *Water Research Volume* 174, 1 May 2020, 115594

Gerrity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G. V., Lee, Y., Pisarenko, A., Trenholm, R. A., von Gunten, U., Wert, E. C., Snyder, S. A. (2012). Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. *Water Research*, 46, 6257-6272.

Greskowiak, J.; Hamann, E; Burke, V., Massmann, G. (2017). The uncertainty of biodegradation rate constants of emerging organic compounds in soil and groundwater - A compilation of literature values for 82 substances. *Water Research*, 126, 122-133

Halling-Sørensen, B., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Liitzhofl H. C. H., Jørgensen, S. E. (1998). Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review. *Chemosphere*, 36(2), 357-393.

Hektoen, H., Berge, J. A., Hormazabal, V., Yndestad, M. (1995). Persistence of antibacterial agents in marine sediments. *Aquaculture*, 133, 175-184.

Hyldegaard, B. H. (2019). Electrochemical zone for degradation of chlorinated ethenes in aquifers. Technical University of Denmark, Department of Civil Engineering

ISO (2017): ISO 18504:2017. Soil Quality – Sustainable Remediation.

Jørgensen, T.H., Nissen, L., Przepiora, A., Durant, N.D., Mikkelsen, O. (2019): Reaktiv væg med mikro-ZVI – erfaring med etablering og 3 års monitering. Præsentation. ATV møde om grundvandsfaner 28-11 2019.

Kim, B. H., Fulco, A. J. (1983). Induction by barbiturates of a cytochrome P-450-dependent fatty acid monooxygenase in Bacillus megaterium: Relationship between barbiturate structure and inducer activity. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 116(3), 843-850.

Kokkoli, A; Agerholm, N; Andersen, HR; Kaarsholm, KMS (2021) Synergy between ozonation and GAC filtration for chlorinated ethenes-contaminated groundwater treatment, Journal of Water Process Engineering 44 (2021) 102356

Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Bogeat, A. E., Salhi, E., Gamage, S., (2013). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information. Environmenatal Science and Technology, 47:5872-5881.

Legube B. (2003) Ozonation By-Products. In: Nikolaou A.D. (eds) Haloforms and Related Compounds in Drinking Water. The Handbook of Environmental Chemistry (Water Pollution), vol 5 / 5G. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-44997-3_4

Lesser, L. E., Mora, A., Moreau, C., Mahlknecht, J., Hernández-Antonio, A., Ramírez, A. I., Barrios-Piña, H. (2018). Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere*, 198, 510-521.

Leombruni, A., Morlacchi, F., Collina, L., Leigh, D., Mueller, M. (2020). Full-scale application of ELS® microemulsion Technology for the Treatment of an Aquifer Contaminated with perchloroethylene and trichloroethylene via Enhanced Reductive Dechlorination. *IAH-Italian Journal of Groundwater*, 434, 73-80.

Liming Hu, Zhiran Xia, (2018) Application of ozone micro-nano-bubbles to groundwater remediation, Journal of Hazardous Materials, Volume 342, 2018, Pages 446-453, ISSN 0304-3894, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.030.

Liu, M.-H., Hsiao, C.-M. Lin, C.-E., Leu, J. (2021). Application of Combined In Situ Chemical Reduction and Enhanced Bioremediation to Accelerate TCE Treatment in Groundwater. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(18), 8374.

Luo, S. G., Chen, S. C., Cao, W. Z., Lin, W. H., Sheu, Y. T., Kao, C. M. (2019). Application of g-PGA as the primary carbon source to bioremediate a TCE-polluted aquifer: A pilot-scale study. *Chemosphere*, 237, 124449.

Luo, S. G., Chien, C. C., Sheu, Y. T., Verpoort, F., Chen, S. C., Kao, C. M. (2021). Enhanced bioremediation of trichloroethene-contaminated groundwater using modified γ-PGA for continuous substrate supplement and pH control: Batch and pilot-scale studies. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123736.

Ma Y., Feng Y., Feng Y., Liao G., Sun Y., Ma J., (2020) Characteristics and mechanisms of controlled-release KMnO4 for groundwater remediation: Experimental and modeling investigations, Water Research, Volume 171, 2020, 115385, ISSN 0043-1354, https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115385.

Milh, H., Cabooter, D., Dewil, R., 2022. Degradation of sulfamethoxazole by ferrous iron activated peroxymonosulfate: Elucidation of the degradation mechanism and influence of process parameters. Chemical Engineering Journal, 430.

Moradi, M., Eslami, A. (2020). Reductive/oxidative degradation of tetrachloroethene and its transformation products using combination of permeable ZVI column and

UV/Fe/peroxydisulfate system: RSM design and synergy effect study. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101288.

Peng, Y.-P., Chen, K.-F., Lin, W.-H., Chang Y.-C., Wub, F. (2016). A novel three-stage treatment train for the remediation of trichloroethylene-contaminated groundwater. *RSC Advances*, 6, 41247.

Peschka, M., Eubeler, J. P., Knepper, T. P. (2006). Occurrence and fate of barbiturates in the aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, 40(23), 7200-7206.

PeroxyChem.com: https://www.peroxychem.com/markets/environment/soil-and-groundwater/products/ehc-liquid-amendment

Provectus Environmental products (2018): Provect-IR® Antimethanogenic ISCR Reagent. Tilgængelig online via https://www.provectusenvironmental.com/marketing/tech_docs/P-IR_Whats_in_the_bag_TechNote-H2_and_ZVI_Equivalence_FINAL.pdf

Provectus Environmental Products (ca. 2017). EZVI and Provect-IR™ - In Situ Chemical Reduction (ISCR) Reagents for Source Area and Dissolved Plume Destruction. Case study - Manufacturing Facility, East Orange, New Jersey. Kommerciel artikel. Tilgængelig online via https://www.provectusenvironmental.com/ezvi/East_Orange_EZVI_and_P-IR_Case_Study.pdf

Ramboll.com. SURE by Ramboll. Tilgængelig online via https://ramboll.com/sure

Reece, J.; Christenson, M.; Kambhu, A.; Li, Y.; Harris, C.E.; Comfort, S. (2020) Remediating Contaminated Groundwater with an Aerated, Direct-Push, Oxidant Delivery System. Water 2020, 12, 3383. https://doi.org/10.3390/w12123383

Rosario-Ortiz, F. L., Wert, E. C., Snyder, S. A. (2012). Evaluation of UV/H2O2 treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Research*, 44, 1440-1448.

Rossi, M. M., Dell'Armi, E., Lorini, L., Amanat, N., Zeppilli, M., Villano, M., Papini, M. P. (2021). Combined Strategies to Prompt the Biological Reduction of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons: New Sustainable Options for Bioremediation Application. *Bioengineering*, 8, 109.

RPI Remediation Products Inc. (no year) Brief description of BOS 100®. Tilgængelig online via https://www.trapandtreat.com/wp-content/uploads/2013/04/D-BOS-100-1.pdf

Semerád, J., Ševců, A., Nguyen, N. H. A., Hrabák, P., Špánek, R., Bobčíková, K., Pospíšková, K., Filip, J., Medřík, I., Kašlík, J., Šafařík, I., Filipová, A., Nosek, J., Pivokonský, M., Cajthaml, T. (2021). Discovering the potential of an nZVI-biochar composite as a material for the nanobioremediation of chlorinated solvents in groundwater: Degradation efficiency and effect on resident microorganisms. *Chemosphere*, 281, 130915.

Sheu, Y.T., Lien, P.J., Chen, K.F., Ou, J.H., Kao, C.M. (2016). Application of NZVI-contained emulsified substrate to bioremediate PCE-contaminated groundwater – A pilot-scale study. *Chemical Engineering Journal*, 304, 714-727.

SuRF UK (2020): Supplementary Report 2 of the SuRF-UK Framework: Selection of Indicators/Criteria for Use in Sustainability Assessment for Achieving Sustainable Remediation. Sustainable Remediation Forum UK.

Timothy E. Mattes, Anne K. Alexander, Nicholas V. Coleman (2010), Aerobic biodegradation of the chloroethenes: pathways, enzymes, ecology, and evolution, FEMS Microbiology Reviews, Volume 34, Issue 4, July 2010, Pages 445–475, https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2010.00210.x/

Vatankhah, H., Riley, S. M., Murray, C., Quiñones, O., Steirer, K. X., Dickenson, E. R. V., Bellona, C. (2019). Simultaneous ozone and granular activated carbon for advanced treatment of micropollutants in municipal wastewater effluent. *Chemosphere*, 234, 845-854.

Walker, N. (1978). A Soil Flavobacterium sp. that Degrades Sulphanilamide and Asulam. *Journal of Applied Bacteriology*, 45, 125-129.

Wang, W., Zhao, P., Hu, Y., Zan, R. (2020). Application of weak magnetic field coupling with zero-valent iron for remediation of groundwater and wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production* 262, 121341

WHO, World Health Organization (2010). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 96. Alcohol consumption and ethyl carbamate. Videnskabelig rapport. Lyon, Frankrig.

Wu, N., Zhang, W., Wei, W., Yang, S., Wang, H. Sun, Z. Song, Y., Li, P., Yang, Y. (2020). Field study of chlorinated aliphatic hydrocarbon degradation in contaminated groundwater via micron zero-valent iron coupled with biostimulation. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123349.

Yanala, S. R., Pagilla, K. R. (2020). Use of biochar to produce reclaimed water for irrigation use. *Chemosphere*, 251, 126-403.

Yang, S., Oostrom, M., Truex, M.J., Li, G., & Zhong, L. (2016). Injectable silica-permanganate gel as a slow-release MnO4(-) source for groundwater remediation: rheological properties and release dynamics. Environmental science. Processes & impacts, 18 2, 256-64.

Yoon, H., Pangging, M., Jang, M.H., Hwang, Y.S., Chang, Y.S. (2018). Impact of surface modification on the toxicity of zerovalent iron nanoparticles in aquatic and terrestrial organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 163, 436-443.

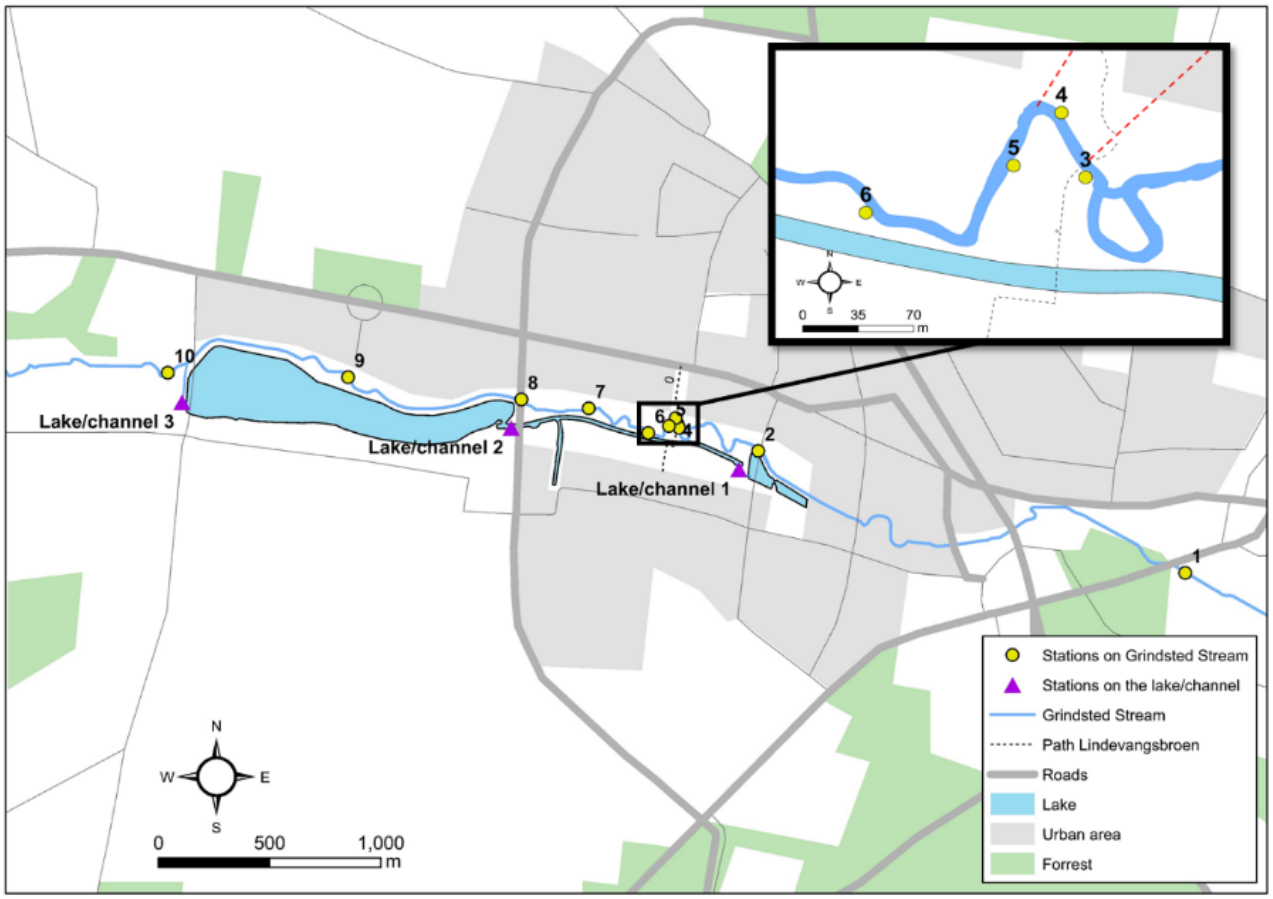
Zeppilli, M., Dell'Armi, E., Cristiani, L., Papini, M. P. Majone, M. (2019). Reductive/Oxidative Sequential Bioelectrochemical Process for Perchloroethylene Removal. *Water*, 11, 2579.

Zhang, Y., Xu, J., Zhong, Z., Guo, C., Li, L., He, Y., Fan, W., Chen, Y. (2013). Degradation of sulfonamides antibiotics in lake water and sediment. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2372-2380.

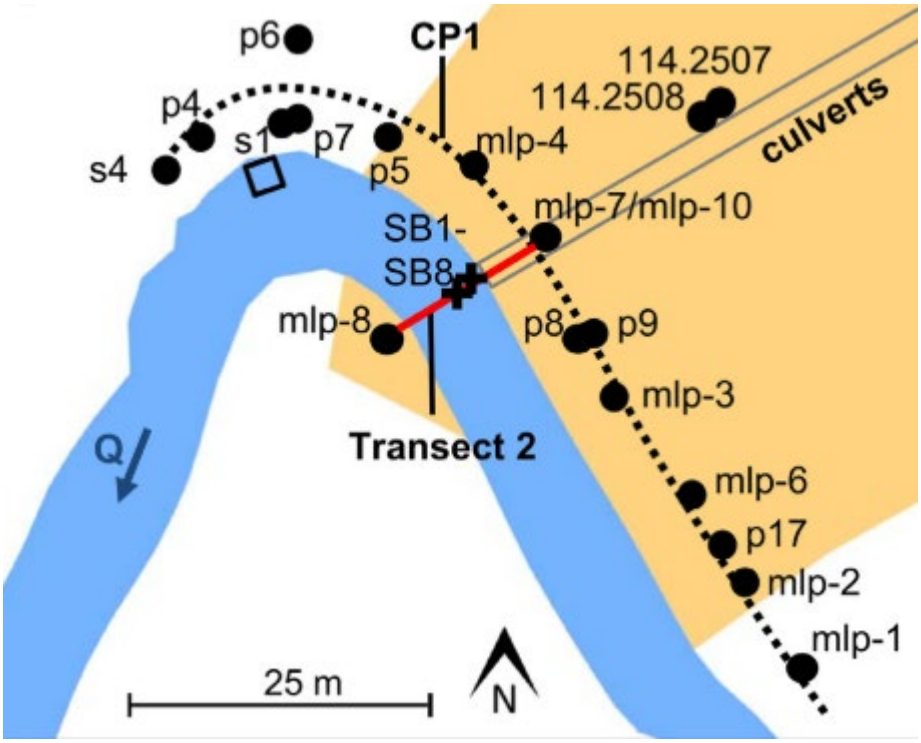
BILAG 1
SUPPLERENDE BAGGRUNDSDATA

Confidential

Supplerende kort og snit

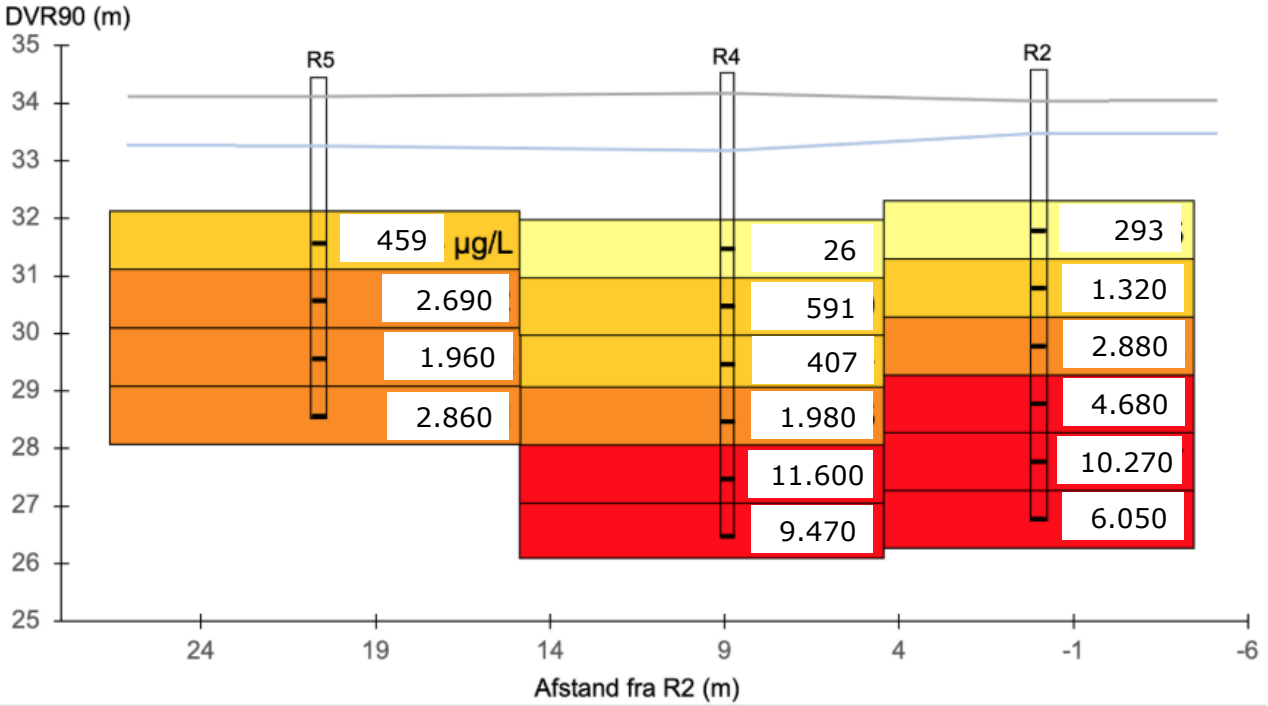


Figur 9-1: Plan over målestationer i Grindsted Å /Floks et al., 2020/. Broen ved Fyrrestien krydser åen ved st. 3.



Figur 9-2: Målepunkter i kontrolplan CP1 langs åen samt Transekt 2 på tværs af åen /Ottosen et al., 2020/.

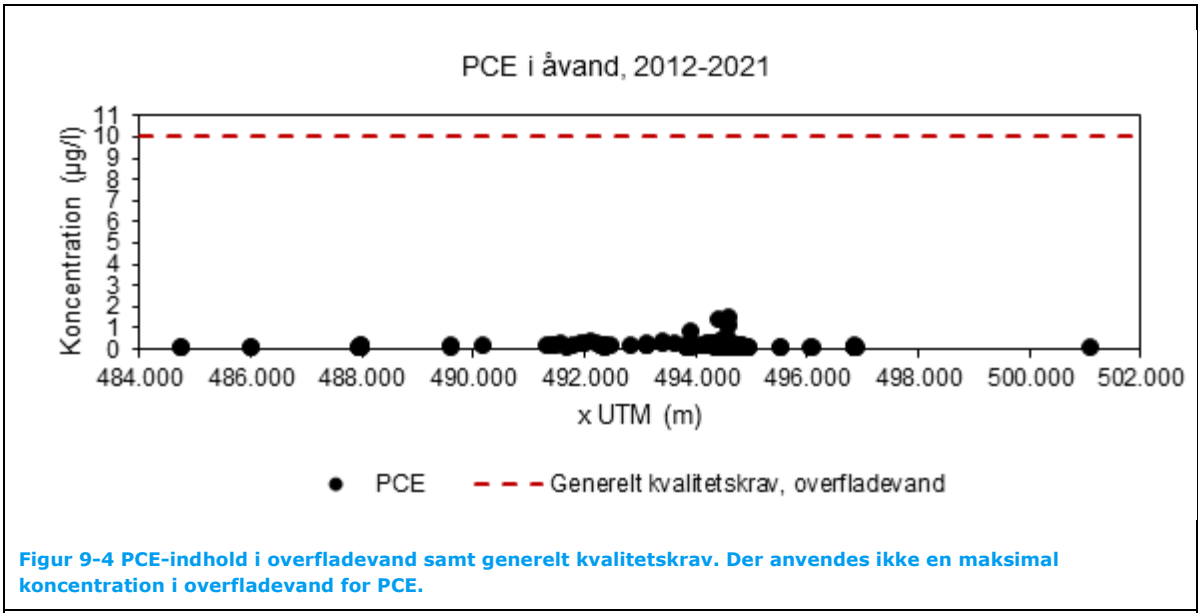
Confidential



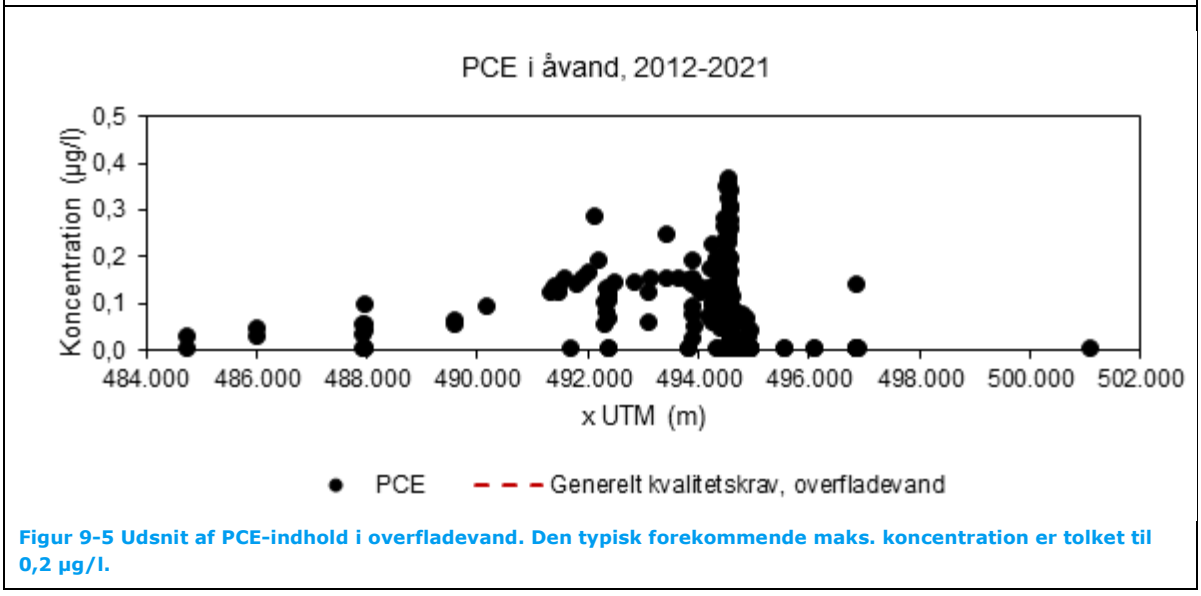
Figur 9-3: Sum af sulfonamider inkl. sulfanilsyre i område A1 (GWD7). Modificeret fra /Andreasen og Lade, 2021/. Opdateret med reviderede resultater for sulfanilsyre 04-05-2021.

Plot af overfladevandskoncentrationer

Alle DTU Miljø's data, hvortil der er angivet en dato og et koordinatsæt er vist som funktion af x-koordinaten. Åen strømmer i vestlig retning på strækningen (svarende til mod venstre i nedenstående figurer). Prøverne er udtaget i perioden 2012-2021.
Note: For enkeltstoffer, hvor der ikke vises detektionsgrænse, kan blanke felter vises som nul. Der er dog også skrevet "0" ind i dataarket nogle steder – dette tolkes som "<DG".

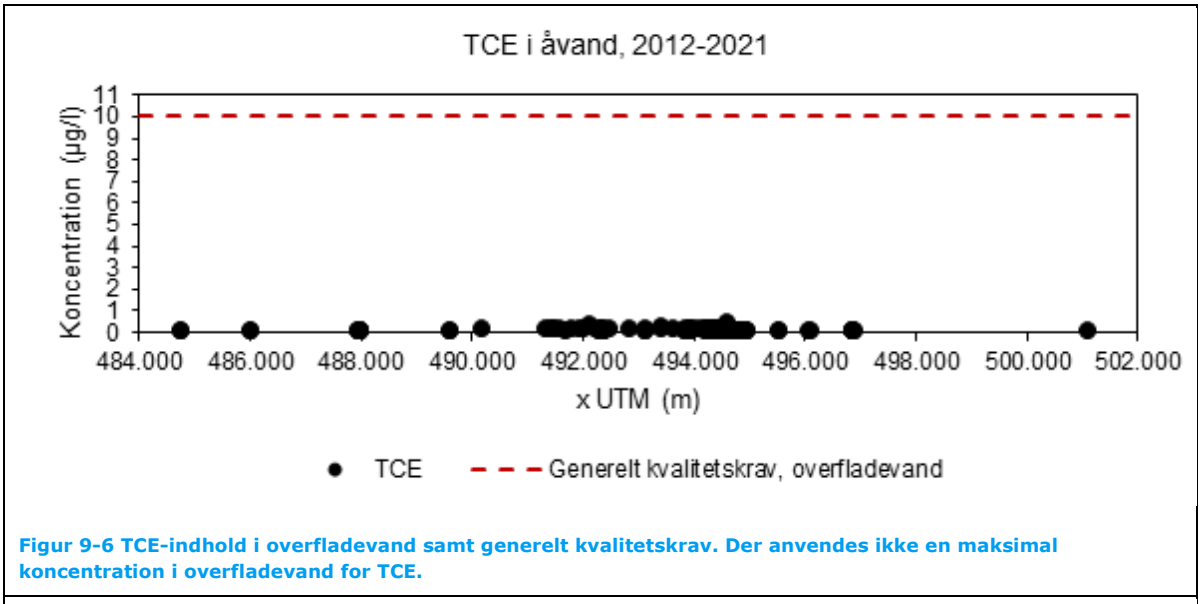


Figur 9-4 PCE-indhold i overfladevand samt generelt kvalitetskrav. Der anvendes ikke en maksimal koncentration i overfladevand for PCE.

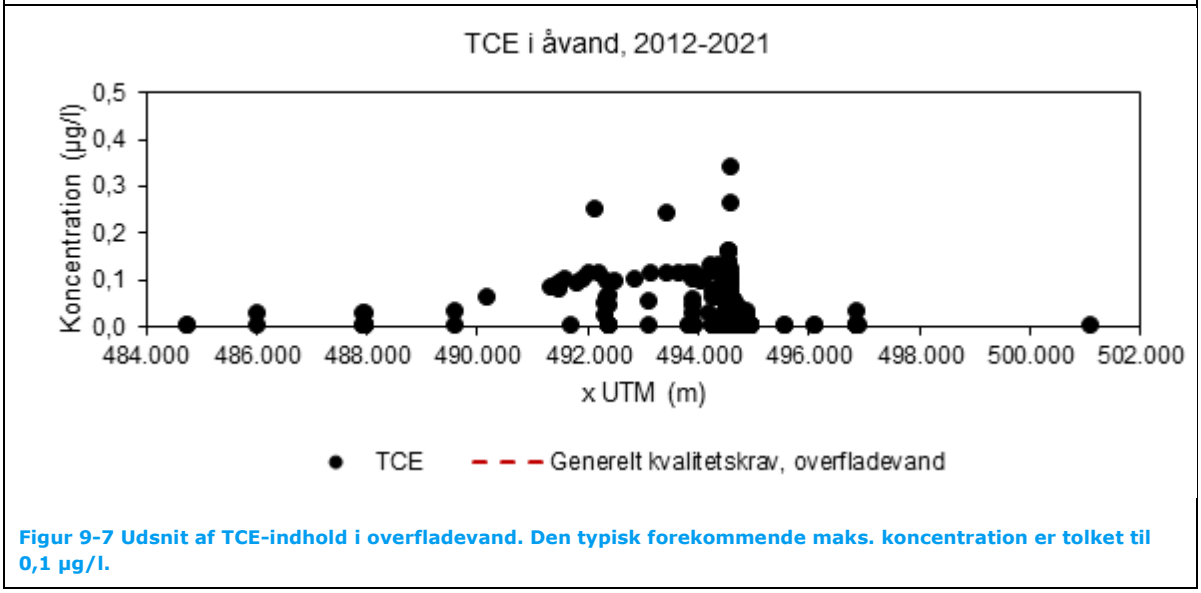


Figur 9-5 Udsnit af PCE-indhold i overfladevand. Den typisk forekommende maks. koncentration er tolket til 0,2 µg/l.

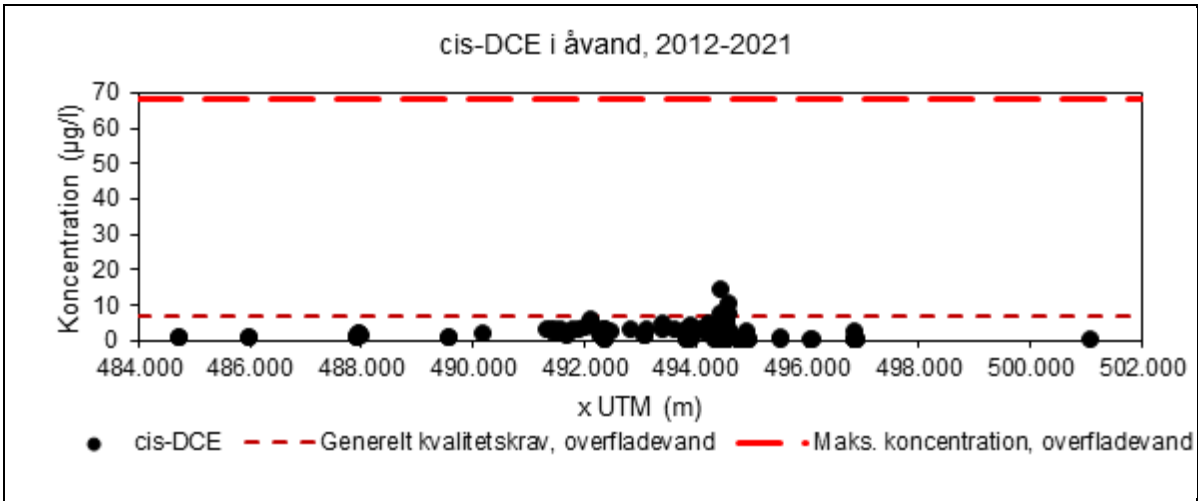
Confidential



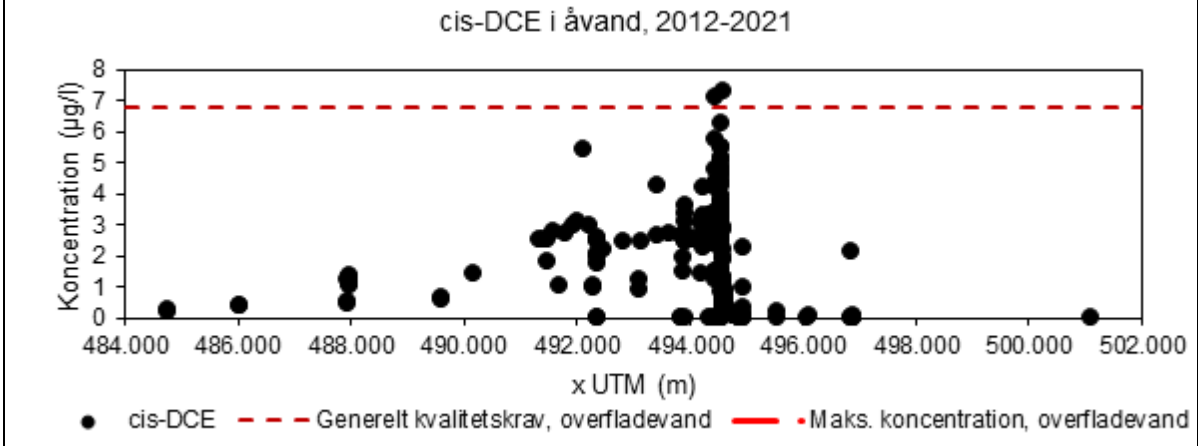
Figur 9-6 TCE-indhold i overfladevand samt generelt kvalitetskrav. Der anvendes ikke en maksimal koncentration i overfladevand for TCE.



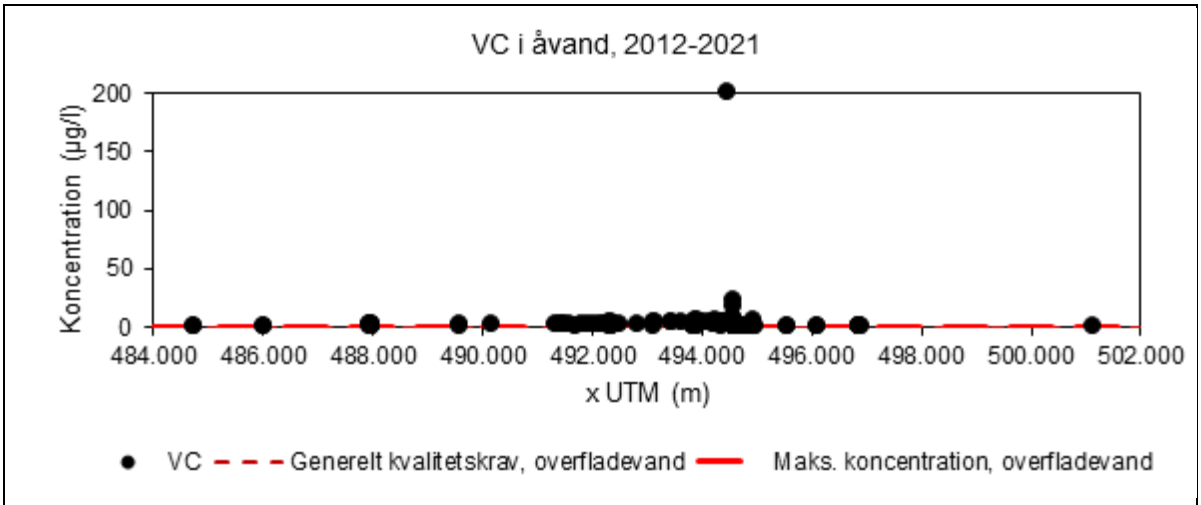
Figur 9-7 Udsnit af TCE-indhold i overfladevand. Den typisk forekommende maks. koncentration er tolket til 0,1 µg/l.



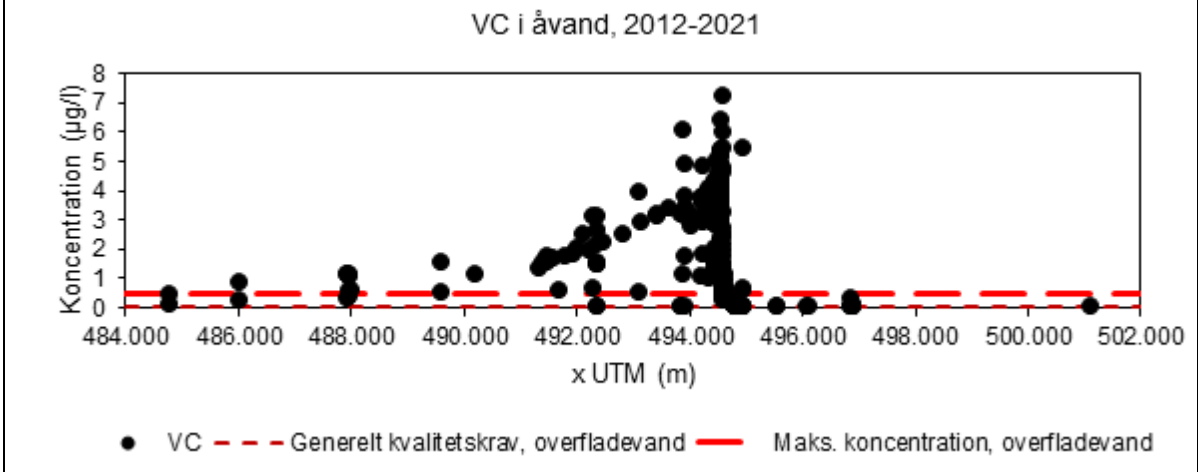
Figur 9-8 Cis-DCE-indhold i overfladevand samt generelt kvalitetskrav og maksimal koncentration i overfladevand.



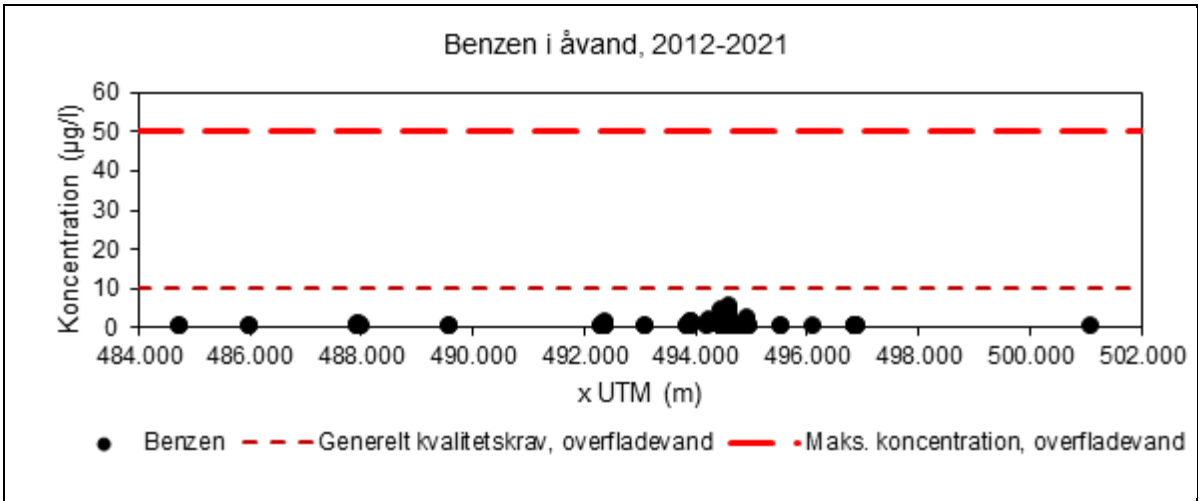
Figur 9-9 Udsnit af cis-DCE-indhold i overfladevand. Den typisk forekommende maks. koncentration er tolket til 3 µg/l.



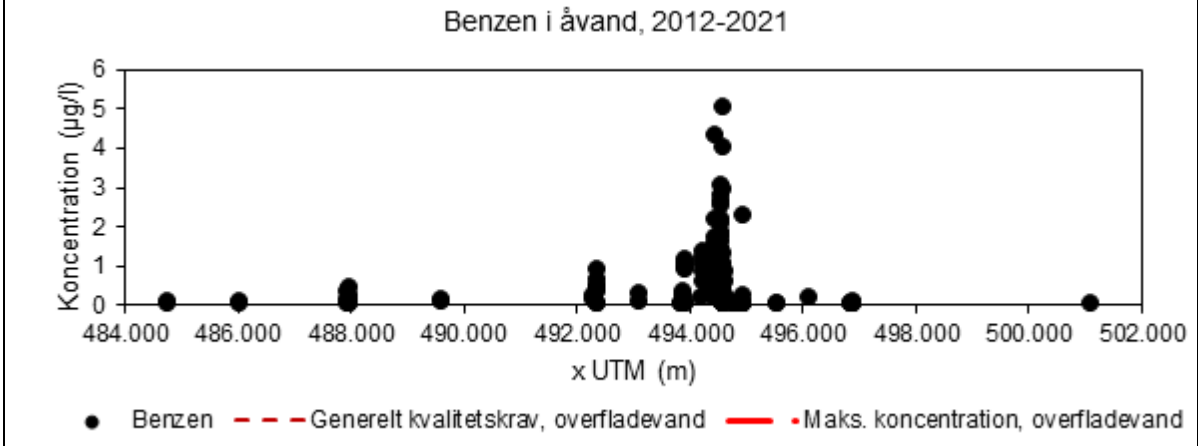
Figur 9-10 Vinylchlorid (VC) indhold i overfladevand samt generelt kvalitetskrav og maksimal koncentration i overfladevand.



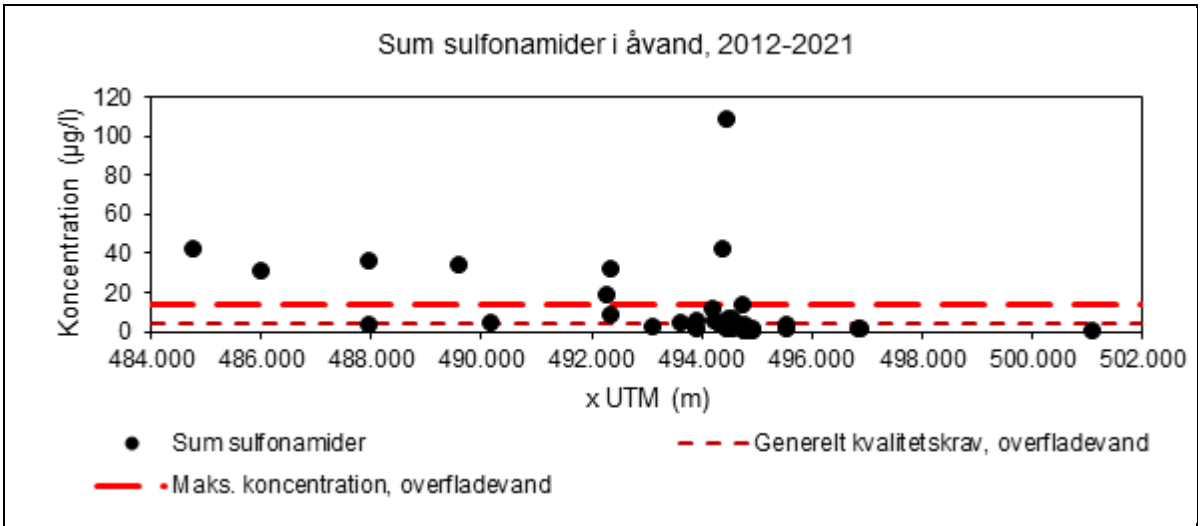
Figur 9-11 Udsnit af vinylchlorid (VC) indhold i overfladevand. Den typisk forekommende maks. koncentration er tolket til 3 µg/l.



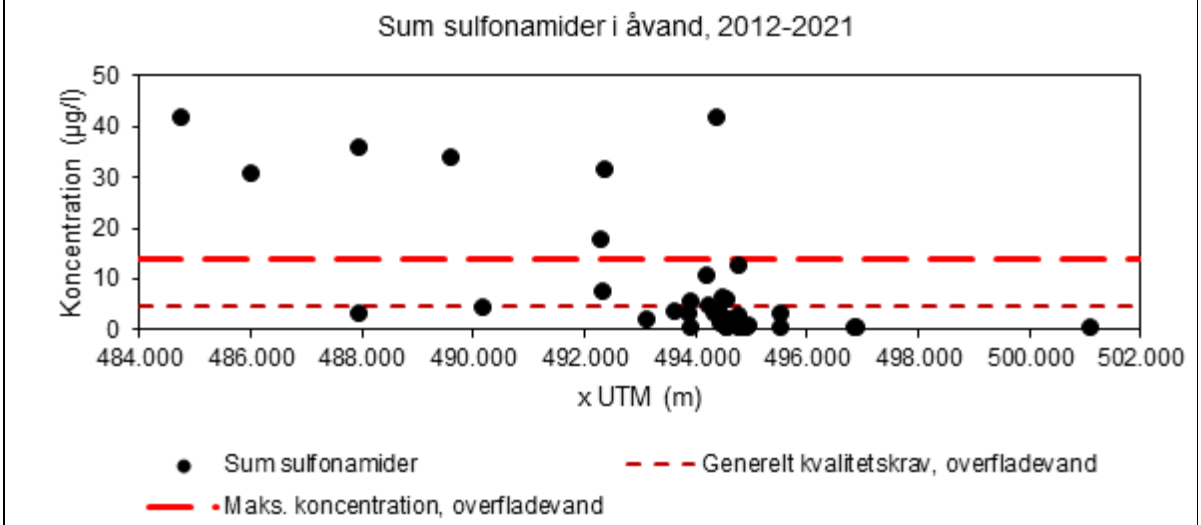
Figur 9-12 Benzen-indhold i overfladevand samt generelt kvalitetskrav og maksimal koncentration i overfladevand.



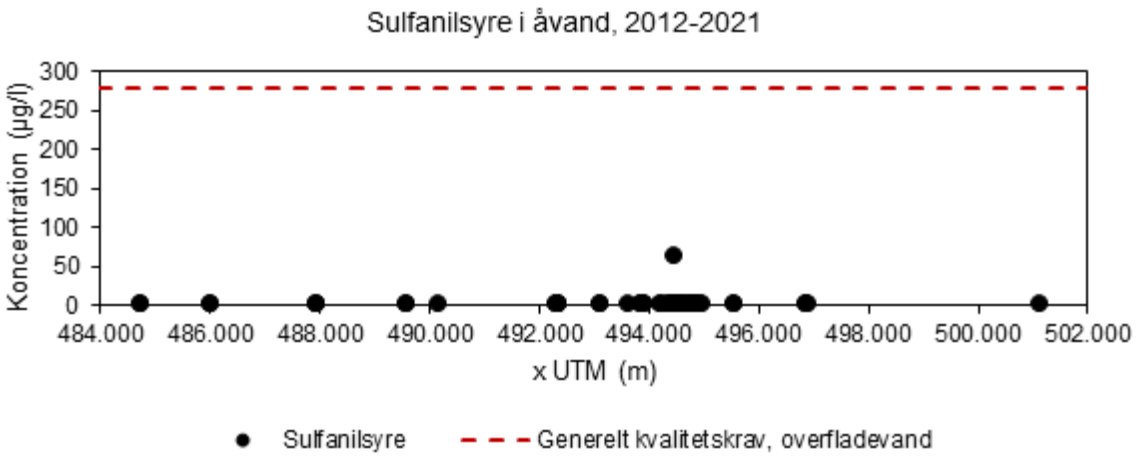
Figur 9-13 Udsnit af benzen-indhold i overfladevand. Den typisk forekommende maks. koncentration er tolket til 1 µg/l.



Figur 9-14 Indhold af sulfonamider ekskl. sulfanilsyre i overfladevand samt foreslået generelt kvalitetskrav og maksimal koncentration i overfladevand.

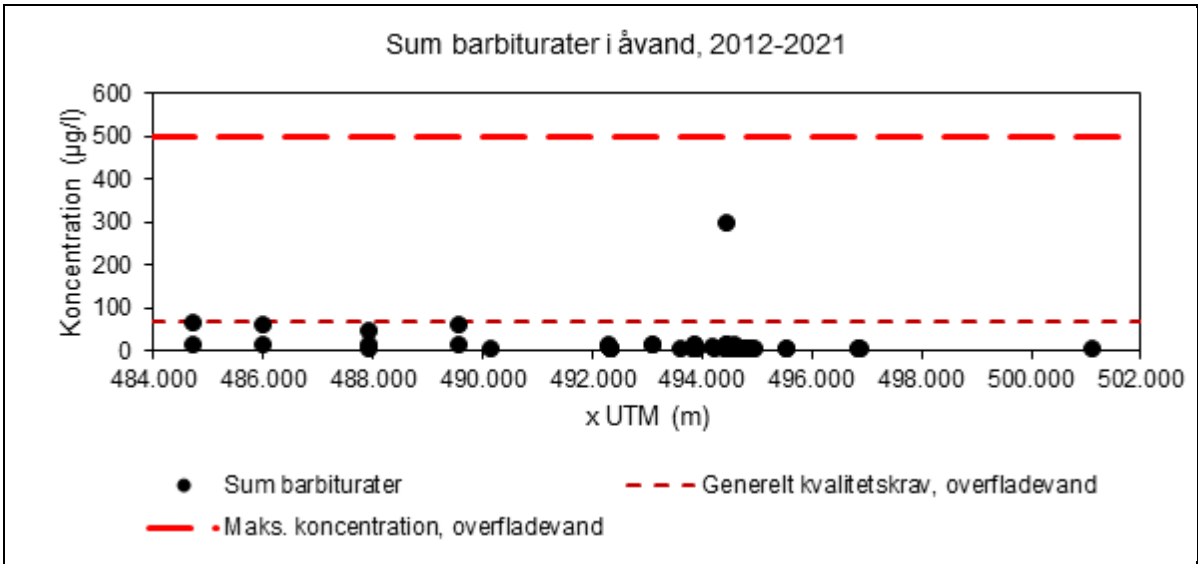


Figur 9-15 Udsnit af indhold af sulfonamider ekskl. sulfanilsyre i overfladevand. Den typisk forekommende maks. koncentration er tolket til 35 µg/l.

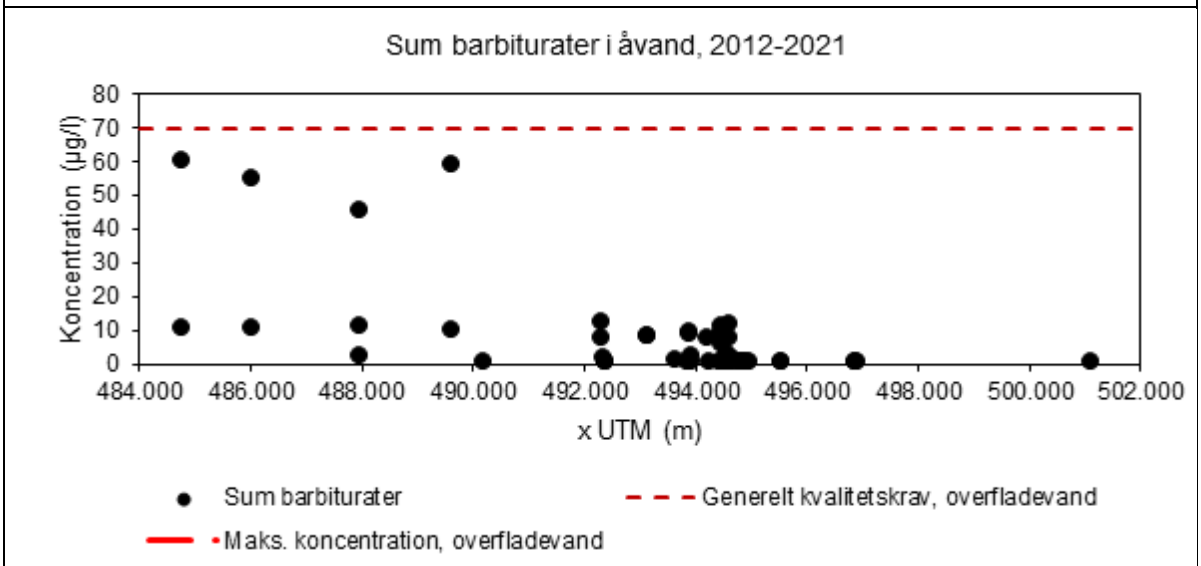


Figur 9-16 Sulfanilsyre-indhold i overfladevand samt foreslået generelt kvalitetskrav. Der er ikke fastsat en maksimal koncentration i overfladevand for sulfanilsyre. Detektionsgrænsen er plottet for prøver, hvor resultatet var under detektionsgrænsen (<0,1 eller <0,5 µg/l). Der er kun påvist indhold i én prøve. Den typisk forekommende maks. koncentration er tolket til <0,5 µg/l.

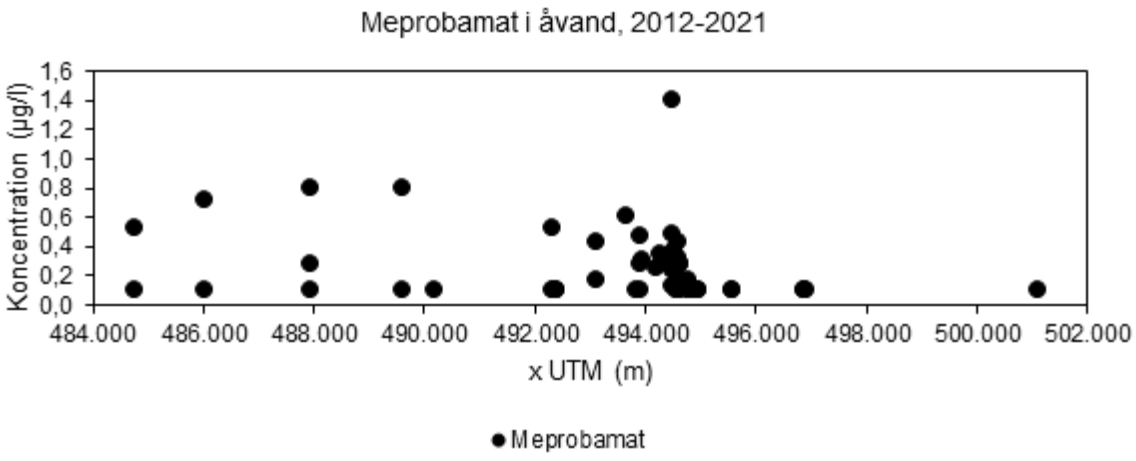
Confidential



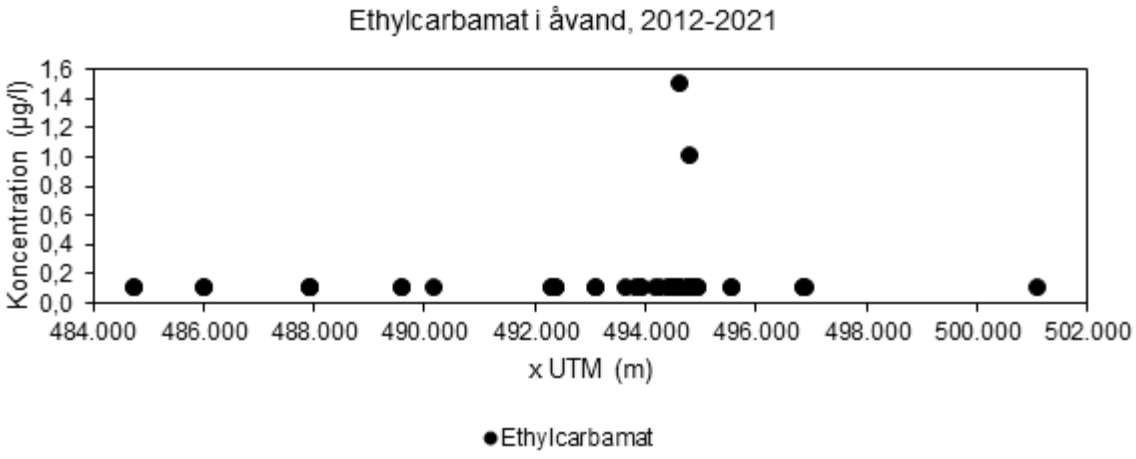
Figur 9-17 Indhold af barbiturater i overfladevand samt foreslået generelt kvalitetskrav og maksimal koncentration i overfladevand. Detektionsgrænsen er plottet for prøver, hvor resultatet var under detektionsgrænsen (<0,1 µg/l).



Figur 9-18 Udsnit af indhold af barbiturater i overfladevand. Detektionsgrænsen er plottet for prøver, hvor resultatet var under detektionsgrænsen (<0,1 µg/l). Den typisk forekommende maks. koncentration er tolket til 10 eller 50 µg/l. Bemærk at mange af de høje koncentrationer er knyttet til kampagnen i 2019, hvor der var tvivl om analysernes rigtighed /Floks, 2019/.



Figur 9-19 Meprobamat-indhold i overfladevand. Der er ikke fastsat et generelt kvalitetskrav og maksimal koncentration i overfladevand for meprobamat. Detektionsgrænsen er plottet for prøver, hvor resultatet var under detektionsgrænsen (<0,1 µg/l). Den typisk forekommende maks. koncentration er tolket til 0,5 µg/l.



Figur 9-20 Ethylcarbamat-indhold i overfladevand. Der er ikke fastsat et generelt kvalitetskrav og maksimal koncentration i overfladevand for ethylcarbamat. Detektionsgrænsen er plottet for prøver, hvor resultatet var under detektionsgrænsen (<0,1 eller 1 µg/l). Der er kun påvist indhold i én prøve. Den typisk forekommende maks. koncentration er tolket til <0,1 µg/l.

Stamdata om farmaceutiske stoffer

Tabel 9-1 20 centrale farmaceutiske stoffer udvalgt af /Draborg, 2021/ på baggrund af koncentrationsniveauer. Anvendelse og stofegenskaber er angivet, sidstnævnte hvor det er kendt.

Compound	Cas no.	Production and use	Distribution	Degradation
5-Allyl-5-isobutyl-barbituric acid	77-26-9	Act as a central nervous system depressants. Widely used as sedatives, hypnotics or narcotics, especially during the 1960s. Derived from barbituric acid. Share a 2,4,6-pyrimidintrione ring with up to three side chains.	Mobility: log(K_{ow})-values =-0.02-2.10 High to very high mobility Volatilization: Negligible	Hydrolysis: Low potential based on experiments and functional groups. Photolysis: Some may be susceptible to photolysis. Biodegradation: Not considered to be biodegradable, but removal of phenobarbital (not key compound) with degradation rates of 0.002 d^{-1} (anoxic) and 0.001 d^{-1} (oxic).
5-Butylbarbiturate	1953-33-9			
Allobarbital	52-43-7			
Amobarbital	57-43-2			
Barbital	57-44-3			
Isobutyl barbituric acid	42846-91-3			
Isopropyl barbituric acid	7391-69-7			
Pentobarbital	76-74-4			
Sulfacarbamide	547-44-4	Oldest and most commonly consumed antibiotics in Europe. About 100 derivatives of sulfanilamides produced since the 1930s.	Mobility: log(K_{ow})-values =-2.16-0.54 Very high mobility Volatilization: Negligible Dissociation: Both acid and base properties	Hydrolysis: Sulfonamide bond in several of the sulfonamides can break to produce sulfanilic acid while others are unlikely to undergo hydrolysis. Photolysis: Sulfaguanidine, sulfanilamide, and sulfanilic acid can be products of photochemical degradation of the heterocyclic sulfonamides. Biodegradation: Microbial degradation occurs under both aerobic and anaerobic conditions. May serve as sources of carbon, nitrogen or sulfur for microbes, when no more preferred sources are present.
Sulfacetamide	144-80-9			
Sulfadiazine	68-35-9			
Sulfadimidine	57-68-1			
Sulfaguanidine	57-67-0			
Sulfamethizole	114-82-1			
Sulfanilamide	63-74-1			
Sulfathiazole	72-14-0			
Sulfanilic acid	121-57-3			
Ethyl urethane	51-79-6	Used as a hypnotic in humans and an anesthetic in animals during the 1940s. Used in the production of meprobamate.	Mobility: log(K_{ow})-value =-0.15 Very high mobility Volatilization: Negligible	No information
Meprobamate	57-53-4	Introduced for medical use to humans in the 1950s, but has since been removed from the market due to undesirable side-effects. Produced from 2-methyl pentanal, formaldehyde, and ethyl urethane.	Mobility: log(K_{ow})-value =0.7 Very large mobility Volatilization: Negligible	Hydrolysis: Not expected but the primary hydrolysis product has been observed. Photolysis: Not expected based on the structure. Biodegradation: Considered persistent in groundwater, but degradation rates of 0.0001-0.3 d^{-1} observed. Indications of microbial activity as an important part of degradation.
N-N-diethylnicotinamide	59-26-7	Stimulant affecting the respiratory cycle and organs. Primarily used in the mid-twentieth century, but was found to have adverse side effects.	Mobility: log(K_{ow})-value =0.33 Very high mobility Volatilization: Negligible	Limited information.

Confidential

Tabel 9-2 Fysisk-kemiske egenskaber for udvalgte farmaceutiske stoffer /Draborg, 2021/.

Table A.1: List of key pharmaceuticals and selected properties. MW = molecular weight, Water sol. = water solubility. All properties are obtained from DTU Food (2020).*Not experimental

Compound name	CAS no.	MW [g/mol]	Water sol. [mg/L]	Log K_{ow}	Log K_{oc}[a]	Vapour pressure [Pa]	K_H [Pa·m^3/mol]	pK_a/pK_b
5-Allyl-5-isobutylbarbituric acid	77-26-9	224.3	1,700	1.87	1.94	3.4E-8	9.3E-9*	7.9/-
5-Butylbarbiturate	1953-33-9	184.2	11,550*	0.77	1.33	1.4E-8	2.2E-10*	4.6/-
Allobarbital	52-43-7	208.2	1,810	1.15	1.54	2.0E-8	1.0E-9*	7.9/-
Amobarbital	57-43-2	226.3	603	2.07	2.05	2.0E-8	8.4E-9 *	7.9/-
Barbital	57-44-3	184.2	7,460	0.65	1.26	4.3E-8	5.4E-10 *	7.9/-
Isobutyl barbituric acid	42846-91-3	184.2	17,170*	0.57	1.22	2.3E-8	2.4E-10*	4.6/-
Isopropyl barbituric acid	7391-69-7	170.2	5,960	-0.02	0.90	5.2E-8	1.4E-10*	4.6/-
Pentobarbital	76-74-4	226.3	679	2.10	2.07	4.1E-8	1.8E-8*	7.9/-
Sulfacarbamide	547-44-4	215.2	1,200	-1.00*	0.50	1.8E-5	3.0E-7*	5.8/1.8
Sulfacetamide	144-80-9	214.2	12500	-0.96	0.53	4.4E-6	7.9E-8*	5.3/1.8
Sulfadiazine	68-35-9	250.3	77	-0.09	1.39	7.0E-7	6.2E-9	6.5/2.1
Sulfadimidine	57-68-1	278.3	1,500	0.19	1.55	9.1E-7	2.2E-8*	7.2/3.1
Sulfaguanidine	57-67-0	214.2	2,200	-1.22	0.35	1.1E-5	5.9E-9*	12.6/1.8
Sulfamethizole	114-82-1	270.3	1,050	0.54	1.74	2.2E-7	9.3E-9*	5.3/1.8
Sulfanilamide	63-74-1	172.2	7,500	-0.62	0.72	9.8E-4	8.3E-7*	10.7/1.8
Sulfathiazol	72-14-0	255.3	373	0.05	1.07	4.3E-6	5.5E-8*	7.5/2.3
Sulfanilic acid	121-57-3	173.2	10,800	-2.16	-0.29	3.5E-7	1.5E-9*	0.3/3.3
Ethylurethane	51-79-6	89.1	480,000	-0.15	0.76	55.3	6.5E-3	12/-
Meprobamate	57-53-4	218.3	4,700	0.7	1.15	0.11	2.6E-3*	11.7/-
N-N-diethylnicotinamide	59-26-7	178.2	1,000,000	0.33	1.01	0.29	1.8E-3*	-/3.4

[a] Determined based on K_{ow} by EPI KOCWIN models.

BILAG 2
LITTERATURSØGNING

Confidential

Proces/teknik	Specifikke teknikker	Søgeord proces/teknik (ENGELSK)	Klorerede ethener (PCE, TCE)	Klorerede ethener (DCE, VC)	Kulbrinter, BTEX	Barbiturater	Sulfonamider	Meprobamat; ethylcarbamat
Søgeord, stoffer (ENGELSK)			Chlorinated ethenes; chlorinated solvents; CAH; perchloroethylene; perchloroethene; tetrachloroethylene; tetrachloroethene; perc; trichloroethylene; trichloroethene; TCE; PCE	Chlorinated ethenes + degradation products; chlorinated solvents + degradation products; vinyl chloride; VC; dichloroethylene; dichloroethene; cis-DCE; DCE	TPH; Benzene; hydrocarbons; BTEX	Barbiturates; 5-allyl-5-isobutyl-barbituric acid, butalbital, allylbarbital; 5-butylbarbiturate, 5-butylbabituric acid, barbituric acid; allobarbital, allylbarbitural, diallylbarbital; amobarbital; barbital, barbitone, ethylbarbital; isobutyl barbituric acid; isopropyl barbituric acid; pentobarbital, pentobarbitone	Sulfonamides; sulfanilsyre; sulfanilic acid; sulfacarbamide, sulfanilurea, sulfanilcarbamid; sulfacetamide, acetosulfamine; sulfadiazine, sulfapyrimidine; sulfadimidine, sulfamethazine; sulfaguanidine; sulfamethizole; sulfanilamide; sulfathiazole	Meprobamat; ethylcarbamat; urethan; meprobamate; ethyl carbamate; ethyl urethane; pharmaceutical; PHARMACEUTICALLY ACTIVE COMPOUNDS
Relevante processer		Degradation; biodegradation; decomposition; oxidation; reduction; hydrolysis; adsorption. sorption; volatilization; photolysis; photodissociation				Tag udgangspunkt i referencer fra HELDR speciale; "Degradation + barbiturates"; keyword = "primidone"	Tag udgangspunkt i referencer fra HELDR speciale; "Degradation + sulfonamides"	Tag udgangspunkt i referencer fra HELDR speciale; "Degradation + meprobamate"; Keyword = "meprobamate". FindIt resultater: "ethyl carbamate"/"ethyl urethane" + groundwater --> Balbarini "ethyl carbamate"/"ethyl urethane" + degradation --> food products
Generel søgning på in situ afværgemetoder		Remediation; groundwater remediation, in situ remediation; in situ; plume remediation	Fokus på nyere litteratur/teknologi	Fokus på nyere litteratur/teknologi				
Reaktiv væg		Reactive barrier; PRB						
	ZVI	Zero-valent iron; ZVI; sulfidised ZVI e.g. S-MicroZVI						
	ZVI kombination med anden reaktant	Activated carbon; GAC; Trap&Treat; BOS100; EZVI, Provect-IR, Nano-ZVI + PHB/PHA						
	Aktivt kul	Activated carbon; GAC; PlumeStop; Trap&Treat						
Kemisk oxidation		Oxidation; Chemical oxidation; ISCO						
	C-sparging med ozon	C-sparging; ozone						
	H202	H202; hydrogen peroxide						
	Fenton's reagent/modificeret Fenton's	Fenton; Fenton's; modified Fenton's						
	Aktiveret persulfat	Persulfate; activated persulfate						
	Permanganat	Permanganate						
Biologisk nedbrydning		Degradation; biodegradation; aerobic degradation; anaerobic degradation; bio barrier						
	Aerob bio-oxidation	Bio-oxidation						
	Anaerob oxidation og reduktion	Anaerobic oxidation; anaerobic reduction						
	Stimuleret sekventiel aerob/anaerob biologisk nedbrydning	Enhanced degradation; sequential degradation;						
Airsparging og on-site behandling		Airsparging; in well aeration						
Phytoremediering		Phytoremediation; treeWell						

Farvekode:

	Højeste prioritet		**Sekundær prioritet**		**Lavt prioriteret**

	Chemical category							Scale tested			Remediation technology							Other information					
ID #	Chlorinated ethenes (PCE, TCE)	Chlorinated ethenes (DCE, VC)	BTEX	Barbiturates	Sulfonamides	Meprobamate; ethylcarbamate	Other pharmaceuticals	Laboratory scale	Pilot scale	Full scale	PRB	(In situ) chemical oxidation/ISCO	Bioremediation	(In situ) chemical reduction/ISCR	Electrochemical remediation	Airsparging / biosparging	Phytoremediation	Rates provided?	Paper type	Medium	Comment/description	Year	Reference
1				x	x	x												Yes	Review		Nedbrydningsrater; Review	2017	The uncertainty of biodegradation rate constants of emerging organic compounds in soil and groundwater - A compilation of literature values for 82 substances. Greskowiak, J.; Hamann, E; Burke, Victoria, Massmann, G. Water Reseach 126 (2017) 122-133
2					x	x												Yes	Field study	Wastewater, surface water	Field study of stream receiving WW effluent. Half-life of pharma in shallow groundwater: Meprobamate - 11 d, Sulfamethoxazole - 69 d.	2016	Bradley, P. M., Barber, L. B., Clark, J. M., Duris, . W., Foreman, W. T., Furlong, E. T., Givens, C. E., Hubbard, L. E., Hutchinson, K. J., Journey, C. A., Keefe, S. H., Kolpin, D. W., 2016. Pre/post-closure assessment of groundwater pharmaceutical fate in a wastewater-facility-impacted stream reach. SCience of the Total Environment, 568:916-925.
3							x	x										(Yes)	Review		Review; Antibiotics	2016	A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation. Mukherjee, R.; Kumar, R.; Sinha, A.; Lama, Y.; Saha, A. K. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 46(5):443-446
4	x							x	x			x						Yes	Lab study and in situ field test	Groundwater	Micro nano bubbles of ozone remain stable in water for long periods. High removal rate of TCE in groundwater wells (99%); removal rate slowed for TCE concentrations below 0,01 mg/l	2018	Application of ozone micro-nano-bubbles to groundwater remediation. Limin, H.; Xia, Z. Journal of Hazardous Materials. 2018. 342:446-453
5			x				x		x										Case study	Groundwater	Pharma. production plant; on site	2017	Pharmaceuticals, benzene, toluene and chlorobenzene removal from contaminated groundwater by combined UV/H2O2 photo-oxidation and aeration. Lhotský, O.; Krákorová, E.; Mašín, P.; Žebrák, R.; Linhartová, L.; Křesinová, Z.; Kašlík, J.; Steinová, J.; Rødsand, T.; Filipová, A.; Petrů, K.; Kroupová, K.; Cajthaml, T. Water Research. 120:245-255.
6			x				x		x										Case study	Groundwater	Pharma. production plant; on site; in stu	2017	Assessment of biodegradation potential at a site contaminated by a mixture of BTEX, chlorinated pollutants and pharmaceuticals using passive sampling methods – Case study. Lhotský, O.; Krákorová, E.; Linhartová, L.; Křesinová, Z.; Steinová, J.; Dvořák, L.; Rødsand, T.; Filipová, A.; Kroupová, K.; Wimmerová, L.; Kukačka, J.; Cajthaml, T. Science of the Total Environment 607-608:1451-1465.
7					x														Review	Groundwater; Surface water	Chemical properties	2006	Sufonamides in the environment as vetenary drugs. Sukul, P.; Spiteller, M. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 167. (book chapter)
8				x				x											Lab study	Soil	Pentobarbital	2018	Stability of pentobarbital in soil. Bagsby, C.; Saha, A.; Goodin, G.; Siddiqi, S.; Farone, M.; Farone, A.; Kline, P. C. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 53:3, 207-213.
9					x			x												Groundwater; Wastewater		2009	Investigation of the fate of sulfonamides downgradient of a decommissioned sewage farm near Berlin, Germany. Richter, D.; Massmann, G.; Taute, T.; Duennbier, U. Journal of Contaminant Hydrology, 106(3-4):183-194.
10					x	x														Groundwater		1998	Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review. B. Halling-Sorensen j , S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Liitzhofl and S.E. Jorgensen. Chemosphere, 36(2):357-393
11	x	x						x	x		x		x						Review	Groundwater	Biochar proposed as eco-fiendly alternative to AC, but is not effective for VC. Polyhydroxyalkanoates (PHA) from renewable sources as a slowly degrading electron donor, MET (microbial-electrochemical technologies) for sequential reductive-oxidative treatment which also favors oxidation of less chloriated ethenes	2021	Combined Strategies to Prompt the Biological Reduction of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons: New Sustainable Options for Bioremediation Application. Marta M. Rossi , Edoardo Dell'Armi , Laura Lorini, Neda Amanat , Marco Zeppilli , Marianna Villano and Marco Petrangeli Papini, Bioengineering 2021, 8, 109.
12	x	x								x			x								PeroxyChem. ELS microemulsion, is an lechitinbased reagent of organic carbon to enhance anaerobic bioremediation of chlorinated ethenes and concurrent CrVI reduction. An upstream low-flow P&T system was maintained over the treatment period to delay fast downstream diffusion of amendments	2020	Full-scale application of ELS® microemulsion Technology for the Treatment of an Aquifer Contaminated with perchloroethylene and trichloroethylene via Ehnanced Reductive Dechlorination. A. Leombruni, F. Morlacchi, L. Collina, D. Leigh, M. Mueller. IAH-Italian Journal of Groundwater (2020) - AS32 - 434: 73 - 80
13	x	x						x				x							Lab study	Groundwater	Silica-permanganate gel as a slow release oxidant	2016	Injectable silica–permanganate gel as a slow-release MnO4 source for groundwaterremediation: rheological properties and releasedynamics. S. Yang,M. Oostrom,M. J. Truex,G. Li and L. Zhong. Environ. Sci.: Processes Impacts,2016,18,256
14	x	x							x				x	x					Case study	Groundwater	Effektiv overfor de initielt høje VC koncentrationer i grundvand	2020	Wu, Naijin; Zhang, Wen; Wei, Wenxia; Yang, Sucai; Wang, Haijian; Sun, Zhongping; Song, Yun; Li, Peizhong; Yang, Yong. Field study of chlorinated aliphatic hydrocarbon degradation in contaminated groundwater via micron zero-valent iron coupled with biostimulation. Chemical Engineering Journal, Volume 384, 15 March 2020, 123349
15	x	x						x				x	x	x					Lab study	Groundwater	Complete removals of PCE and other CAHs were obtained using permeable ZVI column followed by UV/Fe/PDS process	2020	Reductive/oxidative degradation of tetrachloroethene and its transformation products using combination of permeable ZVI column and UV/Fe/peroxydisulfate system: RSM design and synergy effect study Mahsa Moradi, Akbar Eslami. Journal of Water Process Engineering Volume 36, August 2020, 101288

	Chemical category							Scale tested			Remediation technology							Other information					
ID #	Chlorinated ethenes (PCE, TCE)	Chlorinated ethenes (DCE, VC)	BTEX	Barbiturates	Sulfonamides	Meprobamate; ethylcarbamate	Other pharmaceuticals	Laboratory scale	Pilot scale	Full scale	PRB	(In situ) chemical oxidation/ISCO	Bioremediation	(In situ) chemical reduction/ISCR	Electrochemical remediation	Airsparging / biosparging	Phytoremediation	Rates provided?	Paper type	Medium	Comment/description	Year	Reference
16	x	x							x					x					Case study	Groundwater	Sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI); no accumulation of DCE and VC	2020	Garcia, Ariel Nunez; Boparai, Hardiljeet K.; Chowdhury, Ahmed I.A.; de Boer, Cjestmir V.; Kocur, Chris M.D.; Passeport, Elodie; Lollar, Barbara Sherwood; Austrins, Leanne M.; Herrera, Jose; O'Carroll, Denis M. Sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI) for in situ treatment of chlorinated solvents: A field study. Water Research Volume 174, 1 May 2020, 115594
17	x	x							x					x	x				Case study	Groundwater	Combining nZVI and elektrokinetic treatment; not effeicient in reducing VC	2020	Combining nanoscale zero-valent iron with electrokinetic treatment for remediation of chlorinated ethenes and promoting biodegradation: A long-term field study. Marie Czinnerova, Ondrejka Voloscukova, Kristýna Markova, Alena Sevcu, Miroslav Cerník, Jaroslav Nosek. Water Research Volume 175, 15 May 2020, 115692
18	x	x							x					x					Case study	Groundwater	This pilot study, failed to provide a sustainable effect on CE contamination; however, it provided valuable insights into induced hydrogeochemical and microbial processes that could help in designing full-scale applications.	2020	Czinnerova, Marie; Nguyen, Nhung H. A.; Nemecek, Jan; Mackenzie, Katrin; Boothman, Christopher; Lloyd, Jonathan; Laszlo, Tamas; Spanek, Roman; Cernik, Miroslav & Sevcu, Alena. In situ pilot application of nZVI embedded in activated carbon for remediation of chlorinated ethene-contaminated groundwater: effect on microbial communities. Environ Sci Eur (2020) 32:154
19	x							X					X	X					Lab study	Groundwater	nano iron-biochar composite (nZVI/BC) was tested to remediate contaminated groundwater.	2021	Semerad, J, Sevcu, A, Nguyen, NHA, Hrabak, P. Spanek, R, Bobcikova, K, Pospiskova, K, Filip, J, Medrik, I, Kaslik, J et al. Discovering the potential of an nZVI-biochar composite as a material for the nanobioremediation of chlorinated solvents in groundwater: Degradation efficiency and effect on resident microorganisms. Chemosphere. Volume 281, October 2021, 130915.
20		x								x			x			x					Effective oxygen delivery was achieved to a depth of 17–18 m below the water table and to beyond 25 m laterally. Based on dissolved concentrations, over 99% of the initial mass was removed.	2009	Aerobic bioremediation of 1,2 dichloroethane and vinyl chloride at field scale. Gregory B.Davisa, Bradley M. Patterson, Colin D.Johnston. Journal of Contaminant Hydrology Volume 107, Issues 1–2, 26 June 2009, Pages 91-100
21	x	x						x							x				Lab study + review	Groundwater	In laboratory, complete electrochemical removal of chlorinated ethenes in undivided flow-through reactors is reported when using palladized iron (Fe) cathodes (C) and cast Fe anodes (A).	2020	Selecting Electrode Materials and Sequence for Electrochemical Removal of Chlorinated Ethenes in Groundwater. Bente Højlund Hyldegaard & Lisbeth M. Ottosen. Water Air Soil Pollut (2020) 231: 290
22	x							X							x				Lab study		In the reductive reactor, a dechlorinating mixed inoculum received reducing power to perform the reductive dechlorination of perchloroethylene (PCE) through a cathode chamber, while the less chlorinated daughter products were removed in the oxidative reactor, which supported an aerobic dechlorinating culture through in situ electrochemical oxygen evolution	2019	Reductive/Oxidative Sequential Bioelectrochemical Process for Perchloroethylene Removal. Marco Zeppilli , Edoardo Dell'Armi, Lorenzo Cristiani, Marco Petrangeli Papini and Mauro Majone.Water 2019, 11, 2579
23	x	x						x			x		x						Lab study	Groundwater	An anaerobic/aerobic permeable reactive barrier system consisting of four different functional layers was designed to remediate PCE-contaminated groundwater. 99%, 98%, 90%, 92% of PCE, TCE, DCE and VC removed respectively	2017	In situ remediation of tetrachloroethylene and its intermediates in groundwater using an anaerobic/aerobic permeable reactive barrier. SheJiang Liu, QinMing Yang, YongKui Yang, Hui Ding, Yun Qi. Environ Sci Pollut Res (2017) 24:26615–26622
24	x	x								x	x		x	x					Case study	Groundwater	PeroxyChem. EHC Liquid mix and ELS Microemulsion injected to promote both ISCR and ERD. Effective contaminant removal also for daughter products	2020	Field application of a reagent for in situ chemical reduction and enhanced reductive dichlorination treatment of an aquifer contaminated with tetrachloroethylene (pce), trichloroethylene, 1,1-dichloroethylene, dichloropropane and 1,1,2,2-tetrachloroethane (r-130). Alberto Leombruni*, Michael Mueller, Alan Seech, Daniel Leigh. Environmental Engineering and Management Journal. October 2020, Vol. 19, No. 10, 1791-1796
25	x	x							x				x	x					Case study	Groundwater	The objective of this study was to evaluate the effectiveness of enhanced bioremediation of PCE-contaminated groundwater with the supplement of nanoscale zero-valent iron (nZVI) contained long-lasting emulsified colloidal substrate (LECS) at a PCE-contaminated site. Complete degradataion observed of both PCE and degradation products. Complete degradation observed over time with no accumulation of DCE and VC.	2016	Sheu, Y.T.; Lien, P.J.; Chen, K.F.; Ou, J.H.; Kao, C.M. Application of NZVI-contained emulsified substrate to bioremediate PCE-contaminated groundwater – A pilot-scale study. Chemical Engineering Journal, Volume 304, 2016, pp. 714-727
26				x	x	x	x												Database study	Skin	Compilation of drugs with photosensitising potential; photolysis	2020	The frequency of photosensitizing drug dispensings in Austria and Germany: a correlation with their photosensitizing potential based on published literature. Hofmann, G. A., Gradl, G., Schulz, M., Haidinger, G., Tanew, A., Weber, B. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* , 34(3):589-600.
27				x				x											Lab study	Aqueous solutions	Photolysis	1982	Photochemical ring opening of barbital. Barton, H., Bojarski, J., Mokrosz, J. *Tedrahedron Letters* , 23(20):2133-2134.
28				x				x					x						Lab study	Bacterial growth medium	Bacterial degradation of 19 barbiturates.	1983	Induction by barbiturates of a cytochrome P-450-dependent fatty acid monooxygenase in Bacillus megaterium: Relationship between barbiturate structure and inducer activity. Kim, B. H., Fulco, A. J. *Biochemical and Biophysical Research Communications* , 116(3):843-850.
29				x				x											Review	Human body fluids	Metabolites from intake by humans	1965	The Metabolites of the Barbiturates. Moss, M. S. *Proceedings of the Association of Clinical Biochemists* , 3(6):218-221.
30				x		x		x	x				x					No	Conference proceedings	Aerobic soil	Plant uptake	2014	Plant uptake and soil degradation of PPCPs. Fu, Q., Wu, S., Li, I., Gan, J. *Conference proceedings* . 248th ACS National Meeting and Exposition, San Francisco, USA. August 11th, 2014

	Chemical category							Scale tested			Remediation technology							Other information					
ID #	Chlorinated ethenes (PCE, TCE)	Chlorinated ethenes (DCE, VC)	BTEX	Barbiturates	Sulfonamides	Meprobamate; ethylcarbamate	Other pharmaceuticals	Laboratory scale	Pilot scale	Full scale	PRB	(In situ) chemical oxidation/ISCO	Bioremediation	(In situ) chemical reduction/ISCR	Electrochemical remediation	Airsparging / biosparging	Phytoremediation	Rates provided?	Paper type	Medium	Comment/description	Year	Reference
31						x		x										Yes	Conference proceedings	Wastewater; Pure water	Sonolysis	2011	Effectiveness of sonolysis in degrading polar pharmaceuticals in different water matrices. Baik, S., Nalbur, B. E., Ibrahim, M., Jensen, J. N., Aga, D. S. *Conference proceedings* . 242nd ACS National Meeting and Exposition, Denver, USA. August 31st, 2011
32							x											No	Note	-	Nikethamid/ N,N-diethylnicotinamid/ Coramine	1940	Coramine. Unknown. *The Lancet* , 236(6098):50
33							x											No	Cover note	-	Nikethamid/ N,N-diethylnicotinamid/ Coramine. Summary of history	2018	Coramine and other analeptics. Ball, C. M., Featherstone, P. J. *Anaesthesia and intensive care* , 45(1):3-5
34				x				x										No	Lab study	Aqueous solutions	Allobarbital/5,5-diallylbarbituric acid, hydrolyse, various pH	1976	Kinetics and Mechanism of Degradation of Some 5-Allylbarbituris Acid Derivatives. Hermann, T. *Pharmazie* , 31(6):368-372.
35					x	x	x	x	x										Lab/pilot study	Wastewater; Surface water	O3 and O3 + H2O2	2006	Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. Snyder, S. A., Wert, E. C., Rexing, D. J., Zegers, R. E., Drury, D. D. *Ozone: Science and Engineering* , 28(6):445-460
36				x		x	x		x									Yes	Pilot study	Wastewater; Surface water	AOP, non-thermal plasma	2010	An evaluation of a pilot-scale nonthermal plasma advanced oxidation process for trace organic compound degradation. Gerrity, D., Stanford, B. D., Trenholm, R. A., Snyder, S. A. *Water Research* , 44:493-504.
37							x												Encyclopedia	Medicine	Nikethamid/ N,N-diethylnicotinamid/ Coramine	2016	Nikethamide. Meyler's Side Effects of Drugs (sixteenth edition), editor: Aronson, J. K., Elsevier.
38				x		x	x	x											Lab study	Wastewater	UV / H2O2	2010	Evaluation of UV/H2O2 treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. Rosario-Ortiz, F. L., Wert, E. C., Snyder, S. A. *Water Research* , 44:1440-1448.
39	x	x						x	x				x						Case study	Groundwater	Up to 93% of TCE removal was observed (TCE dropped from 0.14 to 0.01 mg/L) after 59 days of γ-PGA injection, and TCE dechlorination byproducts were also biodegraded subsequently. In this study, a neutral condition was maintained due to the release of amine functional groups from γ-PGA, and thus, VC accumulation could be prevented.	2019	Application of g-PGA as the primary carbon source to bioremediate a TCE-polluted aquifer: A pilot-scale study. S.G. Luo, S.C. Chen, W.Z. Cao, W.H. Lin, Y.T. Sheu, C.M. Kao. Chemosphere Volume 237, December 2019, 124449
40	x	x						x	x				x						Lab/pilot study	Groundwater	A modified γ-poly-glutamic acid (m-PGA) was developed for continuous substrate supplement and pH control to bioremediate trichloroethene (TCE)-contaminated groundwater. After 55 days of m-PGA injection, about 96% of TCE could be dechlorinated without byproduct accumulation.	2021	Enhanced bioremediation of trichloroethene-contaminated groundwater using modified γ-PGA for continuous substrate supplement and pH control: Batch and pilot-scale studies. S.G.Luo, C.C.Chien, Y.T.Sheu, F.Verpoort, S.C.Chen, C.M.Kao.Journal of Cleaner Production Volume 278, 1 January 2021, 123736
41	x	x						x	x				x	x					Lab/pilot study	Groundwater	A self-made soybean oil emulsion (SOE) was used as the electron donor and was added to liquid ferrous lactate (FL), the chemical reductant. Both tests revealed that SOE+FL accelerated TCE degradation and minimized the accumulation of DCE and VC to a greater extent than SOE alone after 160 days of observation.	2021	Liu, Min-Hsin; Hsiao, Chung-Ming; Lin, Chih-En; and Leu, Jim. Application of Combined In Situ Chemical Reduction and Enhanced Bioremediation to Accelerate TCE Treatment in Groundwater. Appl. Sci. 2021, 11(18), 8374;
42	x	x										x		x					Commercial	Groundwater	BOS100(R) is activated carbon that has been impregnated with metallic iron. Contaminants are “trapped” by the activated carbon and then degraded by reaction with the metallic iron. Degradation products such as vinyl chloride are claimed not to be a problem since these compounds remain locked up within the carbon and are subsequently degraded.		RPI Remediation Products Inc. Brief description of BOS 100® https://www.trapandtreat.com/wp-content/uploads/2013/04/D-BOS-100-1.pdf
43	x	x								x			x	x					Commercial	Groundwater	Emulsified ZVI, Provect-IR ™ added to enhance abiotic and biotic reductive dechlorination. Succesful removal of TCE, less succesful for cis-DCE		EZVI and Provect-IR™ - In Situ Chemical Reduction (ISCR) Reagents for Source Area and Dissolved Plume Destruction . Provectus Environmental Products. Case study - Manufacturing Facility, East Orange, New Jersey https://www.provectusenvironmental.com/ezvi/East_Orange_EZVI_and_P-IR_Case_Study.pdf
44	x								x				x		x				Lab study	Synthetic medium	In the reductive reactor, a dechlorinating mixed inoculum received reducing power to perform the reductive dechlorination of perchloroethylene (PCE) through a cathode chamber, while the less chlorinated daughter products were removed in the oxidative reactor, which supported an aerobic dechlorinating culture through in situ electrochemical oxygen evolution	2019	Marco Zeppilli,Edoardo Dell’Armi,Lorenzo Cristiani,Marco Petrangeli Papini and Mauro Majone. Reductive/Oxidative Sequential Bioelectrochemical Process for Perchloroethylene Removal. Water 2019, 11(12), 2579
45				x	x	x	x	x										Yes	Lab study	Wastewater; biochar	Commercially available GAC performed better than biochar for all compunds considered.	2020	Yanala, S. R., Pagilla, K. R., 2020. Use of biochar to produce reclaimed water for irrigation use. Chemosphere, 251:126-403.
46				x	x	x	x		x									No	Pilot study	Wastewater; GAC	Simultaneous ozone and GAC treatment of WW. O3 alone: Partial removal of Primidone and Meprobamate, almost complete removal of Sulfamethoxazole. Primidone and mepro: combination increases removal efficiency.	2019	Vatankhah, H., Riley, S. M., Murray, C., Quiñones, O., Steirer, K. X., Dickenson, E. R. V., Bellona, C., 2019. Simultaneous ozone and granular activated carbon for advanced treatment of micropollutants in municipal wastewater effluent. Chemosphere, 234:845-854.
47					x	x	x											No	Field study	Wastewater; Groundwater	Field study of the aquifer around Mexico City	2018	Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. Lesser, L. E., Mora, A., Moreau, C., Mahlknecht, J., Hernández-Antonio, A., Ramírez, A. I., Barrios-Piña, H. Chemosphere, 198:510-521.

	Chemical category							Scale tested			Remediation technology							Other information					
ID #	Chlorinated ethenes (PCE, TCE)	Chlorinated ethenes (DCE, VC)	BTEX	Barbiturates	Sulfonamides	Meprobamate; ethylcarbamate	Other pharmaceuticals	Laboratory scale	Pilot scale	Full scale	PRB	(In situ) chemical oxidation/ISCO	Bioremediation	(In situ) chemical reduction/ISCR	Electrochemical remediation	Airsparging / biosparging	Phytoremediation	Rates provided?	Paper type	Medium	Comment/description	Year	Reference
48				x		x	x	x					(x)					(Yes)	Lab study	Wastewater; Estuarine water	Effect of turbidity to natural attenuation. Results: Persistence index. Degradation rates from incubation of estuarine waters. Mepro and Primidone gat assigned Persistence Index 100 = stable. Limited degradation in sterilised conditions for other pharmaceuticals.	2018	Aminot, Y., Fuster, L., Pardon, P., Le Menach, K., Budzinski, H., 2018. Suspended solids moderate the degradation and sorption of waste water-derived pharmaceuticals in estuarine waters. Science of the Total Environment, 612:39-48.
49	x							x			x	x	x						Lab study	Groundwater	This study used a novel three-stage treatment train that was composed of chemical oxidation, anaerobic bioremediation and a passive reactive barrier (PRB) to remediate trichloroethylene (TCE)-contaminated groundwater. The results of a column study show that the proposed treatment train removed TCE and its byproducts effectively and there was no problem with the connection of chemical oxidation and anaerobic bioremediation in the novel treatment train technology.	2016	A novel three-stage treatment train for the remediation of trichloroethylene-contaminated groundwater. Yen-Ping Peng, Ku-Fan Chen, Wei-Han Lin, Yu-Chen Chang and Fei Wub. RSC Adv., 2016, 6, 41247
50	x				x									x					Review		The removal of contaminants by ZVI is limited by its intrinsic passive layer and influenced by the precipitation of iron (hydr)oxides on the surface of ZVI. The premagnetization of ZVI and the addition of weak magnetic field (WMF) were proposed to resolve these problems. This study summarized the latest advances of WMF coupling with ZVI and magnetic ZVI for (a) heavy metals, (b) arsenic, (c) selenium, (d) antimony, and degradation of (e) chlorinated organic compounds, (f) nitroaromatic compounds, (g) dyes, and (h) others. Also efficient for emerging contaminants (antibiotic sulfamethazine (SMT), oxytetracycline (OTC), tetracycline (TC), and sulfadiazine (SD)) removal (see Pan et al., 2019a - 57).	2020	Wang, Wenbing; Zhao, Pingping; Hu, Yifan; Zan. Rixia. Application of weak magnetic field coupling with zero-valent iron for remediation of groundwater and wastewater: A review. Journal of Cleaner Production 262 (2020) 121341
51	x	x						x				x							Lab and modeling study		Controlled release materials (CRMs) are emerging oxidant delivery techniques for in-situ chemical oxidation (ISCO) for groundwater remediation. Overall, this study shows that properly designed CRM can sustain release for years, thus representing a cost-effective and low-maintenance groundwater remediation technology.	2020	Characteristics and mechanisms of controlled-release KMnO4 for groundwater remediation: Experimental and modeling investigations Ma, Y; Feng, Y; Feng, Y; Liao, G; Sun, Y; Ma, J. Water Research 171 (2020) 115385
52	x							x	x		x			x						Groundwater	A horizontal well filled with reactive media to passively treat contaminated groundwater in situ. The engineered contrast in hydraulic conductivity between the high in-well reactive media and the ambient aquifer hydraulic conductivity results in the passive capture, treatment,and discharge back to the aquifer of proportionally large volumes of groundwater.	2018	Divine, Craig E.; Wright, Jesse; Wang, Jack; McDonough, Jeff; Kladias, Michael; Crimi, Michelle; Nzeribe, Blossom N.; Devlin, J.F.; Lubrecht, Michael; Ombalski, Daniel; Hodge, Billy; Voscott, Hoa; Gerber, Kathleen. The horizontal reactive media treatment well (HRX Well®)for passive in situ remediation: Design, implementation,and sustainability consideration. Remediation. 2018; 28:5–16.
53	x							x	x		x			x							• Leverages site hydrogeology and flow-focusing for pas-sive in-situ treatment in a focused zone; • Intended to quickly reduce contaminant mass flux and control migration; • Compatible with a wide range of reactive media and, therefore, may address many contaminants classes; • Requires limited above-ground footprint, no active groundwater management or above-ground treatment systems, and minimal ongoing maintenance;	2018	Divine, Craig E.; Roth, Tracy; Crimi, Michelle; DiMarco, Abrahm C.; Spurlin, Matt; Gillow, Jeff; and Leone, Gastón. The Horizontal Reactive Media Treatment Well (HRX Well®) for Passive In-Situ Remediation. Groundwater Monitoring & Remediation 38, 2018; 56–65
54	x							x						x					Lab study, batch test	Synthethic groundwater	A novel bimetallic system combining Fe(OH)2 with a second catalytic metal (Ni) was tested. The reduction efficiency of TCE reaches 94.8 % after 5 h of reaction in the Fe(OH)2/Ni system. TCE was completely dechlorinated to nontoxic gas products including ethylene and ethane. The effect of Fe2+ and Ni2+ dosages, pH condition and the presence of nature-abundant anions on TCE reduction were investigated.	2022	Fast dechlorination of trichloroethylene by a bimetallic Fe(OH)(2)/Ni composite. Deng, J; Zhan, X; Wu, F; Gao, S; Huang, LZ. Separation and Purification Technology Volume 278, 1 December 2021, 119597
55	x							x	x			x							Lab study and pilot study (on site treatment)	Groundwater	We utilise for the first time the synergy between ozonation and GAC to treat chlorinated ethenes-contaminated groundwater as an upgrade to an existing GAC treatment installation. Laboratory experiments confirmed that VC and trans-DCE could be >90% removed with just 0.23 g O3/m3, corresponding to 0.18 mg O3/mg DOC. For cis-DCE, 1,1-DCE and TCE, ozone doses of 0.86, 0.87 and 2.8 mg O3/mg DOC, respectively, were required to remove 90%.	2021	Synergy between ozonation and GAC filtration for chlorinated ethenes-contaminated groundwater treatment Kokkoli, A; Agerholm, N; Andersen, HR; Kaarsholm, KMS. Journal of Water Process Engineering 44 (2021) 102356

	Chemical category							Scale tested			Remediation technology							Other information					
ID #	Chlorinated ethenes (PCE, TCE)	Chlorinated ethenes (DCE, VC)	BTEX	Barbiturates	Sulfonamides	Meprobamate; ethylcarbamate	Other pharmaceuticals	Laboratory scale	Pilot scale	Full scale	PRB	(In situ) chemical oxidation/ISCO	Bioremediation	(In situ) chemical reduction/ISCR	Electrochemical remediation	Airsparging / biosparging	Phytoremediation	Rates provided?	Paper type	Medium	Comment/description	Year	Reference
56	x	x						x	x				x						Case study	Groundwater	The stimulation of natural organohalide respiration by the addition of a reducing substrate (i.e., molasse) was tested both at microcosm and at field scales, by the placement of an anaerobic permeable reactive bio-barrier. The accumulation of lower-chloroethenes suggested the need of future improvement of the present approach by supporting bacterial vinyl-chloride oxidation, to achieve a complete degradation of chloroethenes	2021	Effectiveness of Permeable Reactive Bio-Barriers for Bioremediation of an Organohalide-Polluted Aquifer by Natural-Occurring Microbial Community. Bertolini, M; Zecchin, S; Pietro Beretta, G; De Nisi, P; Ferrari, L; Cavalca, L. Water 2021, 13, 2442
57					x		x	x										Yes	Lab study	Wastewater	In this study, we developed an UV/pre-magnetized Fe0 /H2O2 process (UV/pre-Fe0/H2O2) valid for neutral pH conditions, which could remove sulfamethazine (SMT) completely within only 30 min and enhance 1.8 times of SMT removal. Moreover, the process could efficiently remove various antibiotics (800 mg L-1 oxytetracycline (OTC); 800 mg L-1 tetracycline (TC); 400 mg L-1 sulfadiazine (SD) and 400 mg L-1 SMT) in the secondary wastewater effluent	2019	Pan, Y., Zhang, Y., Zhou, M., Cai, J., Tian, Y., 2019a. Enhanced removal of antibiotics from secondary wastewater effluents by novel UV/pre-magnetized Fe0/H2O2 process. Water Res. 153, 144-159.
58	x	x						x							x				Lab study	Synthetic and field-extracted groundwater	Reducing and oxidizing zones were formed in the electrochemical reactor. Consequently, several chlorinated ethene transformation mechanisms could occur concurrently. The more realistic the settings, the higher the PCE removal, bringing concentrations down to 7.8 ± 2.3 µg/l. Trichloromethane was formed mainly in sandy sediment explained by oxidation of organic matter in the sandy sediment in presence of chloride in the groundwater	2020	Electrochemical transformation of an aged tetrachloroethylene contamination in realistic aquifer settings Bente H.Hyldegaard, Rasmus Jakobsen, Lisbeth M.Ottosen. Chemosphere Volume 243, March 2020, 125340
59	x	x						x							x				Lab and modeling study	Groundwater	This study provides insight in actual challe nges that need to be overcome for in situ electrochemical remediation. Significant precipitation of iron released through anode corrosion was observed. Geological properties was the most influencial parameter for the execution of electrochemical remediation in natural settings followed by the anode corrosion	2019	Challenges in electrochemical remediation of chlorinated solvents in natural groundwater aquifer settings. Bente H.Hyldegaard, Rasmus Jakobsen, Eline B.Weeth. Niels D.Overheu, David B.Gent, Lisbeth M.Ottosen. Journal of Hazardous Materials Volume 368, 15 April 2019, Pages 680-688
60		x							x	x	x			x					Case study	Groundwater	A commercially available amendment (EHC®, Peroxychem, Philadelphia, PA) combining zero-valent iron and organic carbon was used to treat the above pollutants.At 270 days post-injection 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, 1,1-DCE, VC and CA were removed 99,6%, 99,3%, 73,3%, 42,3% and 37,1% respectively	2018	In situ remediation of chlorinated solvent-contaminated groundwater using ZVI/organic carbon amendment in China: field pilot test and full-scale applicationJie. Yang, J; Meng, L & L Guo L. Environ Sci Pollut Res (2018) 25:5051–5062
61	x	x						x	x	x	x			x					Review	Groundwater	In this review, the main zero-valent iron nanoparticles and their remediation capacity are summarized, in addition to the pilot and land scale studies reported until date for each kind of nanomaterials.	2020	Galdames, Alazne; Ruiz-Rubio, Leire; Orueta, Maider; Sánchez-Arzalluz, Miguel and Vilas-Vilela, José Luis. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Soil and Groundwater Remediation. Int. J. Environ. Res. Public Health 2020, 17, 5817
62						x		x				(x)							Lab study	Medicine	"Forced degradation" of a meprobamate sample to investigate the presence of an impurity. Methods: Acid, base, light, oxidation and thermal stress.	2011	Karthikeyan, K., Arularasu, G. T., Murali, V., Chandrasekara, P. K., 2011. Identification, isolation, characterization and response factor determination of process-related impurity in meprobamate drug substance. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 54:208-212.
63						x	x						x						Lab study	Wastewater, soil	Sorption and attenuation were studied for six psychoactive drugs. Batch experiments.	2011	Lin, K., Bondarenko, S., Gan, J., 2011. Sorption and persistence of wastewater-borne psychoactive and antilipidemic drugs in soils. Journal of Soils and Sediments, 11:1363-1372.
64				x	x	x	x	x	x	x		(x)						Yes	Lab/ pilot /full scale	Wastewater	Surrogate monitoring of regolatory compliance, WW treatment with ozone.	2012	Gerrity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G. V., Lee, Y., Pisarenko, A., Trenholm, R. A., von Gunten, U., Wert, E. C., Snyder, S. A., 2012. Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. Water Research, 46:6257-6272.
65				x	x	x	x					(x)								Wastewater	Ozonation of wastewater. 16 micropollutants	2013	Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Bogeat, A. E., Salhi, E., Gamage, S., 2013. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information. Environmenatal Science and Technology, 47:5872-5881.
66					x		x						(x)							Aquatic env.	Book chapter. Fate and occurrence of pharma in the aquatic env	2013	Ying, G. G., Zhao, J. L., Zhou, L. J., Liu, S., 2013. Fate and occurrence of pharmaceuticals in the aquatic environment (surface water and sediment). Book: Comprehensive Analystical Chemistry, Chapter 14, pp 453-557.
67						x													Encyclopedia	-	Short paragraphs about Meprobamate	2014	Gorodetsky, R., 2014. Sedatives. Encyclopedia of Toxicology: Third Edition, pp. 226-229.
68						x													Encyclopedia	-	Short, about Urethane (Ethylcarbamate)	2014	Robles, H., 2014. Urethane. Encyclopedia of Toxicology: Third Edition, pp. 889-891.
69				x		x	x	x											Lab study	Wastewater	Primidone and meprobamate. Photochemical degradation	2015	Dong, M. M., Trenholm, R., Rosario-Ortiz, F. L., 2015. Photochemical degradation of atenolol, carbamazepine, meprobamate, phenytoin and primidone in wastewater effluents. Journal of Hazardous Materials, 282:216-223.
70					x			x				(x)							Lab study	Tap water	Sulfamethoxazole degradation by Fe2+ activated peroxymonosulfate.	2022	Milh, H., Cabooter, D., Dewil, R., 2022. Degradation of sulfamethoxazole by ferrous iron activated peroxymonosulfate: Elucidation of the degradation mechanism and influence of process parameters. Chemical Engineering Journal, 430:… Available online October 9th, 2021.

	Chemical category							Scale tested			Remediation technology							Other information					
ID #	Chlorinated ethenes (PCE, TCE)	Chlorinated ethenes (DCE, VC)	BTEX	Barbiturates	Sulfonamides	Meprobamate; ethylcarbamate	Other pharmaceuticals	Laboratory scale	Pilot scale	Full scale	PRB	(In situ) chemical oxidation/ISCO	Bioremediation	(In situ) chemical reduction/ISCR	Electrochemical remediation	Airsparging / biosparging	Phytoremediation	Rates provided?	Paper type	Medium	Comment/description	Year	Reference
71				x				x					x						Lab study	Horse stall litter	4 bacteria degrading pentobarbital are isolated from horse stall litter (investigation of alternative disposal of euthanised horse carcasses)	2011	Berryman, H. E.; Haffner, J. C.; Chong, N. S., Farone, A. L.; Farone, M. B.; Newsome, A. L. Aerobic Decomposition-Alternate Method for Managing Large Scale Animal Fatalities; SERRI Report 09-81200-01; Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN, 2011.
72	x	x								x							x		Case study	Groundwater	We had previously isolated and characterized a natural bacterial endophyte, Enterobacter sp. strain PDN3, of poplar trees, that rapidly metabolizes TCE, releasing chloride ion. We now report findings from a successful three-year field trial of endophyteassisted phytoremediation. TCE decreased from 300 µg/L upstream of the planted area to less than 5 µg/L downstream of the planted area. Cis-1,2-DCE decreasing from 160 µg/L to less than 5 µg/L and trans-1,2-DCE decreasing from 3.1 µg/L to less than 0.5 µg/L downstream of the planted trees. 1,1-dichloroethene and vinyl chloride both decreased from 6.8 and 0.77 µg/L, respectively, to below the reporting limit of 0.5 µg/L.	2017	Doty, SL Freeman, JL Cohu, CM, Burken, JG, Firrincieli, A, Simon, A, Khan, Z, Isebrands, JG , Lukas, J, Blaylock, MJ, Enhanced Degradation of TCE on a Superfund Site Using Endophyte-Assisted Poplar Tree Phytoremediation. Environ. Sci. Technol. 2017, 51, 10050−10058
73					x													Yes	Field study	Marine sediment	Sulfadiazin degradation investigated in spiked marine sediment placed at 15 m depth. Half-life increases over sediment depth.	1995	Hektoen, H., Berge, J. A., Hormazabal, V., Yndestad, M., 1995. Persistence of antibacterial agents in marine sediments. Aquaculture, 133:175-184.
74					x			x										(Yes)	Lab study	Growth medium	Sulfanilamide is degraded by bacterium identified without DNA sequencing.	1978	Walker, N., 1978. A Soil Flavobacterium sp. that Degrades Sulphanilamide and Asulam. Journal of Applied Bacteriology, 45:125-129.
75																		No	Field study	Groundwater	Sulfanilamide groundwater concentrations up to 650 mg/l (similar magnitude to Grindsted). The plume converges with a toluene plume, and is naturally attenuated to <10 mg/L over a distance of 300 m. Biodegradation is thought to be 56%. Theory: microbes utilise sulfanilamide as source of C, S and N.	2017	Bennett, K. A., Kelly, S. D., Tang, X., Reid, B. J., 2017. Potential for natural and enhanced attenuation of sulphanilamide in a contaminated chalk aquifer. Journal of Environmental Sciences, 62:39-48.
76																		Yes	Lab study	Lake water; Lake sediment	Degradation of 3 sulfonamides (not Grindstedværk relevant) is tested in water and sediemnt from two Chinese eutrophic lakes. Setups for sediment: Aerobic/anerobic, light/dark, sterile/non-sterile. Degrdadation rates vary for two sediment types. For lake water, a clear trend is seen for faster degradation under non-sterile conditions.	2013	Zhang, Y., Xu, J., Zhong, Z., Guo, C., Li, L., He, Y., Fan, W., Chen, Y., 2013. Degradation of sulfonamides antibiotics in lake water and sediment. Environmental Science and Pollution Research, 20:2372-2380.
77						x													Report	Alcoholic beverages	Ethyl carbamate. Its occorrence in food poducts, former uses, and strategies to prevent formation in food. Formerly, the mean concentration in stone-fruit brady was 1400 µg/L.	2010	WHO, World Health Organization (2010). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 96. Alcohol consumption and ethyl carbamate. Scientific report.
78				x				x					x						Field study; Lab study	River water	Column experiment/fixed bed reactor with river water containing background concentration of barbiturates. 6 barbiturates are tested in the lab. No removal is seen.	2006	Peschka, M., Eubeler, J. P., Knepper, T. P. (2006). Occurrence and fate of barbiturates in the aquatic environment. Environmental Science and Technology, 40(23), 7200-7206.
79				x	(x)	x	x	x					x					Yes	Lab study	Groundwater	Tank experiments. Meprobamate: No removal	2014	Burke, V., Richter, D., Hass, U., Duennbier, U., Greskowiak, J., Massmann, G. (2014). Redox-dependent removal of 27 organic trace pollutants: Compilation of results from tank aeration experiments. Environmental Earth Sciences, 71, 3685-3695.
80	x		x					x			x			x					Lab study	Groundwater	This study simulated benzene and toluene biodegradation down gradient of a ZVI PRB that reduces TCE. The effects of elevated pH (10.5) and the presence of a common TCE dechlorination by product (cis-1,2-DCE] on benzene and toluene biodegradation were evaluated in batch experiments. The data suggest that alkaline pH (pH 10.5), often observed down gradient of ZVI PRBs, inhibits Fe(III)-mediated biotransformation of both benzene and toluene.	2018	Chen, L., Liu, F., Liu, Y., Dong, H., Colberg, P.J.S. (2018). Benzene and toluene biodegradation down gradient of a zero-valent iron permeable reactive barrier. Journal of Hazardous Materials 188, 110-115.
81								x						x					Lab study	Groundwater	The particle characterization under exposure conditions indicated that the surface modification of nZVI played a significant role in their toxicities by changing their physicochemical properties.	2018	Yoon, H., Pangging, M., Jang, M.H., Hwang, Y.S., Chang, Y.S. (2018). Impact of surface modification on the toxicity of zerovalent iron nanoparticles in aquatic and terrestrial organisms. Ecotoxicology and Environmental Safety 163, 436-443.
82	x							x	x			x							Lab study	Groundwater	Slow release oxidant	2012	Christenson, M.D., et al. Using slow-release permanganate candles to remove TCE from a low permeable aquifer at a former landfill. Chemosphere (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.009
83	x	x						x							x				Thesis	Groundwater	Electrochemical degradation of chlorinated solventes in a plume	2019	Hyldegaard, B. H. (2019). Electrochemical zone for degradation of chlorinated ethenes in aquifers. Technical University of Denmark, Department of Civil Engineering.
84	x		x					x		x									Field study; Lab study	Groundwater	Slow release oxidant	2020	Reece, J.; Christenson, M.; Kambhu, A.; Li, Y.; Harris, C.E.; Comfort, S. Remediating Contaminated Groundwater with an Aerated, Direct-Push, Oxidant Delivery System. Water 2020, 12, 3383. https://doi.org/10.3390/w12123383