

Technical University of Denmark



## Fyns Amt, Ringe Tjære- og Asfaltfabrik

Litteraturstudie for tjærestoffer og vurdering af grundvandsrisiko fra Ringe Tjære- og Asfaltfabrik

Broholm, Mette Martina

*Publication date:*  
2005

*Document Version*  
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*

Broholm, M. M. (2005). Fyns Amt, Ringe Tjære- og Asfaltfabrik: Litteraturstudie for tjærestoffer og vurdering af grundvandsrisiko fra Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Kgs. Lyngby: Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet.

## DTU Library

Technical Information Center of Denmark

---

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# **Fyns Amt, Ringe Tjære- og Asfaltfabrik**

Litteraturstudie for tjærestoffer og vurdering af grundvandsrisiko fra Ringe Tjære- og Asfaltfabrik

Forskningslektor Mette M. Broholm, Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet.

Januar 2005.

## Indholdsfortegnelse

<b>Forord</b> .....	<b>3</b>
<b>1 Indledning</b> .....	<b>4</b>
1.1 Formål .....	4
<b>2 Sammensætning, transport og opløsning af tjære</b> .....	<b>5</b>
2.1 Sammensætning af tjære .....	5
2.2 Transport og fordeling af tjære .....	5
2.3 Opløsning af tjærestoffer .....	6
2.3.1 Stofgrupper i grundvand i kildeområder på tjæreforurenede grunde .....	7
2.3.2 Enkeltkomponenter i grundvand i kildeområder på tjæreforurenede grunde .....	8
<b>3 Transport og nedbrydning i moræner</b> .....	<b>10</b>
3.1 Tilbageholdelse ved sorption samt matrixdiffusion i sprækket moræner .....	10
3.1.1 Sorption til moræner .....	10
3.1.2 Matrix-diffusion i moræner .....	12
3.1.3 Stort søjleforsøg .....	13
3.1.4 Rækkefølge for ankomst til grundvandsmagasinet .....	13
3.1.5 Sammenligning med observationer i grundvand ved RTA .....	14
3.2 Nedbrydning i sprækket moræner .....	15
3.2.1 Stor intakt søjle- og batchforsøg .....	15
3.2.2 Feltforsøg .....	15
3.2.3 Forventede problemstoffer .....	15
<b>4 Transport og nedbrydning i grundvandsaquifer</b> .....	<b>18</b>
4.1 Tilbageholdelse ved sorption i aquifer .....	18
4.2 Nedbrydning i akvifer under forskellige redoxforhold .....	20
4.2.1 Nedbrydningspotentiale for problemstoffer .....	20
4.2.2 Nedbrydningskinetik og –koefficienter for udvalgte tjærestoffer .....	23
4.3 Forventede problemstoffer .....	26
<b>5 Nedbrydning i grundvandsmagasin ved RTA</b> .....	<b>27</b>
5.1 Redoxforhold i grundvandsmagasin ved RTA .....	27
5.2 Forureningsudbredelse og sammensætning i grundvandsmagasin ved RTA .....	27
5.3 Indikationer på naturlig nedbrydning ved RTA .....	30
<b>6 Risikovurdering</b> .....	<b>32</b>
<b>7 Monitoringsprogram</b> .....	<b>33</b>
<b>8 Referencer</b> .....	<b>34</b>

## Bilag

**Bilag 1: Summary of the results of the experiments at Ringe, with emphasis on the fate of creosote compounds. Rapport udarbejdet af Kim Broholm, VKI, til GEUS i august, 1998.**

## **Førord**

Denne rapport udgør et led i en række vurderinger vedr. forholdene ved lokaliteten Ringe Tjære- og Asfaltfabrik (RTA), hvor jord og grundvand er forurenede med tjære eller tjærestoffer.

Denne rapport omhandler en vurdering af fordeling, transport og nedbrydning af tjærestoffer, og dermed en vurdering af risikoen for påvirkning af nedstrøms vandindvinding med tjærestoffer.

De øvrige led i rækken af vurderinger er udarbejdet af GEUS og WaterTech. GEUS rapport (2004) omhandler en lokal og en regional geologisk model for området.

WaterTechs rapport (2005) omhandler undersøgelser, forureningsudbredelse og sammensætning samt hydrogeologisk modellering af strømningsforholdene i området. Tabeloversigter for målte redoxparametre og indhold af tjærekompener i vandprøver fra de enkelte boringer, samt situationsplan og optegninger af forureningsudbredelse i jord og grundvand fremgår af WaterTechs rapport 2005.

# 1 Indledning

Ringe Tjære- og Asfaltfabrik (RTA) har anvendt lokaliteten, registreret som depot nr. 473-14, i årene 1929-1962. Som følge af RTAs aktiviteter på grunden er jord og grundvand forurenet med tjære eller tjærekomponenter.

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

De seneste undersøgelser af forureningen på lokaliteten er beskrevet i rapporter fra WaterTech 1999, 2000 og 2003. Under et fyldlag træffes moræneler og derunder sand. For en betydelig del af lokaliteten træffes frit vandspejl i sandaflejringer. Strømningsretningen i sandmagasinet er vestlig drejende mod sydvestlig. Der er konstateret udbredt forurening med tjære i fyld og moræneler på grunden. I den sydlige ende af grunden optræder særlig kraftig tjæreforurening, og en fane med høje koncentrationer af tjærekomponenter udbreder sig mere end 100 m mod sydvest i den nedre del af sandmagasinet.

Transport og nedbrydning af tjærestoffer i sprækket moræneler er undersøgt i forbindelse med et omfattende forskningsprojekt udført på DTU i samarbejde med GEUS og DMU og finansieret af Det Strategiske Miljøforskningsprogram (SMP 1). Resultaterne er publiceret af M. M. Broholm et al. (1999 a, b og c) og K. Broholm et al. (1999 a og b samt 2000). Den eksperimentelle del blev udført på RTA eller med materialer (ler, grundvand) fra RTA. En sammenfatning af resultater fra forskningsprojektet udarbejdet af Kim Broholm i 1998 er vedlagt som bilag 1.

## 1.1 Formål

Formålet med denne rapport er med udgangspunkt i forskningsresultaterne, nyere litteratur samt resultater fra undersøgelserne på lokaliteten at foretage en samlet vurdering af transport og naturlig nedbrydning af tjærekomponenter i jord og grundvand og dermed af risikoen for påvirkning af vandindvindingen i området. Endelig er givet forslag til, hvilke tjærekomponenter der bør monitoreres for.

## 2 Sammensætning, transport og opløsning af tjære

### 2.1 Sammensætning af tjære

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

Identificerede forbindelser fra tjære opdeles gerne i 5 grupper:

Polyaromatiske kulbrinter (PAH)

Naphthalener

Phenoler

Heterocycliske forbindelser med nitrogen (N), svovl (S) eller ilt (O) i ringstrukturen (NSO)

Monoaromatiske kulbrinter (BTEX/MAH)

Der eksisterer relativt få detaljerede undersøgelser af stof-sammensætningen i tjære. PAH'er og naphthalener udgør op til 85%, phenoler 1% - 10%, NSO'er 5% - 13% og BTEX < 1% - nogle få % (Müller et al., 1989, Johansen et al., 1997 og referencer citeret deri). Forgasning ved lav temperatur (koks-fremstilling) resulterer typisk i højere indhold af phenoler. Tjære fra forgasning af olie indeholder (praktisk talt) ikke BTEX'er. Eksempler på stoffer fra hver af grupperne, som er truffet i tjære, er givet i tabel 1. Udvalgte stoffer fra hver gruppe er illustreret i bilag 1 (figur 1), og kemisk fysiske konstanter for udvalgte forbindelser fremgår af bilag 1 (tabel 1).

Jordprøver fra RTA med indhold af tjære er analyseret for total-tjæreindhold og naphthalener samt udvalgte PAH'er (Kemp & Lauritzen, 1992 og 1995). Naphthalen og methylnaphthalener udgjorde 4-17% af total-tjære indholdet i de kraftigst forurenede jordprøver fra lokaliteten. For de senest udtagne af jordprøverne (Kemp & Lauritzen, 1995) er foretaget analyse af udvalgte prøver for BTX. Der blev ikke konstateret indhold af benzen (<0,1% af total-tjære). Toluen og xylener blev konstateret i indhold svarende til <0,1% – 0,2% hhv. 0,4% – 3% af total-tjære indhold. Et vist tab af de flygtige stoffer ved prøvetagning og opbevaring af prøver er ikke usandsynligt. Der er ikke foretaget analyse for indhold af phenoler i jordprøverne. Den totale stof-sammensætning i tjære fra RTA er således ukendt. Tjæren formodes at stamme fra gasværker med produktion af bygas, hvor der er foretaget forgasning af sten-kul ved relativt høj temperatur. Tjæren må således forventes at have indeholdt alle 5 grupper af forbindelser.

### 2.2 Transport og fordeling af tjære

På RTA formodes tjære at være spildt på terræn eller sivet ud fra nedgravede betontanke. En del tjære vil være tilbageholdt i fyldjord, mens resten er spredt via sprækker og andre makroporer i moræneleren. Det er eksperimentelt vist, at tjære kan trænge ned i både større og mindre sprækker i moræneler (under normalt jordtryk) ved en væskehøjde < 2 m (Hinsby et al. 1996). En del af tjæren er tilbageholdt i sprækkerne, men lokalt kan tjære være trængt ned i grundvandsmagasinet i sandlaget under moræneleren. Der kan således optræde tjære (som residual/fri fase) i både fyld, moræneler og sandlag.

Tabel 1: Eksempler på tjærestoffer konstateret ved analyse af tjære (Müller et al., 1989, Broholm et al., 1998a og b, Johansen et al., 1997).

PAH'er	Naphthalener	Phenoler	NSO'er	MAH'er
phenanthrene	naphthalene	phenol	quinoline	benzene
anthracene	2-methyl-naphthalene	o-cresol	iso-quinoline	toluene
fluorene	1-methyl-naphthalene	m-cresol	2-methyl-quinoline	ethylbenzene
acenaphthene	2,3-dimethyl-naphthalene	p-cresol	4-methyl-quinoline	o-xylene
fluranthene	2,6-dimethyl-naphthalene	2,5-xylenol	dimethyl-quinoliner	m-xylene
chrysene	(biphenyl)	3,5-xylenol	hydroxy-quinoliner	p-xylene
pyrene	(naphthylamine)	2,3-xylenol	pyridine	isopropylbenzene
anthraquinone		2,4-xylenol	2,4-dimethyl-pyridine	butylbenzene
2-methyl-anthracene		2,6-xylenol	acridine	
2,3-benzo-fluorene		3,4-xylenol	aniline	
benzo(a)pyrene		2,3,5-trimethylphenol	carbazole	
		2-Naphthol	pyrrol	
			pyrrolidine	
			indole	
			benzothiophene	
			dibenzothiophene	
			benzofuran	
			alkylbenzofuran	
			dibenzofuran	

### 2.3 Opløsning af tjærestoffer

Som følge af de høje opløseligheder (bilag 1, tabel 1) af phenoler og de fleste NSO-forbindelser sammenholdt med PAH'er består stofferne i den vandige fase i kontakt med en tjærefase af størrelsesordenen 45% phenoler, 30-40% NSO-forbindelser og blot 15-20% naphthalener og PAH'er (Müller et al., 1989 – beregnet ved Raoult's lov med udgangspunkt i tjære uden BTEX). Det skønnes, at BTEX i vandfasen for typisk tjære vil være af størrelsesordenen 2% (baseret på sammensætning fra afsnit 2.1 og forholdet mellem opløseligheder af BTEX og phenoler). Broholm et al. (1998a og b) fandt, at fordelingen af tjærekompontener i ammoniakvand (fra kontakt med tjære) fra gasværk med koks fremstilling var helt domineret af phenoler (99,6%) med små indhold af BTEX (0,38%) og naphthalen (0,02%). Gmoets et al. (2002) nævner, at især tjæretyper med lav-middel viskositet (fra hollandske gasværker) indeholdt høje koncentrationer af NSO'er.

Baseret på indholdet af naphthalener relativt til total-tjære i jordprøver fra RTA og opløseligheden af naphthalenerne anslås maksimal koncentrationerne af naphthalen og methylnaphthalen i porevand i ligevægt med tjæren på basis af Raoult's lov maksimalt at være af størrelsesordenen 1000-5000 hhv. 100-500 µg/l. For dominerende PAH-forbindelser med for PAH relativt høje opløseligheder (acenaphthen, fluoren, phenanthren) anslås koncentrationerne af enkelt-PAH'er maksimalt at have været af størrelsesordenen 10 µg/l i porevand i ligevægt med tjære (initielt). For toluen og xylener anslås koncentrationsniveauer på tilsvarende vis til 100 – 1000 µg/l hhv. 1000 – 20000 µg/l i porevand i ligevægt med tjære. Benzen blev ikke detekteret i udvalgte analyserede jordprøver med tjære, men baseret på detektionsgrænsen kan anslås koncentrationer i porevand i ligevægt med tjære på størrelsesordenen 1000 µg/l. Koncentrationsniveauet for benzen er meget lavt sammenholdt med konstaterede koncentrationer i grundvandet på lokaliteten. Det bør bemærkes, at kun få prøver er analyseret for BTX, og disse ikke havde de højeste total-tjæreindhold. Endelig kan der være sket et tab af disse flygtige stoffer under prøvetagning og opbevaring.

### 2.3.1 Stofgrupper i grundvand i kildeområder på tjæreforurenede grunde

Stofsammensætningen i grundvand fra boringer nær kildeområderne på 3 tjæreforurenede lokaliteter i Danmark (Johansen et al., 1997, RTA, Fredericia GV, Holte GV) er givet i tabel 2. Boringen (1010) prøvetaget i undersøgelsen for RTA var relativt svagt påvirket med tjærestoffer. Derfor er nyere data for en anden mere påvirket boring (9912) nær kildeområdet medtaget i tabellen. Analyserne for NSO forbindelser i boring 9912 var mindre omfattende end ved Johansen et al. (1997) undersøgelse. Selvom der er tale om boringer nær kildeområdet, kan sammensætningen være påvirket af tidligere udvaskning, samt retardation og nedbrydning af stofferne – eksempelvis for RTAs vedkommende under nedsivning gennem morænelerslaget over magasinet. På nogle af grundene kan tillige have været andre kilder til nogle af stofferne, f.eks. BTEX fra vandforseglede gastanke på gasværkerne.

Tabel 2: Stofsammensætning (%) i boringer ved kildeområde på 3 danske grunde (Johansen et al., 1997), samt tidligere data (1995) for boring 1010 og data (1999) for boring 9912 på RTA (WaterTech, 2004).

	RTA boring 1010	RTA 1995 boring 1010	RTA 1999 boring 9912	Holte GV boring 36	Fredericia GV boring 4
Reference	Johansen et al., 1997	WaterTech, 2004	WaterTech, 2004	Johansen et al., 1997	Johansen et al., 1997
PAH'er	i.p.	i.p.	i.m.	<1	3
Naphthalener	1	3	18	41	12
Phenoler	94	18	39	19	37
NSO'er	5	i.m.	6	<1	26
MAH'er, primært BTEX	i.p.	79	37	39	22

i.p.: ikke påvist, i.m.: ikke målt for.

Johansen et al. (1997) sammenholder endvidere NSO koncentrationer i grundvand ved 2 andre danske (Østre GV og Thrige Asfalt) og 4 amerikanske lokaliteter med koncentrationer af benzen, phenol og naphthalen. På alle lokaliteterne optræder NSO'er i koncentrationsniveauer der er sammenlignelige med koncentrationerne af de 3 stoffer, som udgør typiske hovedkomponenter indenfor stofgrupperne MAH'er, phenoler hhv. naphthalener.



I grundvandet ved et tysk gasværk (Testfeld Süd) observerede Zamfirescu et al. (2001) følgende fordeling i grundvandet nær kildeområdet MAH'er 38%, Naphthalener 5%, PAH'er 38% og NSO'er 19% (ikke analyseret for phenoler og quinoliner). Ved et engelsk tjære-distillationsværk (Four Ashes) bestod vandforureningen stort set udelukkende af phenoler (Williams et al., 2001). Gemoets et al. (2002) fandt ved undersøgelser på 11 hollandske gasværksgrunde at NSO'er optrådte i grundvand i koncentrationer svarende til BTEX og naphthalener.

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

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

### **2.3.2 Enkeltkomponenter i grundvand i kildeområder på tjæreforurenede grunde**

#### MAH'er:

BTEX og C3- og C4-alkylbenzener findes typisk i koncentrationsniveauer af samme størrelsesorden i kildeområder. Der er altså ikke et/nogle af enkeltkomponenterne i gruppen, som typisk dominerer. Baseret på de få analyser af tjæreforurenede jordprøver fra RTA for BTX synes benzen og til dels toluen umiddelbart at udgøre mindre andele af MAH'er, men prøverne kan måske være påvirket af fordampningstab. MAH'erne i de kraftigst forurenede grundvandsprøver fra RTA domineres af benzen.

#### Naphthalener:

Naphthalen og methylnaphthalener dominerer. Koncentrationerne kan være meget høje, da naphthalener udgør en stor andel af tjæren. På basis af bestemmelse af naphthalener og totaltjære i jordprøver fra RTA vurderes naphthalen og methylnaphthalener at optræde i meget høje koncentrationer i porevand i kontakt med tjære. I det stærkt forurenede grundvand ved RTA domineres naphthalenerne helt af naphthalen. Dette kan til dels skyldes tilbageholdelse af methylnaphthalener i overliggende moræneaflejringer (se senere afsnit).

#### PAH'er:

Phenanthrene, anthracene og acenaphthene træffes oftest, men koncentrationsniveauet af PAH'er er typisk meget lavt i grundvandet – også i kildeområder. Baseret på bestemmelse af enkelt-PAH'er og totaltjære i jordprøver fra RTA er koncentrationsniveauet af de enkelte PAH-forbindelser i porevand i kontakt med tjæren vurderet maksimalt at være af størrelsesordenen 10 µg/l. Ved RTA er i overensstemmelse hermed generelt ikke truffet PAH'er i grundvandet.

#### Phenoler:

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

koncentrationerne være aftaget dramatisk. Ved RTA dominerer dimethylphenolerne, specielt 2,6-dimethylphenol, gruppen af phenoler i de stærkt forurenede prøver.

#### NSO'er:

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

Ved RTA er ikke konstateret quinolin. Carbazol er truffet i lave koncentrationer. S-forbindelserne består overvejende af thiophen og benzothiophen og udgør 51-98% af NSO'erne i grundvandet. O-forbindelserne domineres af benzofuran og udgør 2-48% af NSO'erne. Indholdet af de letopløselige N-forbindelser er således (i det omfang der er målt for dem) umiddelbart overraskende fraværende/meget lave i grundvandet ved kildeområdet på RTA, som fortsat indeholder høje koncentrationer af meget letopløselige phenoler.

### 3 Transport og nedbrydning i moræneler

Transport og nedbrydning af tjærestoffer i sprækket moræneler er undersøgt i forbindelse med et omfattende forskningsprojekt udført på DTU i samarbejde med GEUS og DMU og finansieret af Det Strategiske Miljøforskningsprogram (SMP 1). Resultaterne er publiceret af M. M. Broholm et al. (1999 a, b og c) og K. Broholm et al. (1999 a og b samt 2000).

Den eksperimentelle del blev udført på RTA eller med materialer (ler, grundvand) fra RTA. Der er som udgangspunkt arbejdet på og med materialer fra minimalt forurenede områder på RTA og forurening er tilført i form af udvalgte tjærekomponeanter opløst i vand. De udvalgte tjærekomponeanter repræsenterede alle de tidligere omtalte grupper i koncentrationsforhold svarende rimeligt til den forventede sammensætning i vand i ligevægt med tjære (se afsnit 2). Dette afsnit er primært baseret på resultater fra forskningsprojektet og observationer fra undersøgelser på RTA. En mere omfattende sammenfatning af resultater fra forskningsprojektet udarbejdet af Kim Broholm i 1998 er vedlagt som bilag 1.

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

##### 3.1.1 Sorption til moræneler

Sorptionen af udvalgte enkeltstoffer i vandig opløsning til ler fra den nedre (6,05 m u.t.) uforvitrede morænelersaflejring (parametre givet i bilag 1, tabel 2) ved RTA blev undersøgt i batchforsøg ved ler:vand forhold på 15 g : ca. 30 ml (højt) for svagt sorberende og 6 g : ca. 30 ml (lavt) for stærkt sorberende stoffer. Sorptionen af flere tjærestoffer i en kompleks blanding af tjæreforbindelser blev tilsvarende undersøgt for samme ler ved begge ler-vand forhold (M. M. Broholm et al., 1999b). De svagt sorberende stoffers sorption kunne ikke måles ved det lave ler-vand forhold. Blandingen omfattede følgende stoffer:

MAH'er: benzen, toluen, p- og o-xylen

Phenoler: phenol, 2-methylphenol, 2,4- og 3,5-dimethylphenol

Naphthalener: naphthalen, 2-methylnaphthalene

PAH'er: fluorene, phenanthrene

NSO'er: quinoline, 2-methylquinoline, acridine, pyrrol, 1-methylpyrrol, indole, carbazole, furan, benzofuran, dibenzofuran, benzothiophene og dibenzothiophene

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

Sorptionsisothermerne for de mest polære stoffer (phenoler og N-forbindelser) og de svagt sorberede hydrophobe stoffer (BTEX) var non-lineære og bedst beskrevet ved Freundlich isothermer. Sorptionsisothermerne for de stærkt sorberende stoffer (PAH'er, 3-ringede S- og O-forbindelser) ved højt ler-vand forhold var omtrent lineære men bedst beskrevet med Freundlich isothermer. Selvom afvigelse fra linearitet var statistisk signifikant er det af mindre betydning. De lineære sorptionskoefficienter ( $K_d$ -værdier) fremgår af bilag 1 (tabel 3). Ved lave koncentrationer afveg sorptionen ved lavt ler-vand forhold ikke væsentligt fra sorptionen ved højt ler-vand forhold.

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

Sorptionen af hydrophobe stoffer beskrives ofte ved lineære  $K_{oc} - K_{ow}$  sammenhænge, f.eks. Karickhoff et al. (1979):

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

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

Sorptionen af de fleste af de hydrophobe tjærestoffer (PAH'er, xylener, de fleste S- og O-forbindelser) syntes domineret af deres hydrophobe karakter, idet de normaliserede  $K_d$  værdier (bilag 1 (tabel 3), højt ler-vand forhold) for disse stoffer lå indenfor rimelig størrelseorden og viste samme lineære trend som  $K_{oc}$ - $K_{ow}$  sammenhængen.

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

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

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

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

Betydningen for rækkefølgen af stoffernes gennembrud til magasinet under morænelersaflejringer er beskrevet i afsnit 3.1.4.

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

### 3.1.2 Matrix-diffusion i moræneler

Diffusionen af tjæreforbindelser i moræneler blev undersøgt ved eksponering af den ene ende af 2 intakte ler-kerner for den komplekse blanding af tjærestoffer i vandig opløsning i 6 måneder efterfulgt af prøvetagning og analyse (M. M. Broholm et al., 1999c). Lerkernerne var udtaget sammesteds som prøverne til sorptionsforsøg, og tjærestofferne var de samme, men pyrroler, indol og acridin kunne ikke kvantificeres.

De målte diffusionsprofiler (eksempel ses i bilag 1, figur 3) blev sammenholdt med en analytisk 1D-diffusionsmodel med lineær sorptionskoefficient.  $K_d$  værdier bestemt i ovennævnte sorptionsforsøg ved højt ler-vand forhold blev anvendt. Det var ikke muligt at anvende non-lineær sorptionskinetik i den analytiske model.

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

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

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

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

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

$K_{ow}$ ) var således lavere end forventet, men ikke ligeså meget lavere som BTEX. Og massetabet af den basiske N-forbindelse 2-methyl-quinolin og den polære N-forbindelse carbazol (relativt høj  $K_{ow}$ ) var meget højere end forventet.

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

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

### 3.1.3 Stort søjleforsøg

Et forsøg med transport af en kompleks blanding af vandopløste tjærestoffer i makroporer (rodhuller, sprækker, mv.) i en stor intakt moræneler søjle udtaget på RTA blev udført af K. Broholm et al. (1999a). Nedbrydning var inhiberet med azid. Forsøget viste meget hurtig transport af BTEX, forholdsvis hurtig transport af phenoler, naphthalener og nogle NSO-forbindelser, og endelig forholdsvis langsom transport PAH'er, 3-ringede NSO-forbindelser samt N-baserne 2-methylquinolin og acridin.

### 3.1.4 Rækkefølge for ankomst til grundvandsmagasinet

Rækkefølgen af tjærestoffers ankomst til et grundvandsmagasin under en morænelersaflejring baseret på hydrophobicitet ( $K_{ow}$ ), resultater for sorption ved højt ler-vand forhold ( $K_d$ ), resultater for massetab ved matrixdiffusion ( $M_t^*$ ) og observationer fra stort søjleforsøg er givet i tabel 3.

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

Samme trend er også observeret ved søjleforsøg med tjæreforbindelser i sapprolite (stærkt forvitret lersten) af Vulava et al. (2004). Her var tilbageholdelsen af de basiske N-forbindelser endnu kraftigere i forhold til de andre tjærekomponeenter, gennembrud af quinolin og 2-methyl-quinolin skete således efter gennembrud af de 3-ringede S- og O- forbindelser og PAH-forbindelsen acenaphthylene.

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

Tabel 3: Rækkefølge for tjærestoffers gennembrud via sprækket moræneler til underliggende magasin baseret på forskellige parametre/forsøg. Det ses, at de **kationiske** (eksemplificeret ved **quinolin**) og **polære** (eksemplificeret ved **o-cresol**) stoffer tilbageholdes relativt til de **neutrale** (eksemplificeret ved **toluen**) stoffer med sammenlignelig hydrophobicitet.

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

### 3.1.5 Sammenligning med observationer i grundvand ved RTA

Ved RTA træffes grundvandsmagasinet i sand under et morænelerslag. Der forventes at være trængt tjære ned i sprækker i moræneleren og muligvis ned i magasinet. Ved monitoringen i magasinet er praktisk talt ikke detekteret PAH'er eller 3-ringede NSO-forbindelser ved kildeområdet. Ved undersøgelsen udført af Johansen et al. (1997) blev ikke konstateret methyl-quinolin ved kildeområdet. Derimod er der konstateret høje koncentrationer af BTEX og phenoler og mindre koncentrationer af de mindre S- og O-forbindelser. Dette er i god overensstemmelse med de forskningsmæssige resultater vedr. transport af tjærestoffer (i høje koncentrationer) i moræneler. Den gode overensstemmelse kan være indikation på at tjære fortrinsvis træffes i sprækkerne i moræneleren.

## 3.2 Nedbrydning i sprækket moræneler

### 3.2.1 Stor intakt søjle- og batchforsøg

Nedbrydningen af tjærestoffer under transport i sprækket moræneler er undersøgt for komplekse blandinger i vandig opløsning i et stort intakt søjleforsøg udført af K. Broholm et al. (1999b). I søjleforsøget var forholdene i starten nitrat-reducerende. Under disse forhold skete nedbrydning af toluen, ethylbenzen, xylener, phenol, o-cresol, indol og quinolin. Derefter blev tilført ilt, så der opstod aerobe forhold. Under de aerobe forhold skete nedbrydning af alle tjærestofferne bortset fra pyrroler og benzen.

Observationerne fra søjleforsøget var i god overensstemmelse med observationer fra batch forsøg med nedbrydning af udvalgte NSO-forbindelser udført af Dyreborg et al. (1996 og 1997) med grundvand fra RTA. Dyreborg et al. (1996) observerede også inhibering af benzen nedbrydning under aerobe forhold ved tilstedeværelse af pyrroler, både pyrroler og benzen blev dog nedbrudt efter en længere lag-fase.

Under mere reducerede forhold (sulfat-reducerende og methanogene) i batchforsøg var quinolin den eneste NSO-forbindelse, som blev nedbrudt (Dyreborg 1997).

### 3.2.2 Feltforsøg

Nedbrydningen af tjærestoffer blev tillige undersøgt i et feltforsøg udført af K. Broholm et al. (2000) med infiltration af vand tilsat tjærestofferne. Det infiltrerende vand i feltforsøget var aerobt.

Der skete en betragtelig reduktion (95-100%) af massen af de enkelte kvantificerbare tjærestoffer normaliseret med massen af traceren bromid under nedsivningen til et lokalt sandlag 5,5 m u.t. Reduktionen i forskellige dybder er angivet i bilag 1, tabel 6. De kvantificerbare tjærestoffer omfattede toluen, phenol, o-cresol, 2,6- og 3,5-dimethylphenol, naphthalene, 1-methyl-naphthalene, quinoline og benzothiophene. Resultaterne er i overensstemmelse med observationerne fra søjleforsøget under aerobe forhold. Benzen, pyrroler og methylquinolin blev ikke tilsat ved feltforsøget.

### 3.2.3 Forventede problemstoffer

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

I det kraftigst forurenede område på RTA forventes nedbrydning af de lettest nedbrydelige stoffer, at have ført til anaerobe (nitrat-reducerende) forhold, muligvis kan nitrat tillige være opbrugt. Under nitrat-reducerende forhold kan toluene, ethylbenzen, xylen, phenol, o-cresol, indol og quinoline nedbrydes, men hvis nitrat tillige er opbrugt er det kun quinolin, som det vides kan nedbrydes i



moræneler. Quinolin er ikke truffet i grundvandet ved RTA, hvilket må antages at skyldes nedbrydning under nedsivningen og evt. i magasinet. Pyridiner er ikke undersøgt i forskningsprojekterne, og der har ikke været analyseret for det ved RTA. Pyridiner forventes imidlertid ligeså nedbrydelige som quinolin, hvorfor de ikke forventes at træffes i grundvandet ved RTA.

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

I boring 9912 nær kilden er det i god overensstemmelse hermed phenoler (især xylenoler) og BTEX (især benzen) som dominerer, naphthalen er også blandt de dominerende enkeltkomponenter, og NSO-forbindelserne, som udgør en mindre andel, består primært af benzofuran, thiophen og benzothiophen. Der er ikke analyseret løbende for pyrroler. Ved undersøgelsen udført af Johansen et al. (1997) blev ikke konstateret pyrroler. De kraftigst forurenede boringer var imidlertid ikke omfattet af undersøgelsen i 1997.

Tabel 4: Problemstoffer ved nedsivning af vandig fase, som har været i kontakt med tjære, gennem sprækket moræneler.

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

1: problemstoffer jf. Zamfirescu og Gratwohl (2001), se senere afsnit.

Selvom tjære fortrinsvis optræder i sprækker i moræneleren (jvf. afs. 3.1.5) kan tjære (jvf. afs. 2.2) være trængt ned i sandlaget under moræneleren i det kraftigst forurenede område. Der kan derfor være sket en opløsning af tjærekompener i selve magasinet i et mindre delområde. Stofferne carbazol, methylnaphthalen og dibenzofuran, som har en meget lille mobilitet i moræneler, er konstateret i boring 9912 i forholdvis lave koncentrationer og detekteret i enkelte andre boringer. Dette indikerer, at der optræder tjære i sandlaget i selve kildeområdet. Potentielt kan der således også optræde methylquinoliner og de mest opløselige af PAH forbindelserne samt dibenzothiophen (detekteret ved enkelte udførte målinger), som der ikke er analyseret for løbende. Ved undersøgelsen af Johansen et al. (1997) blev 2-methylquinolin, dibenzothiophene og pyrene (men ikke de mindre PAH'er) detekteret. De kraftigst forurenede boringer var imidlertid ikke omfattet af undersøgelsen i 1997.

Tabel 5: Yderligere problemstoffer (foruden de i tabel 4 nævnte) ved tilstedeværelse af tjære i sandlaget.

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

1: problemstoffer jf. Zamfirescu og Gratwohl (2001), se senere afsnit.

2: eksempler.

## 4 Transport og nedbrydning i sandmagasinet

### 4.1 Tilbageholdelse ved sorption i sandmagasin

I sandmagasinet forventes sorptionen af tjærestofferne at kunne beskrives som for neutrale stoffer. Indholdet af organisk carbon ( $f_{oc}$ ) i sandmagasiner typisk er lavt (størrelsesordenen 0,0001-0,001). I Kjeldsen og Christensen (1996) anbefales det at anvende følgende sammenhæng af Piwoni og Banerjee gældende for  $f_{oc} < 0,001$  og  $\log K_{ow} < 3,7$ , som er uafhængig af  $f_{oc}$ , for sandaflejringer med lave  $f_{oc}$ :

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

Tilbageholdelsen er beskrevet ved retardationsfaktoren (R), hvor  $1/R$  svarer til stoffets transporthastighed i forhold til porevandshastighed ( $V_s/V$ ). Den relative hastighed kan ved typisk densitet og porøsitet af aflejringerne estimeres som (Kjeldsen og Christensen, 1996):

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

For de forventede potentielle problemstoffer (alle stoffer truffet i grundvandsprøve fra boring 9912 nær kildeområdet er medtaget) er  $K_{ow}$  og de ved ovenstående ligninger beregnede  $K_d$  og  $V_s/V$  værdier angivet i tabel 6. Den deraf udledte rækkefølge som stofferne vil ankomme i til vandværket, hvis der ses bort fra nedbrydning, er tillige angivet i tabel 6.

Den estimerede transporttid for stofferne til vandværket ved en transporttid for vandmolekyler på 17 år, som er vurderet på basis af modellering af vandtransport i et sammenhængende sandlag som korteste sandsynlige transporttid af WaterTech (2003), er tillige angivet i tabellen. Aktiviteterne på grunden startede i 1929, dvs. for ca. 75 år siden. Den tid, hvor forureningen har strømmet mod vandværket Vandgården, har sandsynligvis været kortere end 75 år, idet fanen frem til ca. 1970 sandsynligvis er indfanget af tidligere vandindvinding nærmere grunden. Den reelle strømningstid mod Vandgården er ca. 30-35 år. Afstanden mellem den tidligere indvinding og Vandgården er noget kortere end afstanden mellem grunden og Vandgården. En del af stofferne (ca. 10) kan således i værste fald have nået vandværket, hvis der ses bort fra nedbrydning.

Fortyndingen er imidlertid ikke velkendt. Koncentrationsniveauet, som ville have nået vandværket er således ukendt. Watertech (2003) vurderer på basis af fluxestimat fra grunden ved indfangning af hele fanen i en indvindingsboring (konservativt) et koncentrationsniveau i indvindingsboringen for benzen på 180  $\mu\text{g/l}$  svarende til 1/10 af de maksimale målte benzenindhold i grundvand ved lokaliteten.

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

Tabel 6:  $K_{ow}$ <sup>1</sup> og beregnede  $K_d$  og  $V_s/V$  værdier for problemstoffer ved RTA, samt den rækkefølge stofferne vil nå frem til f.eks. vandværket på, hvis der ses bort fra nedbrydning. Og endelig transporttid for stof ved vandtransporttid på 17 år (WaterTech 2003).

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

1: fra bilag 1, tabel 3, eller Kjeldsen og Christensen (1996).

2: problemstoffer jf. Zamfirescu og Gratwohl (2001), se senere afsnit.

3: kun potentielle problemstoffer ved fri fase tjære i sandlag under moræneler, idet de ellers tilbageholdes i moræneleren ved matrixdiffusion og sorption.

4: værdi baseret på værdi for stof uden/med færre alkylgrupper med addition af gruppe-bidrag for alkylgrupper (~0,55 per alkylgruppe).

Methylquinoliner er let opløselige og tilbageholdelsen i sandmagasinet er lille (i modsætning til i moræneler). Hvis der optræder fri fase tjære i sandlaget under moræneleren er methylquinoliner potentielle problemstoffer.

## 4.2 Nedbrydning i sandmagasin under forskellige redoxforhold

### 4.2.1 Nedbrydningspotentiale for problemstoffer

For hver af stofgrupperne med de i afsnit 4.1 omtalte problemstoffer er nedenfor givet en beskrivelse af nedbrydningspotentialet.

#### MAH'er og naphthalener:

I forbindelse med undersøgelserne på RTA er udført laboratorie batchforsøg med grundvand og sand fra magasinet til belysning af nedbrydningen af tjærestoffer under aerobe forhold omfattende et sæt (1 test og 1 kontrol) med eksisterende indhold af forureningskomponenter (benzen og naphthalen på µg/l niveau) og et sæt tilsat en blanding af tjærestoffer (VKI 1999, refereret i WaterTech 1999). Benzen og naphthalen blev fuldstændig nedbrudt indenfor 7 dage i flasken uden tilsætning af tjærestoffer. Benzen, toluen, naphthalen og methylnaphthalen blev alle nedbrudt i forsøget med tilsætning af tjærestoffer. Grundet de højere koncentrationer og mulige inhiberende virkning fra andre stoffer var nedbrydningen betydeligt langsommere. Efter 26 dage var naphthalen nedbrudt, og efter 56 dage var methylnaphthalen og benzen nedbrudt, og toluen var reduceret til 0,5% af initialkoncentrationen.

Under aerobe forhold er alle MAH'erne og naphthalenerne konstateret ved RTA fundet nedbrydelige i adskillige undersøgelser (Kjeldsen og Christensen, 1996).

Nedbrydning af BTEX og naphthalen blev observeret af M. Broholm et al. (2000a og b) i laboratorie batchforsøg med en kompleks blanding af tjæreforbindelser domineret af phenoler. Grundvand og materiale fra en sandstensakvifer ved et tidligere gasværk (koks fremstilling) i England blev anvendt. Redox-forholdene var nitrat-jern reducerende. BTEX og naphthalen blev alle nedbrudt, men nedbrydningshastigheden var betydeligt lavere for benzen end for de andre stoffer. Resultaterne var i god overensstemmelse med rapporterede undersøgelser af BTEX nedbrydning under nitrat- og jern-reducerende forhold (referencer citeret i Broholm et al. 2000a og b). Benzen udgør således generelt det mest problematiske stof og er i nogle studier sågar vurderet persistent.

Ved undersøgelser af fanen nedstrøms et tysk gasværk (Zamfirescu et al., 2001) blev det tilsvarende fundet at benzen var den dominerende komponent blandt BTEX og naphthalener i den anoxiske fane. Af disse komponenter aftog benzen mindst i koncentration med afstand fra forureningskilden. Benzen aftog dog betydeligt mere i koncentration end den dominerende PAH forbindelse, og blev således tilsyneladende nedbrudt i fanen om end langsommere end TEX og naphthalener.

Ved undersøgelser af fanen nedstrøms et andet tysk gasværk (Bockelmann et al., 2001) blev observeret nedbrydning af BTEX, naphthalener og PAH'er. Her var benzene også den dominerende BTEX-forbindelse i fanen. Ved bestemmelse af nedbrydningsrater at nedbrydningshastigheden for benzen mellem 2 tværsnit af fanen var højest for benzen sammenholdt med TEX, naphthalen og xylener. Det vil sige at massen af benzen, som var til stede i absolut højest koncentration af BTEX'erne, aftog mere mellem de 2 tværsnit end de øvrige forbindelser.

Nedbrydning af xylene, naphthalene og methylnaphthalene blev også observeret i den anaerobe fane nedstrøms en kilde af residual tjære (creosot) placeret i en aerob sandakvifer af King et al. (1999a og b). Der foreligger ikke data for benzen, toluen og ethylbenzen fra forsøget.

### Phenoler:

Det omtalte batchforsøg med nedbrydning af tjærestoffer tilsat til grundvand og sand fra RTA (VKI 1999) omfattede phenol og tre dimethylphenoler. De blev alle nedbrudt indenfor 26 dage under aerobe forhold, phenol hurtigst.

Nedbrydning af phenoler (omfattende phenol, o- og p-cresol, samt 2,5-, 2,6-, 3,4- og 3,5-xylenol) blev observeret af M.M. Broholm et al. (2000a og b) i microcosms med phenoler (ialt ca. 5 mg/l) alene såvel som med en kompleks blanding af tjæreforbindelser domineret af phenoler. Grundvand og materiale fra en sandstensakvifer ved et tidligere gasværk (koks fremstilling) i England blev anvendt. Forsøg blev udført under aerobe og nitratreducerende forhold såvel som de naturlige nitrat-jernreducerende forhold.

Ved alle forhold blev phenol, o- og p-cresol samt 3,4-xylenol hurtigt nedbrudt. Ved aerobe forhold blev 2,5-xylenol også nedbrudt hurtigt og 2,6- og 3,5-xylenol blev nedbrudt mere langsomt. 3,5-xylenol var ikke nedbrudt helt efter 3 mdr. Under aerobe forhold blev 2,5- og 2,6-xylenol også nedbrudt abiotisk. Under anaerobe forhold blev 3,5-xylenol derimod nedbrudt hurtigt, mens nedbrydningen af 2,5- og 2,6-xylenol var yderst begrænset. Rangordenen under anaerobe forhold indikerer, at ortho-substitution medfører sterisk inhibering af nedbrydningen. Tilsætningen af andre tjærestoffer under anaerobe forhold førte til langsommere nedbrydning af 3,4- og specielt 3,5-xylenol. Ved andre studier af nedbrydning af phenoler under anaerobe forhold har nedbrydningen typisk været langsommere og for xylenolernes vedkommende mere begrænset (referencer citeret af M.M. Broholm et al. 2000a og b).

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

Nedbrydning af phenoler er også observeret i en fane fra et tjære destillationsfabrik i en sandstensakvifer i England (Four Ashes Site, Thornton et al., 2001). Phenoler er totalt dominerende forureningskomponenter i fanen og udgør koncentration på op til 7500 mg/l. Akviferen er aerob, men i fanen er udviklet stærkt anaerobe forhold. Nedbrydning er således sket under aerobe, nitratreducerende, jern/mangan-reducerende, sulfat-reducerende og methanogene forhold. Det er dog vurderet, at 90% af omsætningen er sket med ilt og nitrat i periferien af fanen. Laboratorieforsøg og S-isotopanalyser (Spence et al., 2001a og b) foretaget i forbindelse med projektet har vist at phenol og p-cresol nedbrydes under nitratreducerende forhold, mens o-cresol ikke blev nedbrudt, samt at den påviste sulfatreduktion kun er ansvarlig for en meget lille del af nedbrydningen i fanen. Phenolkoncentrationer > 2000 mg/l var fuldstændigt inhiberende for nedbrydningen af phenoler under sulfatreducerende forhold i fanen.

### NSO-forbindelser:

Det omtalte aerobe batchforsøg med nedbrydning af tjærestoffer tilsat til grundvand og sand fra RTA (VKI 1999) omfattede quinolin, carbazol, benzofuran, dibenzofuran, thiophen og dibenzothiophen. De blev alle nedbrudt i forsøget. Quinolin, carbazol og dibenzofuran var nedbrudt

indenfor 26 dage, benzofuran indenfor 56 dage, og thiophen og dibenzothiophen var reduceret til 3% hhv. ca. 10% af initialkoncentrationerne efter 56 dage.

En betydelig del af forskningen indenfor nedbrydning af NSO-forbindelser fra tjæreforurening er udført i forbindelse med projekterne omtalt for nedbrydning i sprækket moræneler i foregående hovedafsnit. Nedbrydningen af NSO forbindelser i grundvandsmagasiner forventes at være tilsvarende ved tilsvarende redoxforhold (se afsnit 3.2.1 og 3.2.2). Under nitrat-reducerende forhold skete nedbrydning af toluen, ethylbenzen, xylener, phenol, o-cresol, indol og quinolin. Derimod blev benzen, xylenoler, naphthalen og methylnaphthalen, phenanthrene og fluorene, methylquinoline, acridine, carbazol, pyrrol og methylpyrrol, benzothiophene og dibenzothiophene, samt benzofuran og dibenzofuran ikke nedbrudt. Under de aerobe forhold skete nedbrydning af alle tjærestofferne bortset fra pyrroler og benzen (K. Broholm, 1999b og 2000).

Under aerobe forhold blev naphthalen således nedbrudt hurtigere end benzen, hvilket er i modstrid med andre tidligere undersøgelser (Broholm og Arvin, 2001, og referencer heri). En mulig forklaring er inhibering af benzen nedbrydning. Pyrrol og methylpyrrol er vist, at inhibere nedbrydning af benzen under aerobe forhold (Broholm og Arvin, 2001, Dyreborg, 1996a). Thiophen, benzothiophen og benzofuran er også vist at kunne inhibere benzen nedbrydning (Dyreborg et al. 1996a). Thiophen virkede mest inhiberende. Inhibering af toluen nedbrydning er observeret for pyrrol, methylpyrrol, thiophene og benzofuran samt i mindre grad for phenoler og indol under aerobe forhold (Dyreborg et al., 1996b).

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

Ved laboratorieforsøg med grundvand fra RTA er det vist at benzothiophene ikke kan nedbrydes som enkeltsubstrat men alene nedbrydes co-metabolsk med f.eks. naphthalen eller methylnaphthalene under aerobe forhold (Dyreborg et al., 1996). I et modelsprækkesystem tydede data på, at phenol, cresol, quinolin og/eller indol var primær substrat for benzothiophene nedbrydning under aerobe forhold (Broholm og Arvin, 2001).

I andre laboratorieforsøg (aerobe) er vist, at thiophen ikke kan nedbrydes som enkeltsubstrat, men at co-metabolsk nedbrydning forekommer, når der er f.eks. toluen tilstede (Dyreborg et al., 1998).

Laboratorie undersøgelser af nedbrydelighed af NSO forbindelser i jord og grundvand fra 11 Hollandske gasværksgrunde under aerobe forhold (ilt-tilsætning) viste, at størstedelen af NSO-forbindelserne blev nedbrudt hurtigt, men thiophen var forholdsvis persistent (Gmoets et al., 2002). Observationerne er i god overensstemmelse med forventningerne baseret på resultaterne fra nedbrydning i sprækket moræneler omtalt tidligere.

Undersøgelserne af forureningsfanen ved et tysk gasværk (Zamfirescu og Grathwohl, 2001) viste en relativ stigning i indholdet af NSO-forbindelser (eksklusiv N-baser) hen gennem fanen. Dimethylbenzofuraner er fremhævet som de mest persistente forbindelser i fanen (sammen med PAH'en acenaphthene). Der var anaerobe forhold i fanen. Observationerne er i god overensstemmelse med forventningerne baseret på resultaterne fra nedbrydning i sprækket moræneler omtalt tidligere.

Nedbrydning af dibenzofuran og carbazol blev observeret i den anaerobe fane nedstrøms en kilde af residual tjære (creosot) placeret i en aerob sandakvifer af King et al. (1999a og b). I fanen

reduceredes forholdene fra aerobe via jern- til sulfatreducerende som følge af nedbrydningen af tjærestoffer. Dibenzofuran dannede en forholdsvis stabil fane (ensartet flux fra kilden), som i løbet af monitoringsperioden tilnærmede sig steady-state, hvor masse-fluxen fra kilden omtrent var i balance med omsætningen af masse i fanen. Carbazol fanen viste aftagende trend i slutningen af monitoringsperioden, hvilket dog i højere grad skyldtes aftagende masse i kilden end nedbrydning i fanen.

I Kjeldsen og Christensen (1996) er givet et review omkring nedbrydningen af NSO-forbindelser, overvejende på grundlag af data fra artikler af ældre dato end ovennævnte. Her blev alle undersøgte NSO forbindelser også bedømt aerobt nedbrydelige, hvorimod kun pyridiner, quinolin og indol var nedbrydelige under nitratreducerende forhold. Der var ingen oplysninger vedr. nedbrydning under jern-/mangan-reducerende forhold. Under sulfat-reducerende forhold blev foruden nedbrydning af pyridiner, quinolin og indol omtalt nedbrydning af benzothiophen, dibenzothiophen og furan. Under methanogene forhold blev hovedparten af NSO-forbindelserne rapporteret nedbrydelige. Review'et var dog baseret på et meget begrænset antal studier for de enkelte stoffer. Også her blev det påpeget at pyrroler og benzofuran kan virke inhiberende på nedbrydningen af BTEX. Endvidere blev det påpeget at 2-methylquinolin er langt mere persistent end quinolin.

Tabel 7: Nedbrydelighed af tjærestoffer, som ovenfor er vurderet at udgøre potentielle problemstoffer ved RTA.

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

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

#### 4.2.2 Nedbrydningskinetik og –koefficienter for udvalgte tjærestoffer

Der er meget få rapporterede nedbrydningsrater for tjæreforbindelser bestemt for komplekse blandinger af tjærestoffer, eller hvor grundvand og/eller geologisk materiale stammer fra lokaliteter, hvor der er sket pre-eksponering med tjæreforbindelser. I de fleste artikler er det slet ikke forsøgt at



vurdere nedbrydningsrater for stofferne. Som oftest er rapporteret om en lag-fase (tilvænningsperiode eller indledende langsom vækst af biomasse) fulgt af meget hurtig nedbrydning for de lettest nedbrydelige stoffer. Dette peger på Monod kinetik, hvilket komplicerer vurderingen af nedbrydningsrater.

I tabel 8 er rapporterede 1. ordens nedbrydningshastigheder og beregnede 1. ordens nedbrydningshastigheder for rapporterede halveringstider givet. I de tilfælde, hvor der er rapporteret en maksimal nedbrydningshastighed for monodkinetik eller er vist grafiske data for nedbrydning over tid, er halveringstiden estimeret og en 1. ordens nedbrydningshastighed beregnet på grundlag deraf. Dette er gjort for at opnå operationalitet og sammenlignelighed. Beregnede nedbrydningshastigheder er ligeledes givet i tabel 8.

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

Da der for anaerobe forhold ofte er tale om blandede redox forhold, er der i tabel 5 kun skelnet mellem aerobe og anaerobe forhold.

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

Størsteparten af stofferne har halveringstider mellem 10 og 100 dage. De forventes reduceret til et niveau svarende til kvalitetskriterierne indenfor ca. 4 år. Transporttiden fra lokaliteten til vandværket for vandmolekyler er vurderet til minimum at være 17 år. De estimerede transporttider for de enkelte tjærestoffer er givet i tabel 6. De varierer mellem 17 år og > 1000 år.

Under aerobe forhold kan benzen (hvis inhiberet) og nogle xylenoler have længere halveringstider (end 10-100 dage). Under anaerobe forhold kan benzen, naphthalen(er), xylenoler, pyrroler og carbazol i hht. tabel 8 have betydeligt længere halveringstider. I et enkelt tilfælde (Broholm, K. 1999b) er o-xylen nedbrydning ikke observeret indenfor forsøgstiden på 90 dage under nitratreducerende forhold, hvorimod p-xylen blev nedbrudt. Den manglende nedbrydning af o-xylen kan skyldes lang lag-fase og/eller inhibering fra andre tjærestoffer. Da der er tale om et enkeltstående tilfælde, og o-xylen forventes at nedbrydes hurtigt efter en evt. lag-fase eller inhibering fra andre stoffer er overstået/aftaget, er den manglende nedbrydning ikke medtaget i tabel 8. Da transporttiden for naphthalener og carbazol er lang er den længere halveringstid dog ikke problematisk. Koncentrationen ved vandværket relativt til initialkoncentrationen for stofferne, estimeret på basis af de opgivne 1.ordens nedbrydnings-konstanter i tabel 8 og transporttiderne fra tabel 6, er givet i tabel 8.

Tabel 8: Nedbrydningshastigheder for tjærestoffer i tjæreblandinger, samt relativ koncentration efter nedbrydning.

<b>Aerobe forhold</b>					
Stofgruppe	Stof	1. ordens rate ( $10^{-3}$ dage <sup>-1</sup> )	Halveringstid (dage)	Referencer	C/C <sub>0</sub> <sup>*</sup>
MAH'er	benzen, enkeltst.	347	<2	1	<10 <sup>-100</sup>
	benzen, inhiberet	0-87	8-∞	1, 2	<10 <sup>-100</sup> - <b>1</b>
	Xylener	23-35	20-30	2	<10 <sup>-100</sup>
Naphthalener	naphthalen	173	4	2	<10 <sup>-100</sup>
	methylnaphthalen	35-46	15-20	2	<10 <sup>-100</sup>
Phenoler	Phenol	510-780	1	3	<10 <sup>-100</sup>
	o-cresol	33-58	12-21	3	<10 <sup>-100</sup>
	p-cresol	650-720	1	3	<10 <sup>-100</sup>
	2,5-xylenol	11-20	35-61	3	10 <sup>-76</sup> -2·10 <sup>-46</sup>
	2,6-xylenol	0,3-1,2	556-2273	3	5·10 <sup>-5</sup> - <b>5·10<sup>-2</sup></b>
	3,4-xylenol	2-8	83-333	3	4·10 <sup>-31</sup> -4·10 <sup>-8</sup>
NSO-forb.	3,5-xylenol	4-11	63-167	3	2·10 <sup>-42</sup> -6·10 <sup>-16</sup>
	dibenzothiophen	46-69	10-15	2	<10 <sup>-100</sup>
	benzothiophen	139	5	2	<10 <sup>-100</sup>
<b>Anaerobe forhold</b>					
Stofgruppe	Stof	1. ordens rate ( $10^{-3}$ dage <sup>-1</sup> ) 1)	Halveringstid (dage)	Referencer	C/C <sub>0</sub> <sup>*</sup>
MAH'er	benzen	0-130	5-∞	2, 4, 5, 7	<10 <sup>-100</sup> - <b>1</b>
	toluen	14-35	20-51	2, 4, 5, 7	<10 <sup>-100</sup> -6·10 <sup>-76</sup>
	xylener	13-46	15-52	2, 4, 5, 7	<10 <sup>-100</sup>
	ethylbenzen	51-69	10-13	2, 4, 5, 7	<10 <sup>-100</sup>
	C9-aromater	30-40	17-23	4	<10 <sup>-100</sup>
Naphthalener	naphthalen	0,6-58	12-1215	5, 6, 7	<10 <sup>-100</sup> -2·10 <sup>-9</sup>
	methylnaphthalen	9	78	6	<10 <sup>-100</sup>
Phenoler	phenol	7-347 (~50)	2-99 (~14)	2, 3, 4, 6	<10 <sup>-100</sup>
	o-cresol	10-14	51-66	3	<10 <sup>-100</sup> -9·10 <sup>-93</sup>
	p-cresol	15-42	17-47	3	<10 <sup>-100</sup>
	2,5-xylenol	0,4-1,8	379-1563	3	2·10 <sup>-6</sup> - <b>5·10<sup>-2</sup></b>
	2,6-xylenol	<0,03	∞, >25000	3	<b>0,99-1</b>
	3,4-xylenol	1,2-2,5	275-556	3	<b>9·10<sup>-4</sup>-2·10<sup>-2</sup></b>
NSO-forb.	3,5-xylenol	2,6-5,3	132-272	3	8·10 <sup>-10</sup> -5·10 <sup>-5</sup>
	quinolin	<14-17	40->50	2	1·10 <sup>-54</sup> -5·10 <sup>-45</sup>
	carbazol	6-10	71-110	6	<10 <sup>-100</sup>
	dibenzofuran	40-151	5-17	4, 6	<10 <sup>-100</sup>
	pyrrol	0	∞	2	<b>1</b>
	methylypyrrol	0	∞	2	<b>1</b>

1: Dyreborg et al. 1999a (korte batchforsøg), 2: K. Broholm et al. 1999b (50 dage anaerobt, og 40 dage aerobt stort søjleforsøg), 3: M.M. Broholm et al. 2000a (90 dages batchforsøg ved forskellige redoxforhold), 4: Zamfirescu og Grathwohl 2001 (forureningsfane), 5: M.M. Broholm et al. 1998b, (90 dages batchforsøg), 6: King et al. 1999b (in-situ forsøg med tjære - forureningsfane), 7: Bockelmann et al. 2001 (forureningsfane), (~x): størrelsesorden fra ref. 3, \*: periode som transporttid, se tabel 4.

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

Bemærk dog at der ikke er taget højde for fortynding, som vil føre til lavere relative koncentrationer ved vandværket. På basis af værdierne i tabel 8 er det tydeligt, at 2,6-xylenol er et problemstof under aerobe såvel som anaerobe forhold og at benzen, xylenoler og pyrroler er blandt problemstofferne under anaerobe forhold.

Der er imidlertid en hel del NSO forbindelser, som der ikke foreligger oplysninger om nedbrydningshastighed eller halveringstider for. Det gælder bl.a. følgende ”problemstoffer” fra tabel 6: methylquinolin, benzofuran, methylbenzofuraner, thiophen og benzothiophen. Under anaerobe forhold forventes thiophen og benzothiophen umiddelbart at være persistente, og de øvrige 3 stoffer forventes at være meget langsomt nedbrydelige hvis ikke persistente.

### 4.3 Forventede problemstoffer

2,6-Xylenol er et problemstof under aerobe såvel som anaerobe forhold.

Benzen, xylenoler, methylquinolin, benzofuran, methylbenzofuraner, thiophen, benzothiophen og pyrroler er problemstoffer under anaerobe forhold.

Ved høje koncentrationer af tjærestoffer må nedbrydning af alle stofferne forventes at være inhiberet, og selv ved forholdsvis lave koncentrationer af nogle af de ovennævnte problemstoffer kan der være tale om inhibering af nedbrydningen af andre af stofferne.

## 5 Nedbrydning i grundvandsmagasin ved RTA

### 5.1 Redoxforhold i grundvandsmagasin ved RTA

For en betydelig del af lokaliteten træffes, som nævnt, frit vandspejl i sandmagasinet under morænelersaflejringer. Sandmagasinets naturlige redoxforhold varierer fra aerobe forhold i øvre filtre (boring 1012) til jern-reducerende forhold i nedre filtre (boring 2000-1-dyb). Der er et betydeligt indhold af nitrat i grundvandet i flere øvre filtre og mindre til forsvindende nitratindhold i dybe filtre. Der er betydeligt sulfatindhold i grundvandet i de fleste filtre. I flere filtre optræder nitrat og nitrit sammen med opløst jern og mangan – også i filtre uden væsentlig forurening. Det kan skyldes, at grundvand fra forskellige redoxzoner blandes i filtrene og/eller magasinet.

Redoxforholdene er desuden påvirket af forureningen. Således er lokalt nær det kraftigst forurenede område set sulfat-reducerende eller blandet jern- og sulfat-reducerende forhold i øvre filter (boring 1002, prøvetaget 1990), og der ses i flere nedstrøms øvre filtre jernreducerende eller blandet jern- og nitratreducerende forhold (boring 9912A og 9912-lav, boring 1021, boring 9811, prøvetaget 1999). Endelig er der i flere øvre filtre på/ved grunden nitratreducerende forhold. Boring 1005 har tidligere været kraftigt forurenede, men påvirkningen er siden aftaget. Redoxforholdene i 1005 var tidligere sulfat-reducerende eller blandet jern- og sulfat-reducerende, men redoxforholdene er idag nitrat-reducerende. I det dybe filter i boring 9911, som er kraftigt påvirket af forurening, ses sulfat- eller blandede jern- og sulfat-reducerende forhold.

I de kraftigt forurenede filtre er truffet methan. Da der næppe er tale om methanogene forhold omkring filtrene, kan methan indholdet være indikation på, at der i selve kildeområdet lokalt optræder methanogene forhold, hvorfra methan transporteres nedstrøms. I boring 2000-2 (dybt filter) er overraskende konstateret methan i betydelig koncentration, hvilket ikke er tilfældet i andre dybe filtre uden forurening. Det er uvist, om det har nogen sammenhæng med forureningen fra RTA.

Påvirkningen af redoxforholdene indikerer, at der sker nedbrydning af tjæreforbindelser i grundvandsmagasinet under anaerobe såvel som aerobe forhold.

I de forureningspåvirkede områder er redoxforholdene overvejende anaerobe. I nedstrøms retning træffes forureningsfanen i betydelig afstand fra lokaliteten i nedre filtre i magasinet, hvor forholdene er naturligt anaerobe. Ved vurdering af videre udbredelse af forureningen er det således nedbrydelighed og nedbrydningshastigheder for anaerobe forhold, som er relevante.

### 5.2 Forureningsudbredelse og sammensætning i grundvandsmagasin ved RTA

Den konceptuelle udbredelse af tjære er beskrevet i afsnit 2.2.

Det (idag) kraftigst forurenede område på grunden er formodentlig beliggende i et område langs jernbanen mellem boring 1002 og skellet mod Villavej 15 (øst), langs skel (nord) måske lidt længere ud mod Villavej. En nærmere beskrivelse baseret på data fra undersøgelse af jordforurening på grunden vil blive givet i Watertech (2005). Den primære del af forureningsfanen udbreder sig mod vest drejende mod sydvest følgende grundvandets strømningsretning lokalt styret af geologiske

forhold. Fanen synker tilsyneladende med afstand fra lokaliteten, styret af lokale geologiske forhold. Boringerne 1002, 9912, 9811, pumpe (Villavej 12) og 9911 repræsenterer, det nærmeste vi kommer, en række af de eksisterende boringer/filtre nogenlunde på strømningslinie ud gennem forureningsfanen. De højeste koncentrationer træffes i 9912 og 9911, som således formodentlig ligger mest centralt i fanen. Ændringer i sammensætningen af tjærekomponenter forårsaget af retardation ved sorption og af nedbrydning bør afspejles i forholdet mellem stofferne hen gennem rækken af boringer. Der er dog en række forhold, som kan gøre situationen mere kompleks, f.eks. a) inhibering fra høje koncentrationer centralt i fanen, b) redox-forskelle over dybden i fanen, c) forurening fra andre områder på grunden, hvor kilden er helt/delvist fjernet eller udvasket, d) ændrede strømningsforhold i løbet af perioden, e) variation i potentialeforhold (VS-niveau) i løbet af perioden.

Indledningsvis ses på ændringer af den andel af det totale indhold af tjærestoffer der udgøres af de enkelte stofgrupper. Andelene er angivet i tabel 9.

Tabel 9: Andel af totale indhold af tjærestoffer, der udgøres af de enkelte stofgrupper.

Stofgruppe	Boring				
	1002	9912	9811	pumpe	9911
Phenoler	0,59	0,39	0,35	0,33	0,16
MAH'er	0,41	0,37	0,59	0,57	0,68
Naphthalener	0,00	0,18	0,03	0,07	0,08
NSO'er	i.m.	0,06	0,03	0,02	0,07

i.m.: ikke målt. Boring 1002 er filtersat i morænelersknold, mens de øvrige boringer er filtersat i sandmagasinet.

Samlet set sker der et fald i andelen af phenoler og en stigning i andelen af BTEX med afstand fra kilden. Da phenoler har større vandopløselighed og mobilitet end MAH'er ville det modsatte være at forvente både som følge af ændring i tjæresammensætning ved udvaskning og som følge af forskel i spredning/mobilitet, hvis alle stofferne var persistente. Observationerne er således indikation på naturlig nedbrydning af nogle af phenolerne. Bemærk at alle stofgrupper er præsenteret i alle nedstrøms boringer.

Tilsvarende ses på ændringer i andelen af de enkelte stoffer indenfor hver stofgruppe. Andelene er angivet i tabel 10. Da Naphthalener næsten udelukkende udgøres af naphthalen er gruppen slået sammen med gruppen af MAH'er.

Blandt phenolerne er xylenolerne dominerende i alle boringerne, specielt 2,6-xylenol og i nogle boringer tillige (2,4- og) 2,5-xylenol. I vand i ligevægt med frisk tjære forventes 2,6- og 2,5-xylenol ikke at være dominerende hverken blandt alle phenolerne eller blandt xylenolerne. De 2 stoffer er jvf. afsnit 4 de mest persistente af phenolerne under anaerobe forhold. Dette indikerer, at phenolerne (evt. excl. 2,6-xylenol) nedbrydes i magasinet, samt at phenol, cresoler og de andre xylenoler (dvs. alle excl. 2,5- og 2,6-xylenol) nedbrydes delvis i det kraftigst forurenede område.

Tabel 10: Andel af hver stofgruppe, der udgøres af de enkelte stoffer.

Stof	Boring				
	1002	9912	9811	pumpe	9911
<b>Phenoler</b>					
Phenol	0,007	0,02	0,05	0,08	0,06
o-cresol	i.m.	0,0007	i.p.	0,0004	0,002
m- og p-cresol	i.m.	0,003	i.p.	0,0001	0,002
tot. Cresoler	0,01	0,004	i.p.	0,0006	0,003
2,3-xylenol	i.m.	0,2	i.p.	0,02	0,01
2,4- og 2,5-xylenol	i.m.	0,5	0,002	0,3	0,07
2,6-xylenol	i.m.	0,2	0,94	0,5	0,8
3,4-xylenol	i.m.	0,06	0,009	0,01	0,02
3,5-xylenol	i.m.	0,03	0,002	0,04	0,008
tot. Xylenoler	0,98	0,98	0,95	0,89	0,93
<b>MAH'er og naphthalener</b>					
Benzen	0,85	0,55	0,87	0,74	0,71
Toluen	i.p.	0,01	0,003	0,002	0,005
Ethylbenzen og xylener	0,15	0,09	0,06	0,10	0,14
C9-aromater	i.m.	0,02	0,02	0,04	0,04
Naphthalen	i.p.	0,31	0,04	0,11	0,10
Methylnaphthalen	i.m.	0,01	0,0004	0,005	0,0003
<b>NSO'er</b>					
Quinolin	i.m.	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.
Carbazol	i.m.	0,01	i.p.	i.p.	i.p.
Benzofuran	i.m.	0,48	0,04	0,02	0,01
Methylbenzofuran	i.m.	i.m.	i.m.	i.m.	i.m.
Dibenzofuran	i.m.	0,002	i.p.	i.p.	i.p.
Thiophen	i.m.	0,15	0,27	0,59	0,29
Benzothiophen	i.m.	0,36	0,69	0,39	0,69
Dibenzothiophen	i.m.	i.m.	i.m.	i.m.	i.m.

i.m.: ikke målt, i.p.: ikke påvist.

Blandt MAH'er og naphthalener er benzen dominerende i alle borerne. Omend benzen er det stof i gruppen, som har den højeste opløselighed, forventes det ikke at være dominerende i vand i ligevægt med frisk tjære (jvf. afs. 2.3.2). Dette skyldes, at andre af stofferne udgør større andele af tjære. Specielt udgør naphthalen en stor andel i tjære, og naphthalen udgør da også en betydelig andel i vandfasen i boringen umiddelbart nedstrøms det kraftigt forurenede område. Disse forhold indikerer, at andre MAH'er (end benzen) og naphthalener nedbrydes i magasinet – også i det mest forurenede område.

At naphthalen udgør en mindre andel sammenholdt med benzen kan dels skyldes større tilbageholdelse af naphthalen i moræner og sand dels skyldes nedbrydning af naphthalen før/hurtigere end af benzen. Sidstnævnte mulighed kan være indikation på inhibering af benzenedbrydning fra andre tjærestoffer i grundvandet.

Blandt de NSO-forbindelser, der er målt for, dominerer benzofuran, benzothiophen og thiophen i den nærmeste umiddelbart nedstrøms boring (9912), mens benzothiophen og thiophen dominerer i de øvrige boringer. Der er tegn på at benzofuran nedbrydes i grundvandet. 2-Methylbenzofuran er målt i 9811A (og 9810) i 1998 i et niveau som for 9811 ville svare til en andel af størrelsesordenen 0,15. Dibenzothiophen er også målt i 1998, men udgjorde kun en lille andel. På basis af resultaterne og oplysninger om nedbrydelighed i afsnit 4 er der indikationer på, at de NSO-forbindelser, der er målt for, bortset fra thiophen og benzothiophen, nedbrydes. For methyl-benzofuran er grundlaget for lille til at vurdere, om der sker nedbrydning. Problemstofferne pyrroler og 2-methylquinolin er der ikke målt for, hvorfor de ikke kan vurderes.

### 5.3 Indikationer på naturlig nedbrydning ved RTA

Påvirkningen af redoxforholdene beskrevet i afsnit 5.1 indikerer, at der sker nedbrydning af tjæreforbindelser i grundvandsmagasinet nedstrøms tjæregrunden under anaerobe såvel som aerobe forhold.

De mobile stoffer indenfor de enkelte stofgrupper, som forventedes mest persistente, udgør den største andel af stof i stofgrupperne, jvf. afsnit 5.2. Dette er indikation på, at der sker nedbrydning af de øvrige stoffer i stofgrupperne. Der er indikationer på nedbrydning af stoffer indenfor grupperne MAH'er, naphthalener, phenoler og NSO-forbindelser. De mest persistente af de stoffer, der løbende er målt for, er benzen, 2,6-xylenol, benzothiophen og thiophen. Andre problemstoffer, som forventes at høre blandt de mest persistente, men som der ikke er målt for løbende, er pyrroler, methylbenzofuraner og 2-methylquinolin.

Andre potentielle indikatorer for nedbrydning kunne være specifikke nedbrydningsprodukter eller isotopfraktionering.

Potentielle nedbrydningsprodukter fra quinoliner er hydroxyquinoliner. Ved undersøgelsen af Johansen et al. (1997) blev analyseret for men ikke detekteret hydroxyquinoliner. Det var som nævnt ikke de mest forurenede boringer som indgik i undersøgelsen. For toluen, xylener, ethylbenzen og methylnaphthalener samt for thiophen og benzothiophen kan også forekomme specifikke nedbrydningsprodukter. Der er ikke foretaget analyser for disse. Analyser for nedbrydningsprodukter er ikke umiddelbart kommercielt tilgængelige. Griebler et al. (2004) påviste nedbrydningsprodukter af ethylbenzene, xylener, naphthalene og methylnaphthalene samt benzothiophene i en forureningsfane fra en tjære-olie forurennet lokalitet.

Isotopfraktionering er en nyere metode i forbindelse med jord- og grundvandsforurening. Metoden har ikke været anvendt på RTA. Griebler et al. (2004) påviste nedbrydning af benzen, toluen, xylener, naphthalen og 1-methylnaphthalen i en forureningsfane fra en tjære-olie forurennet lokalitet. Isotopfraktionering blev også målt for ethylbenzene, 2-methylnaphthalen og benzothiophen, men uden at det kunne bedømmes om stofferne blev nedbrudt. For toluen, xylener og naphthalene var det muligt at kvantificere nedbrydningen på grundlag af nedbrydningsforsøg med materiale og grundvand fra lokaliteten. Richnow et al. (2003) fandt nedbrydning af toluen, o-xylene og naphthalen i fanen fra en olieforurening ved isotopfraktionering, baseret på isotopfraktioneringsfaktorer fra laboratorieforsøg blev det vurderet at omtrent komplet nedbrydning af toluen og o-xylene forekom i fanen. Peter et al. (2004) fandt nedbrydning af o-xylene i forureningsfane ved isotopfraktionering for gennembrudskurve.

At der ikke træffes eller kun træffes begrænset påvirkning af grundvandet i de øvre filtre i boringer, hvor der træffes høje koncentrationer i de nedre filtre, kan skyldes en synkende fane eller andre strømningmæssige forhold. Men det kunne også indikere en større eller hurtigere nedbrydning af tjærestoffer i det øvre mere oxiderede grundvand.



## 6 Risikovurdering

Forureningssammensætningen i grundvandet afspejler overvejende sammensætningen af tjærekomponenter i vand som efter kontakt med tjære er transporteret gennem sprækket moræneler. Enkelte fund/lave koncentrationer af stoffer, som retarderes kraftigt i moræneler, i magasinet kan indikere, at tjære er trængt ned i sandmagasinet lokalt i det kraftigst forurenede område.

MAH'er og Phenoler udgør de dominerende stofgrupper i grundvandet nedstrøms RTA. I god overensstemmelse med stoffernes nedbrydelighed udgør benzen hhv. 2,6- og 2,5-xylenol de dominerende enkeltstoffer i de 2 grupper. NSO forbindelserne forekommer i noget lavere koncentrationer. Blandt de målte NSO forbindelser er benzothiophen og thiophen dominerende.

De øvrige MAH'er og phenoler kan nedbrydes relativt hurtigt, og sammensætningen af forureningen tyder på, at de nedbrydes i magasinet. Der er også tegn på nedbrydning af 2,5-xylenol. For andre NSO-forbindelser, som der er målt for, er der også indikationer på nedbrydning.

Benzen, 2,6-xylenol, benzothiophen og thiophen, samt problemstoffer, som der ikke er målt for løbende, omfattende pyrroler, methylbenzofuraner og 2-methylquinolin udgør en potentiel risiko for påvirkning af vandværket.

Nedbrydning af benzen er muligvis inhiberet af NSO-forbindelserne. Fortynding af forureningen kan derfor potentielt lede til nedbrydning af benzen. Fortynding samt nedbrydning af inhiberende stoffer kan muligvis også føre til nedbrydning af (nogle af) de øvrige problemstoffer, om end dette er meget usikkert.

Der vil ske en fortynding af koncentrationen af stofferne under transporten til vandværket og i vandværksboringerne. Selvom stofferne burde have nået vandværket for længst (for ca. 10-50 år siden), hvis de ikke nedbrydes, er det således ikke sikkert, at de ville kunne detekteres. At stofferne ikke er truffet i indvindingsboringerne kan på det foreliggende grundlag ikke med sikkerhed tages som udtryk for at stofferne er nedbrudt.

Stoftransport for non-reaktiv tracer og/eller tjærestofferne i modelkørsler kan danne grundlag for at vurdere, om fortynding medfører, at koncentrationen af stofferne i indvindingsboringerne vil være under detektionsniveau også uden nedbrydning af stofferne.

## 7 Moniteringsprogram

Det er naturligvis særligt vigtigt, at monitere for problemstoffer, som udgør en potentiel risiko for påvirkning af vandindvindingen. Dette omfatter følgende stoffer:

**benzen**  
**2,6-xylenol**  
**benzothiophen**  
**thiophen**  
**pyrrol**  
**methylpyrroler**  
**methylbenzofuraner**  
**2-methylquinolin**

Bemærk at stofferne pyrrol, methylpyrroler og methyl-quinolin ikke har været omfattet af de hidtidige analyser.

For at kunne vurdere fortsat udvikling i nedbrydningen af tjærestoffer i magasinet på basis i udvikling i andelen af enkeltstoffer anbefales det endvidere at fortsætte med monitoring af de øvrige **MAH'er** (minimum BTEX), **phenoler** (minimum phenol, cresoler og xylenoler) og **NSO'er** (som hidtil) **samt naphthalener** (minimum naphthalen).

Det ville være interessant, at monitere for specifikke nedbrydningsprodukter fra toluen, ethylbenzen, xylenoler, naphthalener, thiophen og benzothiophen. Analyserne er imidlertid ikke kommercielt tilgængelige. Der er p.t. mulighed for analyse for specifikke nedbrydningsprodukter af toluen, xylenoler, ethylbenzen og naphthalen på M&R, DTU, ligesom samarbejde med andre forskningsinstitutioner måske er en mulighed.

Isotopfraktionering er en meget interessant nyere teknik til vurdering af nedbrydning. Ved nedbrydning ændres forholdet mellem de stabile carbon-, ilt- og svovlisotoper i tjærestofferne. Ved tilstrækkeligt høje koncentrationer af stofferne og tilstrækkelig stor ændring i fraktionering ved nedbrydning kan isotopfraktionering afsløre om en given forbindelse nedbrydes.

Her ville det specielt være interessant at udføre isotopfraktionering for benzen (carbon), 2,6-xylenol (carbon eller ilt), benzothiophen og thiophen (carbon eller svovl), som udgør de mest persistente stoffer, som er målt i grundvandet på RTA. For benzen og benzothiophen er isotopfraktionering tidligere udført, for benzothiophen dog uden at det konkluderes om stoffet blev nedbrudt. Kun for benzen er isotopfraktionering kommercielt tilgængelig idag og kun på mg/l-niveau. Det er et område i hastig udvikling, så det er værd at se nærmere på mulighederne for eksempel gennem et samarbejde med forskningsinstitutioner.

For succesfuld anvendelse af isotopfraktionering er det nødvendigt med et tilstrækkeligt antal filtre i fanen hvor koncentrationsniveauet er tilstrækkeligt højt (ppm-niveau) for det enkelte stof, herunder meget gerne en prøve fra kildeområdet. Analyser af prøver fra de eksisterende borer med høje koncentrationer af stofferne kan sandsynligvis bidrage til fastlæggelse af behovet for evt. Supplerende filtre i fanen.

Udviklingen i redox-forholdene bør fortsat følges, da nedbrydningen er afhængig deraf.

## 8 Referencer

- Bockelmann, A., Ptak, T., Teutsch, G., 2001. An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gaswork site. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 429-453.
- Broholm, K., Jørgensen, P.R., Hansen, A.B., Arvin, E., Hansen, M., 1999a. Transport of creosote compounds in a large, intact, macroporous clayey till column. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 309-329.
- Broholm, K., Hansen, A.B., Jørgensen, P.R., Arvin, E., Hansen, M., 1999b. Transport and biodegradation of creosote compounds in a large, intact, fractured clayey till column. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 331-348.
- Broholm, K., Nilsson, B., Sidle, R.C., Arvin, E., 2000. Fate of dissolved creosote compounds in fractured clayey till, a field experiment. *J. Contam. Hydrol.*, 41, 309-329.
- Broholm, K., Arvin, E., 2001. Biodegradation of creosote compounds: Comparison of experiments at different scales. *GWMR*. Fall 2001, 101-108.
- Broholm, M.M., Jones, I., Torstensson, D., Arvin, E., 1998a. Groundwater contamination from a coal carbonization plant. In: Lerner, D.N., Walton, N.R.G. (eds.). *Contaminated land and groundwater: Future directions*. Geological Society, London, Engineering Geology Special Publications, 14, 159-165.
- Broholm, M.M., 1998b. Retardation and degradation of coal-tar compounds in fractured geologic media. Ph.D. thesis. Technical University of Denmark.
- Broholm, M.M., Broholm, K., Arvin, E., 1999a. Sorption of heterocyclic compounds on natural clayey till. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 183-200.
- Broholm, M.M., Broholm, K., Arvin, E., 1999b. Sorption of heterocyclic compounds from a complex mixture of coal-tar compounds on natural clayey till. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 201-226.
- Broholm, M.M., Broholm, K., Arvin, E., 1999c. Diffusion of heterocyclic compounds from a complex mixture of coal-tar compounds in natural clayey till. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 227-247.
- Broholm, M.M., Arvin, E., 2000a. Biodegradation of phenols in a sandstone aquifer under aerobic conditions and mixed nitrate and iron reducing conditions. *J. Contam. Hydrol.*, 44, 239-273.
- Broholm, M.M., Crouzet, C., Arvin, E., Mouvet, C., 2000b. Concurrent nitrate and Fe(III) reduction during anaerobic biodegradation of phenols in a sandstone aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 44, 275-300.
- Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K., 1996a. The influence of creosote compounds on the aerobic degradation of toluene. *Biodegrad.*, 7, 97-107.
- Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K., 1996b. Effects of creosote compounds on the aerobic biodegradation of benzene. *Biodegrad.*, 7, 191-201.
- Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K., 1997. Biodegradation of NSO-compounds under different redox-conditions. *J. Contam. Hydrol.*, 25, 177-197.
- Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K., 1998. Concomitant aerobic biodegradation of benzene and thiophene. *Env. Toxicol. Chem.*, 17(5), 851-858.
- GEUS, 2004. *Geologisk model for området ved RTA*.
- Gmoets, J., Vanermen, G., De Vries, P., Van De Sterren, G., Weyting, K., 2002. NSO-heterocyclic compounds at MGP sites: Characterization and potential for bioremediation. *Proceedings of the third international conference on chlorinated and recalcitrant compounds*, 389-395.

- Griebler, C., Safinowski, M., Vieth, A., Richnow, H.H., Meckenstock, R.U., 2004: Combined application of stable carbon isotope analysis and specific metabolites determination for assessing in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a tar oil-contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 617-631.
- Hinsby, K., McKay, L.D., Jørgensen, P.R., Lenczewski, M., Gerba, C.P., 1996. Fracture aperture measurements and migration of solutes, viruses, and immiscible creosote in a column of clay-rich till. *Ground Water*, 34, 1065-1075.
- Johansen, S.S., Hansen, A.B., Mosbæk, H., Arvin, E., 1997. Identification of heterocyclic and other organic compounds in ground water at creosote-contaminated sites in Denmark. *GWMR*, spring 1997, 106-115.
- Kemp & Lauritzen, 1992. Fyns Amt. Forureningsundersøgelse. Affaldsdepot nr. 473-14. Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Jordforureningsundersøgelse.
- Kemp & Lauritzen, 1995. Fyns Amt. Supplerende forureningsundersøgelse. Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. December 1995.
- King, M.W.G., Barker, 1999a. Migration and natural fate of a coal tar creosote plume. 1. Overview and plume development. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 249-279.
- King, M.W.G., Barker, J.F., Devlin, J.F., Butler, B.J., 1999b. Migration and natural fate of a coal tar creosote plume. 2. Mass balance and biodegradation indicators. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 281-307.
- Kjeldsen, P., Christensen, T.H., 1996. Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20.
- Müller, J.G., Chapman, P.J., Prichard, P.H., 1989. Creosote Contaminated Sites. Their potential for bioremediation. *Environ. Sci. Tech.*, 23, 1197-1201.
- Peter, A., Steinbach, A., Liedl, R., Ptak, T., Michaelis, W., Teutsch, G., 2004. Assessing microbial degradation of o-xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analyses. *J. Contam. Hydrol.*, 71, 127-154.
- Richnow, H.H., Annweiler, E., Michaelis, W., Meckenstock, R.U., 2003. Microbial in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer monitored by carbon isotope fractionation. *J. Contam. Hydrol.*, 65, 101-120.
- Spence, M.J., Bottrell, S.H., Higgs, J.J.W., Harrison, I., Fallick, A.E., 2001a. Denitrification and phenol degradation in a contaminated aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 305-318.
- Spence, M.J., Bottrell, S.H., Thornton, S.F., Lerner, D.N., 2001b. Isotopic modelling of the significance of bacterial sulphate reduction for phenol attenuation in a contaminated aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 285-304.
- Thornton, S., Quigley, S., Spence, M.J., Banwart, S.A., Bottrell, S., Lerner, D.N., 2001. Processes controlling the distribution and natural attenuation of dissolved phenolic compounds in a deep sandstone aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 233-267.
- VKI, 1999. Undersøgelse af nedbrydningspotentiale i grundvandet ved Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Rapport til Fyns Amt.
- Vulava, V.M., McKay, L.D., Broholm, M.M., McCarthy, J.F., Sayler, G.S., 2004. Dissolution and transport of coal tar compounds in a highly fractured limestone-shale saprolite monolith. Submitted to *J. Contam. Hydrol.*
- WaterTech, 1999. Fyns Amt. Intern rensning, Depot nr. 473-14, Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Rapport. August 1999.
- WaterTech, 2000. Fyns Amt. Intern rensning, Depot nr. 473-14, Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Foreløbig rapport. Marts 2000.
- WaterTech, 2003. Fyns Amt. Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Grundvandsmodel, prøvepumpning, mv. Endelig rapport. Oktober 2003.

- WaterTech, 2004. Regneark med analysedata for boringer samt personlig kommunikation med Carina Nielsson.
- WaterTech, 2005. Fyns Amt. Ringe Tjære- og Asfaltfabrik. Under udarbejdelse.
- Williams, G.M., Pickup, R.W., Thornton, S.F., Lerner, D.N., Mallinson, H.E.H., Moore, Y., White, C., 2001. Biogeochemical characterization of a coal tar distillate plume. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 175-197.
- Zamfirescu, D., Grathwohl, P., 2001. Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gaswork site. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 407-427.