

Klorerade lösningsmedel i jord och grundvatten:

-Undersökningsmetodik samt analys av utförda undersökningar.

Chlorinated solvents in soil and groundwater:

-Investigation methodology and analysis of completed investigations

Ellen Walger

REFERAT

Undersökningsmetodik för klorerade lösningsmedel i marken

Ellen Walger

Klorerade lösningsmedel är flyktiga klorerade organiska ämnen som kan vara skadliga för människor och miljön. Exempel på vanliga klorerade lösningsmedel är perkloreten, PCE och trikloreten, TCE. Klorerade lösningsmedel förekommer som markföroreningar främst efter användning som tvättvätska i kemtvättar och som avfettningsmedel i metallindustrin. Klorerade lösningsmedel är DNAPLs (dense non-aqueous phase liquids), det innebär att de är svårlösliga i vatten och att de sjunker och lägger sig på botten av akviferen. Fastläggningen i jorden är liten hos klorerade lösningsmedel som därmed är rörliga i marken. De är farliga redan vid små koncentrationer och fullständig nedbrytning sker endast under vissa förutsättningar. Ämnens egenskaper gör att undersöknings- och analysmetodiken är viktig för att riktigt kunna bestämma deras utbredning och risk på ett förorenat område.

I detta arbete beskrivs undersöknings- och analysmetodiken för områden förorenade med klorerade lösningsmedel. Upplägg, fältarbete, modellering och riskbedömning beskrivs.

Projekt som handlar om klorerade lösningsmedel utförda av Golder Associates AB har sammanställts. Sammanställningen har analyserats och utifrån den har olika slutsatser dragits och statistik beräknats. Bland annat har samband mellan halter i olika medier samt samband mellan halter av nedbrytningsprodukter på olika avstånd från källan respektive efter olika lång tid från läckage har undersökts. Data från miljöundersökningarna har även jämförts med teoretiska litteraturvärden samt modelleringsresultat.

Resultatet visar att den naturliga spridningen av data är stor samt att resultaten skiljer sig åt mellan olika områden. Resultaten bekräftar teorierna att halten nedbrytningsprodukter ökar med avståndet från källan och med tiden samt att ämnen med högre kloreringsgrad finns i större utsträckning i jorden och att flyktigare ämnen finns i större utsträckning i porluften.

Nyckelord: Klorerade lösningsmedel, PCE, TCE, CAH, NAPL, VOC, undersökningsmetodik.

ABSTRACT

Investigation methods for chlorinated solvents in soils

Ellen Walger

Chlorinated solvents are volatile organic substances that can be harmful for humans and for the environment. Examples of common chlorinated solvents are perchloroethene, PCE, and trichloroethene, TCE. Chlorinated solvents appear as contaminants in soils primarily where they have been used as washing fluids in dry-cleaning facilities or as degreasers in metal industries. Chlorinated solvents are DNAPLs (dense non-aqueous phase liquids), which means that they are not easily dissolved in water and that they sink to the bottom of the aquifer. Adsorption to soils is low so chlorinated solvents are mobile in soils. Chlorinated solvents can be harmful at low concentrations. Complete degradation can only occur under specific conditions. Because of the properties of these substances, investigation and analysis methodology are extra important for determining transport and risks in a contaminated area.

In this work, investigation and analysis methods for chlorinated solvents are described. Planning, fieldwork, modeling and risk analysis are described.

Projects concerning chlorinated solvents completed by Golder Associates AB have been compiled and analysed. Based on the compilation, conclusions have been drawn and statistics have been calculated. Investigations of the relation between concentrations in different media have been made as well as investigations of the relation between degradation products at different distances from the source and at different times after release. The data from the environmental investigations have been compared with theoretical literature values and modelling results.

The results show that there is a large natural variation in the data and that the differences between different areas are quite large. The results confirm the theory that the percentage of degradation products increases with distance from the source and with time from release. In addition, solvents with a higher degree of chlorination seem to appear to a greater extent in the soil and the more volatile substances seem to appear to a greater extent in the soil air.

Keywords: Chlorinated solvents, chlorinated hydrocarbons, PCE, TCE, CAH, NAPL, VOC.

Department of Earth Sciences, Air and Water Science, Uppsala University.

ISSN 1401-5765

FÖRORD

Denna rapport är skriven under ett examensarbete på 20 poäng som utförts inom programmet för miljö- och vattenteknik på Uppsala Universitet och i samarbete med Golder Associates AB (Golder) i Uppsala.

Jag vill tacka min handledare Jonas Forsman på Golder som hela tiden funnits till hands och varit uppmuntrande och hjälpsam. Jag vill också tacka min ämnesgranskare Roger Herbert, docent på institutionen för geovetenskaper Uppsala Universitet, som varit hjälpsam och gett vägledning och konkreta tips. Ett stort tack även till Nils Rahm och David Engdahl på Golder som delat med sig av sina erfarenheter och sitt kunnande. Jag vill även passa på att tacka alla på Golders kontor i Uppsala för en trevlig tid och rolig tid. Slutligen vill jag rikta en stor kram till vänner och familj, speciellt till Andreas, för bra stöd och uppmuntran.

Uppsala, Mars 2006

Ellen Walger



INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	INLEDNING	1
2	BAKGRUND	2
2.1	ALLMÄNT	2
2.1.1	Användning av klorerade lösningsmedel.....	3
2.1.2	Ämnenas farlighet.....	4
2.2	EGENSKAPER.....	5
2.2.1	Rörlighet i mark och vatten.....	6
2.2.2	Flyktighet.....	8
2.2.3	Löslighet.....	9
2.3	SPRIDNINGSMEKANISMER	9
2.3.1	Fri fas.....	10
2.3.2	Löst fas.....	12
2.4	NEDBRYTNING AV KLORERADE LÖSNINGSMEDEL	15
2.4.1	Redoxreaktioner.....	16
2.4.2	Biotisk nedbrytning.....	17
2.4.3	Abiotisk nedbrytning.....	19
2.4.4	Sammanlagt om nedbrytning.....	20
2.4.5	Reaktionskinetik.....	25
3	ARBETETS UTFÖRANDE	27
3.1	UNDERSÖKNINGS- OCH ANALYSMETODIKBESKRIVNING	27
3.2	SAMMANSTÄLLNING AV UTFÖRDA UNDERSÖKNINGAR	27
3.2.1	Allmän del	27
3.2.2	Analysdatadel.....	28
4	UNDERSÖKNINGSMETODIK FÖR MARK FÖRORENAD MED KLORERADE LÖSNINGSMEDEL	36
4.1	ALLMÄNT	36
4.2	UNDERSÖKNINGSUPPLÄGG	36
4.2.1	Undersökningens faser.....	36
4.2.2	Provtagningsplan och felkällor	37
4.2.3	Konceptuell platsmodell.....	39
4.3	FÄLTUNDERSÖKNING	40
4.3.1	Börning	40
4.3.2	Geologi och hydrogeologi.....	41
4.3.3	Grundvatten.....	43
4.3.4	Jordprovtagning	47
4.3.5	Porluftsprovtagning.....	48
4.3.6	Innomhusprovtagning.....	48
4.3.7	Trädprovtagning.....	49
5	DATAUTVÄRDERING OCH ANALYS	50
5.1	MODELLERING.....	50
5.2	MILJÖ- OCH HÄLSORISKBEDÖMNING	52
5.2.1	Riskklassning och riskbedömning.....	52
5.2.2	Koppling simulering, riskbedömning och fältarbete	54
5.2.3	Riktvärden	55
6	RESULTAT FRÅN SAMMANSTÄLLNINGEN	57
6.1	ALLMÄNNA SAMMANSTÄLLNINGEN.....	57
6.2	ANALYSDATADELEN AV SAMMANSTÄLLNINGEN.....	63
6.2.1	Fördelning i olika medier.....	63
6.2.2	Halter av nedbrytningsprodukter på olika avstånd från källan	69
6.2.3	Haltförändring med tiden.....	75

7	DISKUSSION.....	78
7.1	UNDERSÖKNINGS- OCH ANALYSMETODIKEN.....	78
7.2	SAMMANSTÄLLNINGEN.....	79
7.2.1	<i>Allmänna delen.....</i>	<i>79</i>
7.2.2	<i>Analysdatadelen.....</i>	<i>80</i>
8	SLUTSATSER.....	84
9	REFERENSER.....	85

Bilagor

- Bilaga A. Modelleringsprogram
- Bilaga B Massfördelning av ämnen i olika medier
- Bilaga C Fördelning av ämnen i grundvattnet på olika avstånd från källan
- Bilaga D Fördelning av nedbrytningsprodukter på olika avstånd från källan

1 INLEDNING

Klorerade lösningsmedel har använts i stor omfattning i svensk industri men till skillnad från i många andra länder har föroreningsproblem orsakade av klorerade lösningsmedel till för några år sedan fått liten uppmärksamhet i Sverige. Klorerade lösningsmedel är skadliga både för människor och för miljön. Deras speciella egenskaper gör att undersökningsmetodiken är viktig för att få rätt bild av föroreningssituationen.

Syftet med examensarbetet är att ta vara på kunskap och data från Golders tidigare projekt samt att sammanställa information om undersöknings- och analysmetodik av mark förorenad med klorerade lösningsmedel. Analys av sammanställningen av Golders projekt som rör klorerade lösningsmedel samt en jämförelse med teoretiska och modelleringsresultat utförs för att undersöka och utvärdera resultaten.

Examensarbetet består av fyra delar

Litteraturstudien syftade till att ge en bakgrund till problematiken kring klorerade lösningsmedels egenskaper, spridningssätt och nedbrytning.

Undersöknings- och analysmetodikbeskrivningen är en sammanställning av hur man kan och bör undersöka och analysera mark förorenad med klorerade lösningsmedel. Den är utformad genom en litteraturstudie.

Sammanställning av Golders projekt som rör klorerade lösningsmedel syftade till att få en överblick över projekten som rör klorerade lösningsmedel. Överblicken ger en uppfattning om hur många och hur omfattande projekt det är, hur de utarbetats och vad för resultat man fått. Den kan även användas till att hitta likheter och olikheter samt till att dra slutsatser och lärdom ifrån. Utifrån sammanställningen har statistik beräknats.

Statistikberäkningen syftar till att utifrån sammanställningen av analysdata undersöka ämnenas fördelning i olika medier, spridning och nedbrytning. Jämförelser görs även med teoretiska värden samt modelleringsresultat för att se hur väl teori och praktik stämmer överens.

Arbetet är brett och syftar inte till att i detalj studera alla delar av undersökningen och analysen av klorerade lösningsmedel. Undersökningen syftar inte heller till att statistiskt bevisa slutsatserna utan trender och samband som framkommit har undersökts genom jämförelser med teoretiska värden samt genom att undersöka varians- och r^2 värden. Detta arbete behandlar många klorerade lösningsmedel men med huvudinriktning på perkloreten (PCE) och dess nedbrytningsprodukter.

2 BAKGRUND

I detta kapitel beskrivs klorerade lösningsmedels användning, farlighet samt egenskaper.

2.1 ALLMÄNT

Klorerade lösningsmedel är organiska lösningsmedel som innehåller en eller flera kloratomer. De används inom industrin främst vid kemtvättar och vid avfettning av metaller men också i klister, färgborttagning och som fläcklösare mm (ATSDR, 2005). De klorerade lösningsmedlen är klorerade alifatiska kolväten och därför refererar man ofta till dem som CAHer (chlorinated aliphatic hydrocarbons), CHCer (chlorinated hydrocarbons) eller C-VOCer (chlorinated volatile organic compounds) eftersom de är flyktiga, se kapitel 2.2.2. Exempel på vanliga klorerade lösningsmedel som härstammar från industrin är perkloreten (PCE, tetrakloreten), trikloreten (TCE, TRI), dikloreten (DCE, flera isomerer), vinylklorid (VC, kloreten) samt triklormetan (kloroform, TCM) och trikloretan (TCA).



De flesta klorerade lösningsmedlen har en söttaktig lukt och luktar just "lösningsmedel". Luktdetektionsgränsen för dessa ämnen ligger ofta under riktvärdena i luft, därmed bör lukt inte användas som indikator för farligheten. De är svårantändliga, speciellt de med 80 vikt% klor eller mer. De flesta CAHer är vid rumstemperatur flyktiga vätskor men VC och metylklorid befinner sig då i gasform.

Klorerade alifatiska kolväten är viktiga miljöföroreningar på grund av deras farliga toxiska effekter redan vid låga koncentrationer och eftersom de nästan alltid finns i jorden där de använts (Barbee, 1994). För att på ett bra sätt kunna utföra en undersökning av klorerade lösningsmedel och analysera resultaten är förmågan att riktigt kunna bestämma och förutse föroreningens egenskaper, beteende och spridning viktig.

Mark förorenad med klorerade lösningsmedel utgör ett allvarligt och komplext problem i Sverige och många andra länder (Länstyrelsen Sthlm, 2005). Sedan 2004 måste alla kommunala vattentäkter utföra analyser för att undersöka om klorerade lösningsmedel finns i vattnet (SLV, 2005a).

Många ämnen har flera synonymer och förkortningar, de ämnen som kommer att nämnas i detta arbete är:

- PCE, Perkloreten, Tetrakloreten
- TCE, Trikloreten, Tri
- trans-1,2-DCE, Dikloreten
- cis-1,2-DCE, Dikloreten
- 1,1-DCE, Dikloreten
- VC, Vinylklorid, Kloreten

- 1,1,2,2-PCA, Tetrakloretan, Perkloretan
- 1,1,1-TCA, Trikloretan
- 1,1,2-TCA, Trikloretan
- 1,1-DCA, Dikloretan
- 1,2-DCA, Dikloretan
- CA, Kloretan
- PCM, Tetraklormetan, Koltetraklorid
- TCM, Triklormetan, Kloroform
- DCM, Diklormetan, Metylenklorid
- CM, Klormetan, Metylklorid
- DCP, Diklorpropan

2.1.1 Användning av klorerade lösningsmedel

Kemtvättar

Kemtvättar är en av de största källorna till förekomsten i marken av klorerade lösningsmedel. Under 50-talet användes TCE ofta som tvättvätska, men användningen upphörde till stor del efter 1950-talet på grund av dess giftighet och korrosionsaggressivitet. Istället blev PCE det mest använda lösningsmedlet och det är än idag är det en viktig tvättvätska (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005). Klorerade lösningsmedel har bra tvätteffekt och andra bra egenskaper som låg kokpunkt vilket eftertraktas hos tvättvätskor eftersom det minskar energibehovet och inte skadar värmekänsliga textilfibrer eftersom man kan tvätta vid lägre temperaturer (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005). Figur 1 visar dimensioner en tvättlapp med rekommendation om tvätt med PCE.



Figur 1. Tvättlapp med rekommendation om kemtvätt.

De allvarligaste utsläppen i kemtvättsbranschen har skett från slutet av 1940-talet och fram till 1970-talet. Successivt har tvättmaskiner med alltmer slutna vätskesystem ersatt äldre modeller med ingen eller ofullständig återvinning. Branschens miljöproblem är bristande hantering av det miljöfarliga avfall som filterkakan utgör samt utsläpp till avloppsnätet och spill (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005).

Avfettning

CAHer används även ofta som ytbehandlingsmedel. Främst har de nyttjats inom metallindustrin som avfettningsmedel. TCE har varit den vanligaste föreningen som använts tills det förbjöds 1995. Ofta förekom det stora spill och efter behandling lades ibland tvättade delar att torka, ofta med följden att TCE droppade ner på marken.

2.1.2 Ämnenas farlighet

Flera av de klorerade lösningsmedlen är toxiska och mycket farliga för människors hälsa och för miljön. Flera misstänks vara cancerframkallande (se Tabell 1). Ämnena påverkar det centrala nervsystemet, levern och njurarna. De är även irriterande för huden, ögonen och slemhinnorna. De kan tränga genom huden samt ge snabba och oregelbundna hjärtslag (Chemfinder, 2005). Organiska lösningsmedel är opolära liksom fetter och oljor, de kan därmed ansamlas i hjärnan, i bröstmjölk och i andra fettrika vävnader i människor och djur, de bioackumuleras dock inte. Kraftig huvudvärk, illamående och yrsel är tecken på förgiftning. Vid långvarig exponering kan man få synskador, problem med minne, talförmåga och balans. Akuta förgiftningar kan innebära förlamningar och andningssvårigheter, och kan vara livshotande (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005).

Tabell 1. Några klorerade lösningsmedels cancerklassificering från två instanser.

Ämne	IAEC¹	KemI²
PCE	Troligen carcinogen för människor	Misstänks kunna ge cancer
TCE	Troligen carcinogena för människor	Kan ge cancer
1,1,1-TCA		Ej cancer
1,1,2-TCA		Misstänks kunna ge cancer
Cis-1,2-DCE		
Trans-1,2-DCE		Ej cancer
1,1-DCE		Misstänks kunna ge cancer
1,2-DCA	Möjligen carcinogen för människor	Kan ge cancer
1,1-DCA		Ej cancer
VC	Cancerframkallande	Kan ge cancer
PCM	Möjligen carcinogen för människor	Misstänks kunna ge cancer
TCM	Möjligen carcinogen för människor	Misstänks kunna ge cancer
DCM	Möjligen carcinogen för människor	Misstänks kunna ge cancer
CM		Misstänks kunna ge cancer

1)International Agency for Research on cancer

2)Kemikalieinspektionen

Klorerade lösningsmedel är hälsofarliga och användningen är reglerad i Sverige. 1,1,1-TCA är förbjudet att använda. TCE och DCM är också förbjudna men får användas efter dispens från Kemikalieinspektionen. PCE är, liksom de övriga, förbjuden i konsumentprodukter men får användas yrkesmässigt.

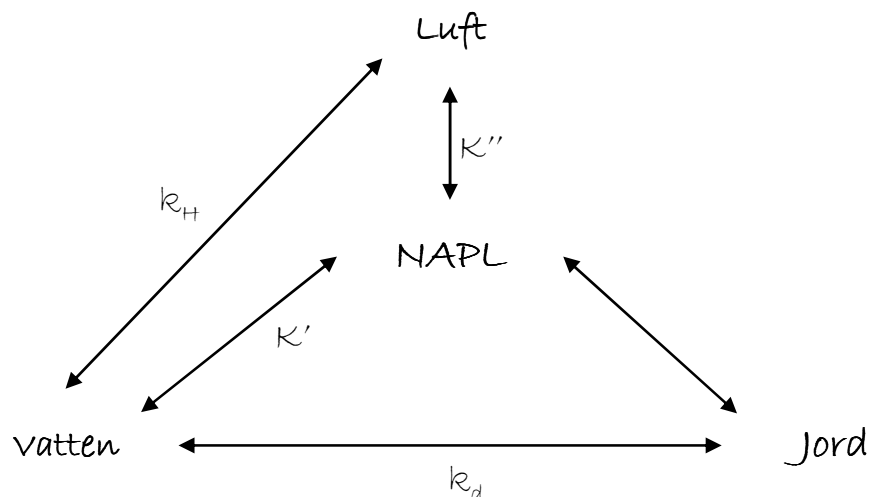
Klorerade lösningsmedel bidrar till bildning av marknära ozon och de förstör ozonskiktet. Marknära ozon är irriterande för slemhinnor, kan skada växter och fräter på byggnadsmaterial. Vid tillverkning av TCE bildas dioxiner. Dioxiner kan finnas kvar som förorening i tvättvätskan, och alltså även finnas i marken under en kemtvätt. Dioxiner tillhör de allra farligaste föroreningarna (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005). Enligt Kemikalieinspektionens klassificering är vissa klorerade lösningsmedel skadliga för vattenlevande organismer och de kan ge långtidseffekter på vattenmiljön.

Bekymren med CAHer beror på deras förmåga att förorena stora volymer vatten och jord eftersom de är mobila i flera faser, de är giftiga i mycket låga koncentrationer, de kan brytas ned till farligare ämnen och de finns kvar i naturen lång tid. Dessa egenskaper presenteras i mer detalj i del 2.2.

2.2 EGENSKAPER

Ett ämnes fysikaliska och kemiska egenskaper är avgörande för hur det beter sig i naturen, i olika medier och bland andra ämnen. Dess egenskaper kan ge förståelse för spridning och risker och är därför mycket viktigt att beakta i en undersökning.

CAHer kan förekomma i fri fas (egen fas av ämnet, NAPL (se avsnitt 2.3.1)), löst fas (löst i vatten), gasfas (som gas i luft eller porluft) eller i bunden form (sorberat i jorden). Fördelningen mellan olika medier kan beskrivas genom fördelningskonstanter, de anger hur stor andel av ett ämne som befinner sig i respektive fas eller bundet i jorden, se Figur 2.



Figur 2. Flerfasssystem med fördelningskoefficienter mellan NAPL, vatten, luft och jord.

Tabell 2 visar en sammanställning av några fysikaliska egenskaper hos de vanligaste klorerade lösningsmedlen.

Tabell 2. Fysikaliska egenskaper hos vissa klorerade kolväten (sammansällt från ORNL (2005) samt Barbee (1994) och Wiedemeier (1998))

Ämne	Densitet g/ml	Vatten- löslighet mg/l	k_{oc} ¹⁾ l/kg	Henrys konstant -	Ångtryck kPa	Relativ ång- densitet -	Kokpunkt °C
PCE	1,63	206	106,8	0,724	2,4	1,09	121
TCE	1,46	1280	67,7	0,403	9,2	1,27	87
c-1,2-DCE	1,28	3500	43,79	0,167	26	1,62	55
t-1,2-DCE	1,26	3500	43,79	0,383	26	2,02	55
1,1-DCE	1,22	2420	35,04	1,07	84	2,84	31
Vinylklorid	0,91	8800	24	1,14	397	2,17	-13,9
1,1,2,2-PCA	1,60	2870	106,8	0,015	1,7	1,03	146
1,1,1-TCA	1,35	1290	48,64	0,703	16	1,48	74
1,1,2-TCA	1,44	1100	67,7	0,0337	3,1	1,09	113
1,1-DCA	1,17	5040	35,04	0,23	30	1,58	57
1,2-DCA	1,25	5100	43,79	0,0482	10	1,20	83
Kloroform TCM	1,49	7950	35,04	0,15	26	1,63	61
Metylklorid CM	1,33	5320	14,3	0,361	47	1,90	-24
H ₂ O ²⁾	1				2,3	1	100

1) k_{oc} är fördelningskonstanten mellan vatten och organiskt kol, se avsnitt 2.2.1.2.

2) Vatten anges som referens

2.2.1 Rörlighet i mark och vatten

En förorening som fastläggs i marken kan betraktas som mindre skadlig eftersom den inte är lika benägen att spridas till känsliga områden och riskobjekt. CAHer är rörliga i jorden och fastläggs bara till en liten del. Enligt Brady (2002) är jordmineral laddade, oftast negativt, och binder därmed laddade partiklar och föreningar, främst positiva, starkast. Organiskt material som humusämnen i marken har både laddade och oladdade delar. Vissa av de oladdade delarna är hydrofila och andra är hydrofoba. Eftersom CAHer är oladdade, opolära, hydrofoba klorerade organiska molekyler så adsorberas de inte starkt av jordmineral utan förblir mobila i marken. Den adsorptionen som sker i marken sker främst till de oladdade, opolära hydrofoba delarna av markens organiska material. Brady (2002) menar också att adsorptionen till organiskt material är pH beroende. Vid ett normalt pH-värde finns det områden på humus som har liten eller ingen laddning, men en höjning av pH-värdet medför en förändring av laddningen hos markens partiklar och humusämnets områden med liten laddning får en ökad negativ laddning. Om pH sänks kan negativa laddningar försvinna och mer blir oladdat och kan binda hydrofoba ämnen. Vid högra pH-värden fastläggs alltså CAHer sämre. Sorptionen beror förutom av innehåll av organiskt kol och pH även av temperaturen, koncentrationen av ämnet och jordens struktur. Jord med större lerinnehåll sorberar mer eftersom lerans små porer har hög kapillärkraft.

2.2.1.1 k_d värde

Fördelningskonstanten mellan halten av ett ämne i jord respektive grundvatten benämns k_d . Fördelningen kan vara linjär eller olinjär. En olinjär fördelning kan beskrivas med Freundlich eller Langmuirs sorptionsisoterm (Fetter, 1999). Om fördelningen mellan löst och sorberat ämne är linjär kan k_d beskrivas som kvoten mellan koncentrationen ämne sorberat på partiklar i jorden, C_{jord} , och koncentrationen av löst ämne C_{vatten} , enligt:

$$k_d = \frac{C_{jord}}{C_{vatten}} \quad (1)$$

där

C_{jord} = koncentration sorberat ämne [mg/kg TS]

C_{vatten} = koncentration av ämnet i lösning i jämvikt med massan av ämne sorberad på jorden [mg/l]

k_d = Fördelningskoefficient [l/kg]

k_d är omvänt proportionell mot temperaturen, det vill säga vid en högre temperatur adsorberas mindre på jordpartiklarna. För organiska ämnen beror k_d -värdet främst av innehållet av organiskt kol i jorden, f_{oc} .

2.2.1.2 k_{oc}

k_{oc} är fördelningskonstanten mellan organiskt kol och vatten.

$$k_{oc} = \frac{C_{organiskt_kol}}{C_{vatten}} \quad (2)$$

$C_{organiskt\ kol}$ = koncentration ämne sorberat på organiskt material [mg/kg TS]

Eftersom CAHers bindning i marken domineras av adsorption till organiskt material bör k_d beräknas genom k_{oc} och andelen organiskt kol i jorden, f_{oc} . Då f_{oc} är större än 1 % gäller (Fetter, 1999):

$$k_d = k_{oc} \cdot f_{oc} \quad (3)$$

För k_{oc} finns litteraturvärden, se Tabell 2. De kan även beräknas utifrån k_{ow} , lösligheten eller molekylstrukturen hos föreningen. k_{ow} är oktanol-vattenfördelningskoefficienten, som visar hur hydrofobt ett ämne är.

$$k_{oc} = 0,411 \cdot k_{ow} \quad (4)$$

k_{oc} ger en indikation på organiska ämnens rörlighet i marken:

- <50 Mycket hög rörlighet
- 50-150 Hög rörlighet
- 150-500 Medel rörligt
- 500-2000 Låg rörlighet
- 2000-5000 Något rörligt
- >5000 Orörligt

Enligt denna indelning har CAHer hög eller mycket hög rörlighet (se Tabell 2). Därmed är klorerade lösningsmedel en allvarligare risk för människors hälsa och miljön än till exempel många tungmetaller, eftersom tungmetallerna ligger relativt stilla i marken (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005). Ämnen med högre kloreringsgrad sorberas mer enligt USEPA (1999).

2.2.2 Flyktighet

De klorerade lösningsmedlen är VOCer, flyktiga organiska ämnen. Det innebär att de oftast lätt förångas vid rumstemperatur (Tabell 2). Deras flyktighet medför att de är lätta att spåra i till exempel jordens omättade zon, men kan även innebära ett problem vid jord- och vattenprovtagning eftersom flyktiga ämnen lätt försvinner ur provet om det kommer i kontakt med luft. Ångtrycket för ett ämne avgör hur flyktigt det är, högre ångtryck ger högre flyktighet. Enligt nedanstående indelning är CAHer flyktiga till mycket flyktiga (jfr Tabell 2). Tyngre, mer klorerade ämnen är mindre flyktiga. Relativ avdunstningshastighet och mätnadskoncentration kan också användas som ett mått på flyktigheten, se Tabell 3.

Tabell 3. Flyktighet (från FMH, 2005)

Flyktighet	Ångtryck (g/m ²)	Ångtryck (kPa)	Relativ avdunstningshastighet (Eter = 1)	Mätnadskoncentration (ppm)	Exempel på CAHer
Mycket lättflyktigt	>500	>18	>0,4	>180 000	DCE, VC, DCA, TCM, CM
Lättflyktigt	100-500	2,8 – 18	0,09 – 0,4	28 000 – 180 000	TCE, TCA
Flyktigt	10-100	0,47 – 2,8	0,02 – 0,09	4 700 – 28 000	PCE
Svårflyktigt	0-10	0,03 – 0,47	0,002 – 0,02	300 – 4 700	
Ej flyktigt		<0,03	<0,002	<300	

Flyktigheten gör att en viss andel av ämnet befinner sig i gasfas. Hur stor andelen som befinner sig i gasfas respektive löst fas kan beräknas med hjälp av Henrys lags konstant. Koncentrationen i gasfasen kan även beräknas med Raoult's lag som beskriver fördelningen mellan fri fas och gas fas.

2.2.2.1 Henrys lags konstant

Fördelningen av en förorening mellan gasfas och vattenfas (löst fas) avgörs med Henrys lags konstant. Enligt den är halten i luften direkt proportionell mot halten i vattenfas enligt:

$$H = \frac{C_{gas}}{C_{vatten}} \quad (5)$$

Där

H= Henrys konstant [atm m³ mol⁻¹]

C_{gas}= koncentrationen i gasfas [atm]

C_{vatten}= Koncentrationen i vattenfasen [mol m⁻³]

En fördelningskonstant som är större än ett indikerar att en större mängd av ämnet finns i luften än i vattnet. Henrys konstant är temperaturberoende och har högre värde för högre temperaturer, det vill säga i högre temperaturer befinner sig mer av ämnet i gasform. En temperaturskillnad på 15°C ger en skillnad av Henrys konstant på mellan 30 och 90 % främst beroende på ämnets kokpunkt. Hög kokpunkt och lågt ångtryck ger de största förändringarna av konstanten.

I miljösammanhang är ofta gasfasen luft och vätskefasen vatten och koncentrationerna uppmätta i mol per liter. Då kan luft-vatten fördelningskonstanten, k_H , en enhetslös variant av Henrys konstant, användas istället:

$$k_H = \frac{C_{luft}}{C_{vatten}} \quad (6)$$

Här är C_{luft} ämneskoncentrationen i microgram per liter luft och C_{vatten} ämneskoncentrationen i microgram per liter vatten. Beteckningen H används ibland även för K_H , enheten visar vilken som avses.

2.2.3 Löslighet

Vattenlösligheten för ett ämne visar den maximala halten av ett ämne som kan förväntas finnas i grundvattnet. Lösligheten avgör hur benäget ämnet är att lösa sig i vattnet och därmed transporteras vidare. Klorerade lösningsmedel är svårlösliga i vatten (förutom metylklorid) se Tabell 2. CAHers toxiska egenskaper gör att de trots att de betecknas som svårlösliga kan förorena stora områden med den del som löser sig. Lösligheten kan delas in enligt följande:

- Blandbar (100 %)
- Lättlöslig (10-99%)
- Måttligt löslig (1-10%)
- Svårlöslig (0-1%)

Vattenlösligheten hos CAHer är låg eftersom vattnet är polärt och CAHer är opolära (Brady, 2002). Vattenlösligheten påverkar hur fort den eventuella fria fasen sprids och kan brytas ner eller spädas ut och så småningom bli ofarlig.

Många föroreningsområden innehåller olika föroreningar. Om flera är liknande hydrofobiska organiska vätskor påverkas lösligheten. Nedanstående ekvation kan användas för att bestämma lösligheten hos en komponent i en mix av flera liknande organiska ämnen i fri fas (Fetter, 1999).

$$S_{i,mix} = (x_i)_{org} \cdot S_{i,ren} \quad (7)$$

$S_{i,mix}$ = jämviktsmolkoncentrationen av den i:te komponenten i mixen. (Vattenlöslighet av ämne i, i denna mix.)

$S_{i,ren}$ = vattenlösligheten av komponenten i sin rena form

$(x_i)_{org}$ = molfraktionen av den i:te komponenten i den organiska fasen

Lösligheten för en komponent minskar alltså om den inte är den enda i mixen.

2.3 SPRIDNINGSMEKANISMER

När organiska kemikalier hamnar i jorden kan en eller flera av sju olika mekanismer (Brady, 2002) inträffa. De kan:

- 1) förångas till atmosfären
- 2) adsorberas av jorden
- 3) sjunka i marken som löst eller fri fas
- 4) genomgå kemiska reaktioner i marken
- 5) brytas ner av markens mikroorganismer
- 6) spolats bort med ytavrinning
- 7) tas upp av växter eller markdjur

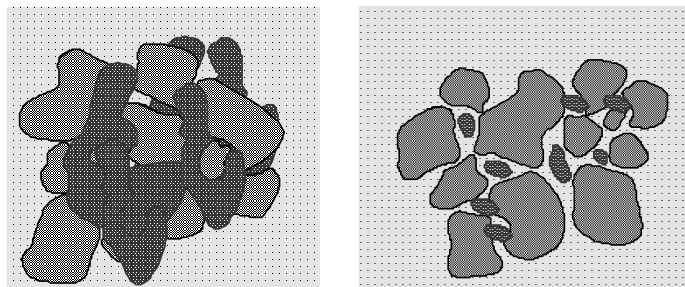
2.3.1 Fri fas

De klorerade lösningsmedlen i fri fas är *Non-aqueous Phase Liquids* (NAPL), det vill säga vätskor som förekommer i en egen fas och är svårslösliga i vatten (Fetter, 1999). Att de är NAPLs gör att de får ett mycket speciellt spridnings sätt. NAPLs kan ha högre densitet än vatten och kallas då *dense* NAPLs (DNAPLs) eller ha lägre densitet än vatten, *light* NAPLs (LNAPLs). Vanliga LNAPLs är olja och diesel. Alla CAHer utom VC är DNAPL. NAPLs kan förekomma både som fri fas och delvis lösta i vatten, löst fas. De förångas från både fri och löst fas och förekommer i gasform. I den mättade zonen innebär detta tvåfasflöde, vatten och NAPL. I den omättade zonen betyder det trefasflöde med NAPL, vatten och gas. De sorberas även på jorden, se Figur 2.

När fri fas av klorerade lösningsmedels läckt ut på marken drivs flödet vertikalt nedåt (Fetter, 1999). DNAPLs sjunker på grund av gravitationen och påverkas knappt märkbart av grundvattenflödets riktning (Hedgcoxe och Stevens, 1991). DNAPL sprids därmed som en smal pelare ned i jorden och spridningen får inte samma ”trattform” som andra ämnen. Då tätlager nås fortsätter DNAPL följa tyngdkraften och kan till och med röra sig mot grundvattnets flödesriktning.

Flödet och infiltrationshastigheten av NAPLs i marken beror av vätskans densitet, viskositet och ytspänning (Fetter, 1999) samt jordens kornstorlek, porositet, porstorleksfördelning och vätskeinhåll (Barbee, 1994). De flesta CAHer har lägre viskositet än vatten vilket gör att de kan infiltrera snabbare än vatten i porösa medier. Snabbast infiltrerar de i våt men omättad strukturerad jord med fin textur. Då är de minsta porerna fyllda med vatten eftersom vatten, till skillnad från NAPL, är hydrofilt och vätande mot jorden, därmed kan DNAPL migrera ner genom de större porerna där de ersätter luften som finns där (Fetter, 1999).

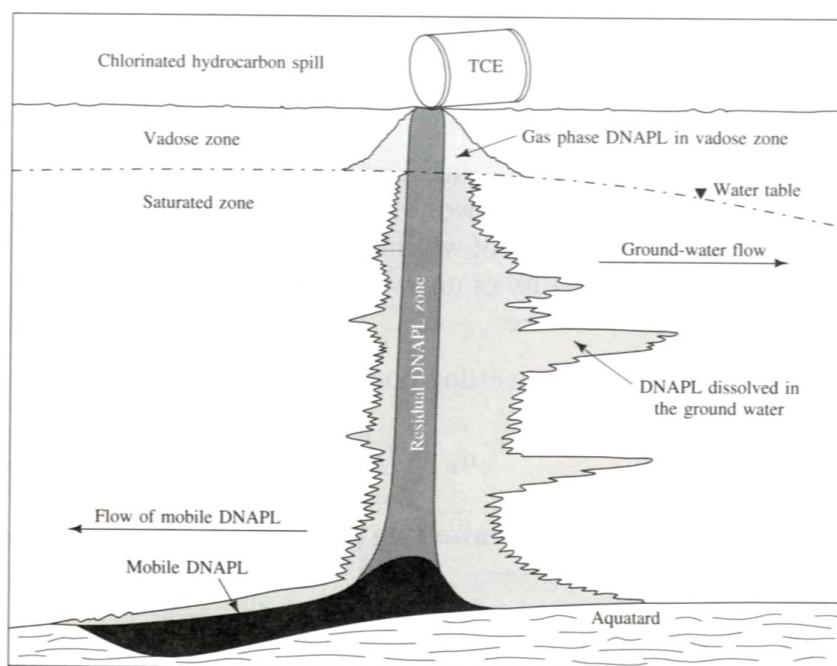
Då DNAPL infiltreras i marken fastnar en del av ämnet kvar i jorden i den omättade zonen, det kallas för residualmättnad eller ganglia (Barbee, 1994) och illustreras i Figur 3. Med tiden löses ganglia via diffusion till porluften, det kapillära vattnet eller i det infiltrerande vattnet, men ganglia sitter relativt fast och kan svårigen sköljas bort (Fetter, 1999). Först när residualmättnaden i porerna överskridits kan flödet fortsätta nedåt. Så länge som trycket från den fria fasen överstiger markens kapillära krafter, ersätter DNAPL luften respektive vattnet i porerna och flödar nedåt.



Figur 3. Fri fas NAPL (vänster) och residual NAPL (höger)

Finkornigare material har högre kapillärtryck, därmed kan dessa material fungera som bromsande eller stoppande lager för DNAPL. Då ett ogenomträngligt lager nås ackumuleras DNAPL i en frifaspöl (Fetter, 1999). Den fria fasen löser sig långsamt till gas- respektive vattenfas och kan transporteras vidare med grundvattenflödet. En frifaspöl

fungerar som en föroreningskälla som finns kvar och orsakar spridning av föroreningen under mycket lång tid. Pölen kan också fortsätta att förflytta sig vertikalt eller lateralt. Om det stoppande skiktet sluttar kan den fria fasen "glida" neråt, detta oavsett grundvattenflödets riktning. Om DNAPL ackumuleras på sprickig lera eller sprickigt berg kan DNAPL tränga ner i sprickorna om det lyckas överstiga trycket som behövs och tränga undan vattnet som kan finnas där. Fri fas rör sig lättast i de större sprickorna och kommer inte in i de minsta. I spricksystemet följer DNAPL sprickorna och det kan också diffundera in i vattnet som finns i porsystemet. I och med att DNAPL följer spricksystem kan spridningen vara svår att följa i sprickigt berg (Fetter, 1999). Då en frifaspöl bildas kan en viss höjd byggas upp. Därmed erhålls ett större tryck och mer svår genomträngliga lager kan genomträngas. Figur 4 visar spridningen av TCE i marken med fri fas, gasplym, vattenlöst plym samt frifaspöl.



Figur 4. Spridning av DNAPL i marken (Fetter, 1999)

Schwille (1988) menar att mättade, ospruckna och finkorniga jordar, som har en hydraulisk konduktivitet på mindre än 10^{-4} m/s, inte släpper igenom fri fas av CAH. För att komma upp i det nödvändiga trycket som behövs för att överstiga kapillärkrafterna i ett sådant material och kunna penetrera leran, skulle det då, enligt Andersson (1987), krävas en höjd på cirka 130 meter av PCE, vilket är orimligt. Detta skulle göra lera till en barriär för CAH i fri fas. Trots det visar det sig att fri fas av CAH snabbt penetrerar lågpermeabla leror. Enligt Brown (1987) kan leror som står i kontakt med koncentrerade organiska vätskor (DNAPLs) genomgå förändringar som inkluderar minskade mellanrum mellan partiklar och minskade mellanrum mellan lerans lager (för 2:1 smektit leror), lerpartiklarna flockas och lerans bulkvolym minskar samtidigt som strukturen går från massiv till skivig. Detta resulterar i att leran krymper och spricker så att den hydrauliska konduktiviteten ökar. DNAPLs kan alltså tränga igenom lera genom egentillverkade sprickor.

CAH- ångor är tunga med relativ gasdensitet högre än vattenmättad porluft så de sjunker tills de stöter på en barriär, vanligtvis grundvattenytan. Där kan de lösa sig i grundvattnet

och transporteras vidare. Luftströmmar kan dock föra föroreningen med sig uppåt och den tränger lätt in i byggnader (Barbee, 1994).

I mark med homogen struktur bildar droppande läckage ofta en djupgående förorening med fingerlika nedåtgående vätskefronter, medan ett stort momentant spill ger utbredning i sidled eftersom vätskan då inte hinner rinna undan (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005). Finns sprickor eller skillnader i markens porositet så kan spridningen se annorlunda ut och förgreningar kan bildas.

Betong och asfalt är exempel på material som inte är helt täta och som klorerade lösningsmedel kan ta sig igenom. CAH som spills har visat sig kunna tränga ner genom tjocka betonggolv (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005). Vätskan löser även upp gummipackningar och migrerar ner i ledningsskarvar, vilket leder till läckage ut ur avloppsledningar. Vanliga vattentvättmedel verkar frätande på avloppsledningar, och eftersom vattentvätt och kemtvätt ofta finns i samma lokaler är spridning av klorerade lösningsmedel från läckande avloppsrör vanligt förekommande.

För att avgöra om fri fas förekommer på ett område finns det flera indikatorer att använda. Det kan vara information om användningen och eventuella läckage av NAPL, mättade prover eller höga halter (Kofi, 1996). Om vattenprover innehåller halter på 1-10 % eller mer av vattenlösligheten av ämnet finns sannolikt DNAPL som fri fas i marken (Newell, 1991). Även om det finns en DNAPL pöl är det inte säkert att halterna kommer upp i ens 1% av vattenlösligheten (Michalski, 1995). DNAPL löser sig dåligt och nästan bara i strömmande vatten, är det dessutom en blandning av liknande föroreningsämnen, blir den effektiva lösningen lägre än om det vore ett enda (se avsnitt 2.1.2). Molekylär diffusion bidrar också till en viss lösning i vattnet. DNAPL löst i grundvatten är inte nämnvärt tyngre än rent grundvatten (Fetter, 1999).

Om det område som innehåller en förorening av klorerade lösningsmedel även är förorenat av andra ickepolära ämnen som till exempel petroleumprodukter så löses de klorerade lösningsmedlen i dessa ämnen. Detta sker på grund av den kemiska regeln att lika löser lika (Larsson, 2006).

Vid undersökningar av områden förorenade med klorerade lösningsmedel och andra NAPL hittas oftast den vattenlösta fasen först. Den fria fasen däremot, som egentligen är källan till föroreningsspridningen för en lång tid, är svårfunnen och sällan fullständigt definierad (Kofi, 1996). Även om ett spill inte är stort nog att nå grundvattnet utan fastnar som orörlig residualmättnad i den omättade zonen kan det sakta övergå till gasfas i porluften och till vattenfas i markvattnet som filtreras genom marken. Som gas kan det diffundera vidare i marken och även lösas i grundvattnet (Fetter, 1999).

2.3.2 Löst fas

CAH i vattenfas rör sig med vattnet. Det har aningen högre densitet än vattnet men det är sällan märkbart för vatten i rörelse. Grundvattnets rörelser beskriver därmed till stor del den lösta fasens rörelser. Vattenfasens spridning påverkas också av att ämnet kan sorberas och därmed fördröjas i sin transport, ämnets avvikelser från grundvattenrörelserna (diffusion och dispersion), reaktioner samt nedbrytning av ämnet.

Vattenströmning enligt Darcys lag

Grundvattenströmningen beror av tryckgradienten och konduktiviteten. Vattnets hastighet kan beräknas med hjälp av Darcys lag. Darcyhastigheten styrs av den hydrauliska konduktiviteten och den hydrauliska gradienten och beskriver flödet per hela markens tvärsnittsarea, medan partikelhastigheten beskriver flödet per markporernas tvärsnittsarea. Partikelhastigheten är därför alltid högre än darcyhastigheten.

Darcy's lag beskriver flödet (Q) mellan två punkter (Freeze, 1979):

$$Q = -A \cdot K \frac{dh}{dx} \quad (8)$$

K= hydraulisk konduktivitet [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

$\frac{dh}{dx}$ = hydrauliska gradienten [-]

Q= flödet [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]

A= Tvärsnittsarea [m^2]

Ekvationen kan formuleras om så att en hastighet erhålls

$$\frac{Q}{A} = v_d = -K \frac{dh}{dx} \quad (9)$$

v_d = Darcyhastigheten [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

Darcy's lag i tre dimensioner:

$$\begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{dh}{dx} \\ \frac{dh}{dy} \\ \frac{dh}{dz} \end{bmatrix} \quad (10)$$

Minustecknet i ekvationerna anger att flödet går mot lägre potential. Den hydrauliska gradienten skildrar den rumsliga förändringen av grundvattennivåer. Skillnader i grundvattennivå är avgörande för riktningen av grundvattenflödet och därmed föroreningsspridningen. Hydraulisk konduktivitet är ett mått på akvifärens genomsläpplighet och kapacitet att transportera vatten (Wiedemeier, 1998). Den hydrauliska konduktiviteten beror av pordiametern samt vätskans densitet och viskositet. Den kan beräknas enligt ekvation 11.

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (11)$$

k = permeabiliteten [m^2]

ρ = vätskans densitet [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

g = gravitationskonstanten [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]

μ = vätskans viskositet [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]

där permeabiliteten beror av pordiametern

$$k = cd^2 \quad (12)$$

c= proportionallitetskonstant [-]

d= pordiameter [m]

För att från darcyhastigheten beräkna partikelhastigheten måste hänsyn tas till den effektiva porositeten. Den effektiva porositeten är ett enhetslöst mått på kvoten mellan den för vätskeflöde tillgängliga volymen och den totala volymen. Partikelhastigheten är:

$$v_{eff} = \frac{v_d}{\eta_{eff}} \quad (13)$$

v_{eff} = partikelhastighet [m/s]

η_{eff} = effektiv porositet [-]

Ämnestransport och advektions- dispersionsekvationen

Ämnestransporten av den lösta fasen i grundvattnet beror främst av grundvattenflödet. Grundvattenflödet i marken styrs av advektion (konvektion) och dispersion (Fetter, 1999). Advektion är flödet med grundvattnet, dispersion är avvikelser från medelflödet beroende på mekanisk dispersion och diffusion. Diffusion, som innebär ämnestransport från område med högre koncentration mot område med lägre koncentration, det vill säga kemisk utjämning, påverkar också flödet men den är ofta så liten att den kan försummas. Mekanisk dispersion beror av:

- Friktion i porerna som gör att det går fortare i mitten av en por än i kanten.
- Flödespartiklarna tar olika långa vägar genom porerna.
- Storleksskillnader på porerna gör att vissa vägar går snabbare än andra.

Den mekaniska dispersionen påverkas av skillnader i hydraulisk konduktivitet och i fältskala ger variationer i den hydrauliska konduktiviteten större spridning än den spridning porerna bidrar med. Den advektiva transporten är oftast dominerande med dispersionen som en utbredande effekt. Ämnestransport genom marken beror förutom av dispersion och advektion också av sorption och reaktioner (Fetter, 1999). Sorption kan bero på adsorption, absorption, kemisorption eller jonbyte. Organiska material kan bli sorberade av mineral, jord eller organiskt material. Icke-polära organiska material sorberas främst till organiskt material, se kapitel 2.2.1. Reaktioner kan vara nedbrytning eller omvandling.

En viktig ekvation är advektions- dispersionsekvationen som beskriver ämnestransport. Den kan användas i tre dimensioner eller förenklas till en eller två dimensioner. Ekvationen kan förutom advektion och dispersion även inkludera företeelse som sorption och olika reaktioner beroende på vad som ska beräknas (Fetter, 1999).

Ekvation 1 visar den tredimensionella advektions- dispersionsekvationen, som bygger på massbalans, för ett konservativt ämne som inte sorberas eller genomgår reaktioner:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (v_x C) + \frac{\partial}{\partial y} (v_y C) - \frac{\partial}{\partial z} (v_z C) \quad (14)$$

Där

D = Dispersionskoefficient

C = Koncentration

v = hastighet

Transporten påverkas även av sorptionen som fördröjer transporten. Retardationen eller fördröjningskoefficienten visar hur mycket långsammare en förorening rör sig än vattnet självt (USEPA, 2006a):

$$R = 1 + \frac{\rho_b k_d}{\eta} \quad (15)$$

Där

R= fördröjningskoefficienten [-]

ρ_b = bulkdensiteten [kg dm^{-3}]

k_d = sorptionskoefficienten (fördelningskoefficienten mellan vatten och jord) [l kg^{-1}]

η = porositeten [-]

Bulkdensiteten är massan dividerat med bulkvolymen (skrymdvolymen) av jorden. Den används bland annat då koncentrationen i vattenfasen är mätt relativt vattenvolymen och den sorberade koncentration är mätt relativt jordmassan. Bulkdensiteten kan ofta beräknas enligt (USEPA, 2006a):

$$\rho_b = 2,65 \cdot (1 - \eta) \quad (16)$$

Där 2,65 är densiteten av kvartssand och η är porositeten.

Med fastläggning (sorption) och nedbrytning (reaktioner) i en dimension och där den linjära medelhastigheten är konstant i rummet samt mediet är poröst, homogent och isotropt blir motsvarande ekvation 14:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_d}{\eta} \frac{\partial C_{jord}}{\partial t} + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{rxn} \quad (17)$$

(dispersion) (advektion) (sorption) (reaktion)

C= koncentration av ämnet i vattenfas [mg/l]

t= time [s]

D_l = longitudinell dispersionskoefficient [m^2/s]

v_{eff} = medel linjär grundvattenhastighet [m/s]

ρ_d = bulk densitet i akviferen [kg/dm^3]

η = porositeten [-]

C_{jord} = massa sorberat ämne per enhetsmassa [mg/kg]

rxn= indikerar på biologisk eller kemisk reaktion av ämnet

Reaktionstermen behandlas vidare i kapitel 2.4.5.

Utspädning

I de fall en koncentration på ett visst område är känd och koncentrationen önskas på ett annat område dit transport av föroreningen sker kan i vissa fall detta beräknas grovt genom olika utspädningsfaktorer. Detta används till exempel då en förorening går från omättad till mättad zon, från grundvatten till ytvatten, från porluft till luft i hus eller från en plats i akviferen till en annan. Dess utspädningsfaktorer kan beräknas på olika sätt och vissa finns beskrivna i NV (1996b).

2.4 NEDBRYTNING AV KLORERADE LÖSNINGSMEDEL

CAHer i luftmassorna kan brytas ner av hydroxylradikaler och har en halveringstid på cirka 100 dagar (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005). I marken kan klorerade lösningsmedel brytas ner biotiskt (biologiskt, med hjälp av mikrober) genom oxidation, reduktion eller kometabolism. De kan också brytas ner abiotiskt (utan mikrober) genom till exempel

hydrolysis. Under naturliga grundvattenförhållanden dominerar vanligtvis biotisk nedbrytning över abiotisk (Vogel, 1987). Om det kan visas att naturlig nedbrytning och utspädning kan skydda receptorer kan det användas som en enskildsaneringsmetod eller som en del av en saneringsmetod. I Tabell 4 visas primära nedbrytningsvägar för vissa klorerade lösningsmedel. Nedbrytningen är indelad i aerob (med syre) och anaerob (utan syre) nedbrytning.

Tabell 4. Primära nedbrytningsmekanismer för några klorerade lösningsmedel, från Nyer (2001)

Nedbrytningsprocess	PCE	TCE	1,1,1-TCA	DCE	DCA	VC	CA	CF	DCM
Aerob biotisk nedbrytning									
Som primärt substrat (fungerar som elektrondonator och oxideras)	N	N	N	Y	Y	Y	M	N	Y
Kometabolism	N	Y	M	Y	N	Y	N	Y	Y
Anaerob biotisk nedbrytning									
Som primärt substrat (fungerar som elektrondonator och oxideras)	N	N	N	N	U	Y	U	N	Y
Reduktiv deklorering	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Abiotisk transformation	N	N	Y	N	N	N	Y	N	N

Y-Yes, N-No, M-May, U-Unknown

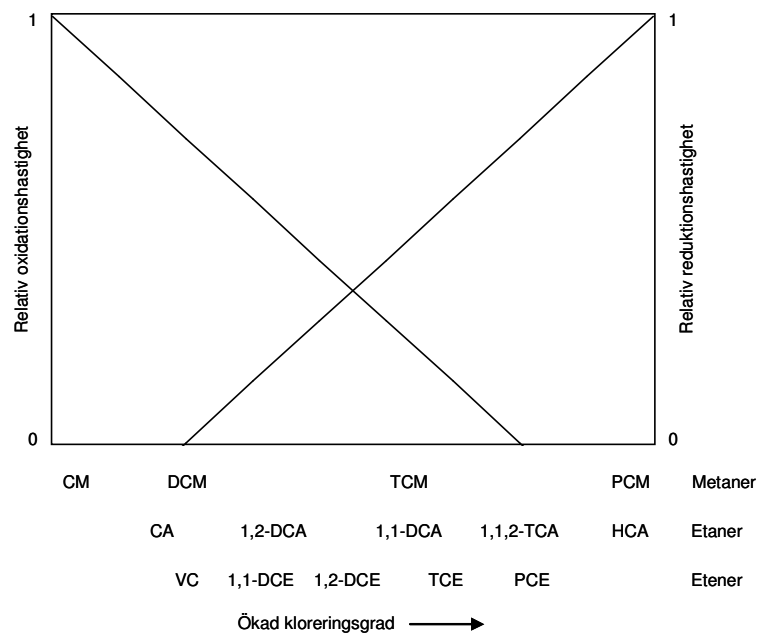
2.4.1 Redoxreaktioner

En redoxreaktion är en reaktion där atomernas oxidationstal förändras. Den består av en reduktionsreaktion och en oxidationsreaktion. Reduktion innebär att en atom eller en molekyl upptar en elektron och därmed minskar sitt oxidationstal. För att reduktion ska kunna ske måste ett annat ämne oxideras, det vill säga avge en elektron och få ett ökat oxidationstal. En elektronacceptor är det ämne som reduceras och en elektrondonator oxideras. Oxiderande ämnen är ämnen som får andra ämnen att oxidera genom att själva reduceras och vice versa med reducerande ämnen.

En förening kan befinna sig i oxiderat eller reducerat tillstånd beroende av vilka atomer förutom kol som den är uppbyggd av. Det är kolets oxidationstal som ändras, kloratomer ökar det oxiderade tillståndet och väteatomer sänker det. Vid en reduktion sänks det

oxiderade tillståndet och vid en oxidation höjs det. "Per" som i Per-klor-etylen är latin för "över" och indikerar på förhöjt oxidationstal. PCE är den klorerade eten som har högst oxidationstal och kan därför benämnas perkloreten istället för tetrakloreten.

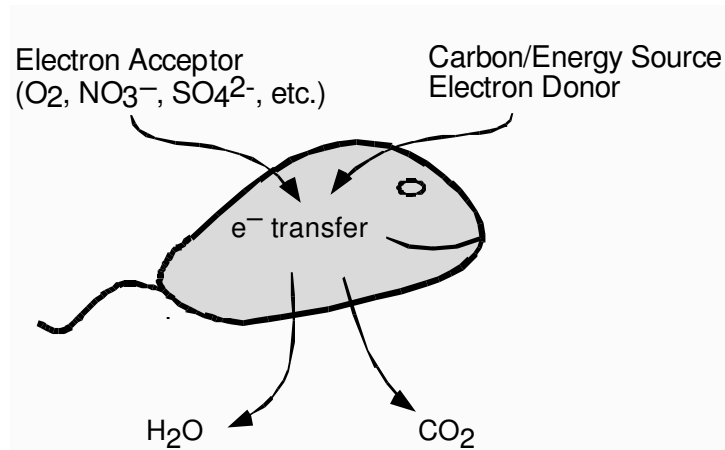
En förening som befinner sig i ett högt oxiderat tillstånd, med många substituerade elektronegativa halogener på molekylén, är gynnsam för bakterierna att reducera. Oxidation av ett sådant ämne är inte gynnsamt. Därför reduceras föreningar med fler kloratomer (PCE, TCE, PCA, TCA) lätt och föreningar med mindre klor reduceras långsammare eller inte alls. Av samma anledning sker oxidation inte, eller väldigt långsamt, för PCE och TCE men dominerar vid nedbrytningen av mindre klorerade ämnen som DCE, DCA, VC och kloreten (Vogel, 1987). Illustration av detta kan ses i Figur 5.



Figur 5. Kloreringsgradens inverkan på reduktions- respektive oxidationshastigheten, från USEPA (1999).

2.4.2 Biotisk nedbrytning

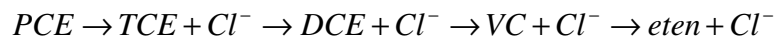
Klorerade lösningsmedel kan brytas ner biologiskt genom en mängd olika processer. I biotisk nedbrytning hjälper mikrober till med nedbrytningen, de utviner själva energi ur de termodynamiskt gynnsamma redoxreaktionerna (Figur 6). Den biologiska nedbrytningen av klorerade lösningsmedel är komplex och kan i bästa fall transformera dessa ämnen till ofarligare ämnen som eten, klorid, vatten och koldioxid. Biologisk nedbrytning kan delas in i aerob och anaerob. Det finns flera olika mikroorganismer som kan bryta ner CAHer i aeroba och anaeroba miljöer (Department of the Navy, 1998).



Figur 6. Elektronutbyte vid biotisk nedbrytning (från Bedient, 2005)

2.4.2.1 Reduktion

Mikrobiell dehalogenering är den viktigaste nedbrytningsprocessen av CAHer i marken. Dehalogenering av PCE sker enligt följande:



Under anaeroba förhållanden sker då en reduktion genom vilken flera olika sorters bakterier, i närvaro av elektrondonatorer och en extern kolkälla, kan ersätta kloratomer med väteatomer. Här fungerar CAHer som elektronacceptorer och det måste finnas en extern kolkälla och elektron donator att få mikrobiell tillväxt (Barbee, 1994). Exempel på kolkällor är metanol, acetat, petroleumprodukter och organiskt material. Elektrondonatorn är ofta en metall (i enzym) eller H₂. Gossett (1996) visar att dekloreringen beror av tillgängligheten av väte (H₂) som elektrondonator. TCE kan mikrobiellt brytas ner till tre olika former av DCE (cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE och 1,1-DCE) varav cis-1,2-DCE är vanligast (Bouwer, 1994).

Anaerobisk reduktion kan ske genom flera mekanismer:

- Hydrogenolys: Dehalogenering, en kloratom substitueras (ersätts) mot en väteatom.

Ex: 1,1,1-TCA → 1,1-DCA

- Diklorelemination: Alkaner kan eliminera två kloratomer under bildandet av en alken.

Ex: hexakloreten → tetrakloreten

Senare undersökningar visar att vissa klorerade etener även har visat sig kunna fungera som primärt substrat och agera som elektronacceptorer i reaktioner som ger bakterier tillväxt och energi. Denna process kallas halo-respiration eller dehalorespiration (Holloger, 1992). De vanligaste elektronaccepterande processerna i marken är syre-, nitrat-, Fe(III)-, sulfat- och koldioxidreduktion (metanbildning). Metanogena förhållanden förekommer i många områden då alla andra elektron acceptorer (O₂, NO₃⁻, Fe²⁺ och SO₄²⁻) har använts upp (USGS, 2006). Reducerande deklorering kräver organiskt kol för att fungera (Department of the Navy, 1998). TOC > 20 mg/l är ett mått på att kolet inte är begränsande (se Tabell 7). Kolkällan kan finnas naturligt i marken eller tillföras av människan.

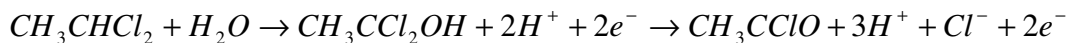
2.4.2.2 Oxidation

Oxidation sker främst under aeroba förhållanden men det kan även ske under anaeroba förhållanden då andra ämnen som NO_3^- , Mn(IV) , Fe(III) , SO_4^{2-} eller CO_2 reduceras istället för syre (Wiedemeier, 1998). Under aerobisk oxidation (respiration), fungerar CAH som elektrondonator och ger energi och organiskt kol till organismerna, dvs. fungerar som primärt substrat (Aronson, 1999). VC kan brytas ner till koldioxid, klorid och vatten genom järn (III) reduktion (Nyer, 2001). Trots sitt oxiderade tillstånd kan TCE oxideras av flera olika mikrober (Fogel, 1986).

Oxidation sker främst enligt dessa två mekanismer:

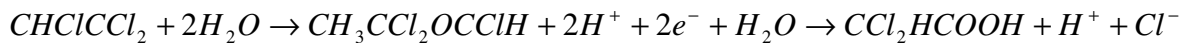
- Oxidation: ex. α -hydroxylation: En väteatom ersätts av en OH^- grupp på en klorerad alkan som sedan släpper vätejonen och kloridjonen och bildar en aldehyd.

Ex: $1,1\text{-DCA} \rightarrow 1,1\text{-dikloretanol} \rightarrow \text{acetylklorid}$:



- Epoxidation: oxidering av en kol-kol dubbelbindning kan ge en epoxy som snabbt oxideras till en karboxylsyra under avgivande av en kloratom.

Ex: $\text{TCE} \rightarrow \text{Dikloretansyra} + \text{Cl}^-$



PCE och TCE bryts inte alls ner eller mycket långsamt (100 - 1000-tals år) i mark vid syrerika förhållanden (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005).

2.4.2.3 Kometabolism

Under vissa mikrobers metabolism av näring produceras enzymer som kan bryta ner organiska föroreningar som klorerade lösningsmedel, detta kallas nedbrytning via kometabolism (Fetter, 1999). Nedbrytning under kometabolism gynnar inte organismen utan är en slags bieffekt som till och med kan missgynna organismen (Wiedemeier, 1998). Näringsämnen som metan, metanol, syre, toluen, propan och butan har visats kunna bryta ner klorerade lösningsmedel via oxiderande bakterier genom kometabolism, främst genom Methanotofs som är organismer som genererar energi genom att oxidera metan till koldioxid (CPEO, 2005). Enligt Chang (1996) kan alla etener förutom PCE brytas ner genom kometabolism, nedbrytningstakten ökar med minskande klorinnehåll (Wiedemeier, 1998). Kometabolism sker främst under aeroba förhållanden men kan även ske anaerobt (Nyer, 2001).

2.4.3 Abiotisk nedbrytning

Abiotisk nedbrytning sker utan inverkan av mikrober. Nedbrytningen kan ske genom olika mekanismer; substitution, elimination och reduktion (Fetter, 1999):

- Hydrolys: Substitutionsreaktion, reaktion med vatten där en halogen substitueras mot OH^- och en alkohol bildas. Flera vanliga lösningsmedel kan brytas ner med hydrolys (Department of the Navy, 1998).

Ex: $1,1,1\text{-TCA} \rightarrow \text{ättiksyra (acetat)}$

Ex: $\text{Kloretan} \rightarrow \text{etanol}$

- Dehydrohalogenisering: En alkan släpper en halogen och en väteatom och bildar en dubbelbindning mellan två kolatomer istället. Därmed bildas en alken.
Ex: 1,1,1-TCA → 1,1-DCE
- Hydrogenolys: en kloratom substitueras mot en vätejon. Metaller kan fungera som elektrondonator.
- Diklorelemination: Alkaner kan eliminera två kloratomer under bildandet av en alken. Abiotisk nedbrytning genom reduktion, liknande biotisk reduktion, i reducerande förhållanden kan använda metaller som elektrondonatorer. De dominerande abiotiska reaktionerna är hydrolys och dehydrohalogenisering. Mer kloratomer på en förening ger större chans för och högre reaktionshastighet för dehydrohalogenation. Mindre kloratomer ger troligare och snabbare hydrolysreaktioner.

2.4.4 Sammanlagt om nedbrytning

De effektivaste mekanismerna för nedbrytning av CAHer är anaerobisk reduktion av CAHer med hög kloreringsgrad respektive aerobisk oxidation eller kometabolism av CAHer med låg kloreringsgrad. För total nedbrytning är alltså varierande anoxiska/oxiska förhållanden gynnsamt (Department of the Navy, 1998).

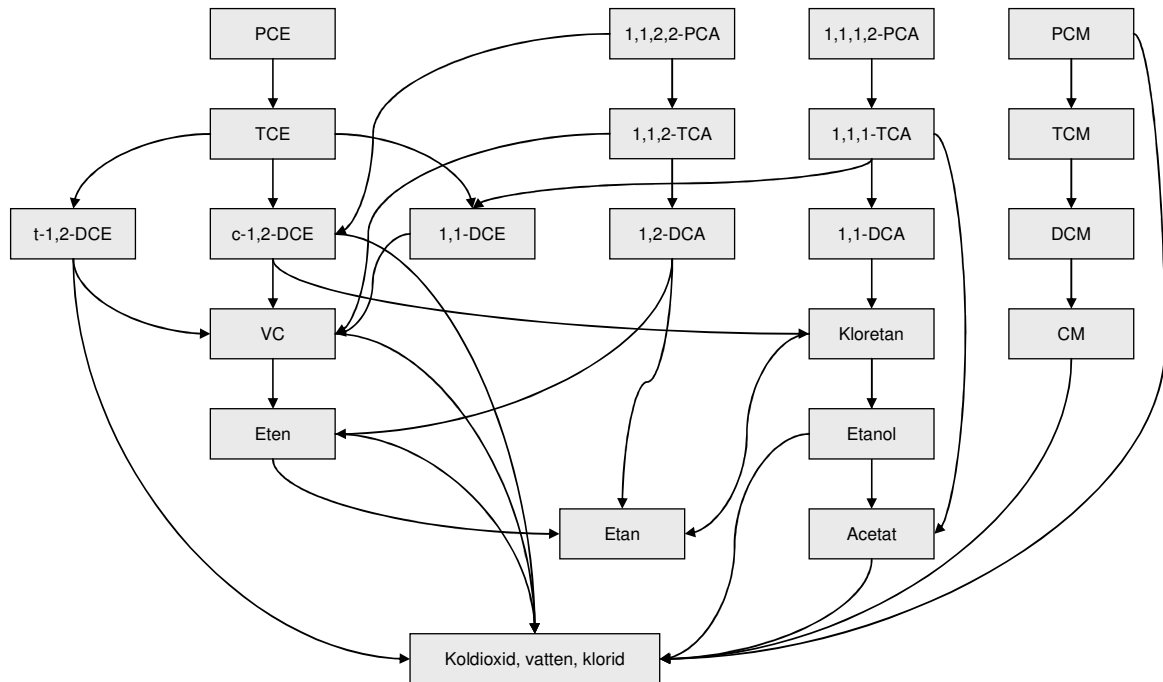
Anoxisk (reduktiv deklorering) Oxisk (oxidation, kometabolism)



Ofta förekommer reducerande förhållanden i förorenad mark, vilket gör att DCE och VC ofta anrikas i marken och grundvattnet. Dessa ämnen är giftigare än PCE och TCE. Eftersom VC bryts snabbt ner i syrerika förhållanden är VC sällan ett ekotoxikologiskt problem i ytvatten (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005).

I vissa fall finns den klorerade föreningen på ett område som också är förorenat av en kolkälla som till exempel petroleumprodukter. Då förbrukas syret snabbt i den aeroba nedbrytningen av petroleumprodukterna och marken får syrefattiga, reducerande förhållanden så att PCE och TCE bryts ner. De fungerar i sin tur som elektronacceptorer för vidare nedbrytning av petroleumprodukter och både klorerade lösningsmedel och petroleumprodukter bryts snabbt ner (Fetter, 1999).

Nedbrytningsvägar för vissa klorerade lösningsmedel visas i Figur 7.



Figur 7. Nedbrytningsvägar för klorerade alifater, sammanställt från bland annat Wiedemeier (1999).

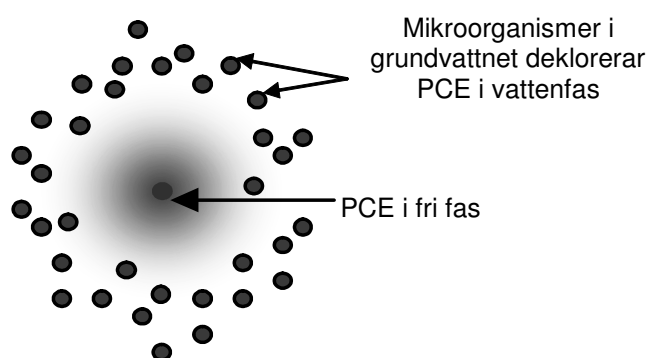
Halveringstiden under optimala förhållanden i marken varierar mellan två veckor för DCM till över åtta månader för 1,1,1-TCE, TCE, PCE och cis 1,2- DCE (Barbee, 1994). För att öka den biologiska nedbrytningen kan primära substrat som aceton och näringsämnen tillföras (Barbee, 1994).

2.4.4.1 Nedbrytningsförhållanden

Hur fort och hur mycket CAH som bryts ner biotiskt och abiotiskt i marken beror på CAHernas, jordens och vattnets fysiska och kemiska egenskaper, samt närvarande mikrobiella populationers mängd aktivitet och slag (Vogel, 1986). Avgörande egenskaper hos CAHer för nedbrytning är molekylstorlek, struktur, kemiska bindningar, vattenlöslighet och koncentration (Barbee, 1994). Jordens och grundvattnets pH, redoxpotential samt elektronacceptorer/ donatorer har också betydelse. Oftast är redoxpotentialen beroende av den mikrobiella aktiviteten så därför kan analyser av tillgängligt nitrat, ammonium, klorid, fosfat, sulfat/ sulfid, järn, mangan, metan, löst syre, konduktivitet och pH användas för att ge en indikation på det mikrobiella och kemiska tillståndet (Brubaker, 1986). För att den biologiska nedbrytningen skall kunna ske effektivt måste förhållandena vara gynnsamma för mikroberna och tillgängligheten till CAH vara bra. Bra tillgänglighet innebär att CAHerna måste vara lösta i vattenfasen och inte ha för hög koncentration. Om det är för hög koncentration av föroreningen är miljön toxiskt för mikroberna, se Tabell 5 och Figur 8.

Tabell 5. Maxkoncentrationer för biotisk nedbrytning, sammanställt av Bedient (2005)

Maximal koncentration för att biotisk reductiv deklorering ska kunna ske	
	mg/l
PCE	50
cis-DCA	8
VC	1,9-3,8
DCM	66
TCA	100



Figur 8. Nedbrytning sker endast i utspädda koncentrationer

För att bedöma den naturliga nedbrytningen är undersökning av redoxförhållandena avgörande (Department of the Navy, 1998). Vid en syrehalt på över 1mg/l brukar gränsen dras mellan aerobt och anaerobt (Vogel, 1994). Sorption och annat som fysiskt hindrar kontakt mellan ämnen och mikrober försvårar nedbrytningen. Wiedemeier (1998) presenterar en lista med parametrar som kan analyseras för att undersöka möjligheter till biotisk nedbrytning, se Tabell 6.

Tabell 6. Analyser som behövs för att visa att naturlig nedbrytning av klorerade lösningsmedel kan ske (Wiedemeier, 1998).

Media	Analys	Syfte	Analysplats
Jord	Biologiskt tillgängligt Fe(III)	För att kontrollera om reduktion av järn(III) är möjlig	Lab
Jord	TOC	Kolkälla	Lab
Porluft	Metan, syre koldioxid	Bestämma bioaktiviteten i den omättade zonen	Fält
Vatten	Alkalinitet	Vattenkvalitetsmått, kan användas för att kontrollera att vattenprover kommer från samma grundvattensystem samt för att kontrollera buffringskapaciteten	Fält
Vatten	klorid	Vattenkvalitetsmått, kan användas för att kontrollera att vattenprover kommer från samma grundvattensystem samt för att kontrollera om biologisk aktivitet frigör klorid från markmaterial eller genom nedbrytning av klorerade ämnen.	Fält/lab
Vatten	Konduktivitet	Vattenkvalitetsmått, kan användas för att kontrollera att vattenprover kommer från samma grundvattensystem	Fält
Vatten	Järn(II)	Indikator på anaerob nedbrytning på grund av brist på syre, nitrat och mangan	Fält
Vatten	H ₂	Påvisar möjlig reduktion.	Fält
Vatten	Mangan	Påvisar om anaerobisk biologisk aktivitet frigör mangan från mark materialet.	Lab
Vatten	Etan, Eten	Nedbrytningsprodukter	Lab
Vatten	Nitrat	Substrat till anaerob mikrobiell respiration om syre är slut	Lab
Vatten	Redox	Påverkar biologiska nedbrytningen	Fält
Vatten	Syre	Anaerob/ aerob nedbrytning	fält
Vatten	pH	Biologiska processer är pH-känsliga	Fält
Vatten	Sulfat	Substrat till anaerobisk mikrobiell respiration	Fält/lab
Vatten	Temperatur	Kontrollerar omsättningen	Fält
Vatten	Total organiskt kol, DOC	Klassificerar plymen och bestämmer om reduktion är möjlig utan att extra kol tillsätts	Fält

Wiedemeier (1998) har utvecklat ett system för att kontrollera hur förutsättningarna i ett område är för att naturlig nedbrytning ska kunna ske via anaerob reduktion, se Tabell 7. Det är baserat på ett poängsystem där de olika parametrarna undersöks och resultatet poängsätts. Därefter summeras poängen och resultatet kan ge en indikation på nedbrytningsförutsättningarna. Summan av poängen visar på sannolikheten för anaerob reducerande nedbrytning enligt:

- 0-5 otillräckliga bevis
- 6-14 begränsade bevis
- 15-20 tillräckliga bevis
- >20 starka bevis

Tabell 7. Från Wiedemeier (1998), checklista för att kontrollera om naturlig nedbrytning med hjälp av reduktion kan ske.

Analysis	Concentration in Most Contaminated Zone	Interpretation	Value
Oxygen*	<0.5 mg/L	Tolerated, suppresses the reductive pathway at higher concentrations	3
Oxygen*	>5 mg/L	Not tolerated; however, VC may be oxidized aerobically	-3
Nitrate*	<1 mg/L	At higher concentrations may compete with reductive pathway	2
Iron II*	>1 mg/L	Reductive pathway possible; VC may be oxidized under Fe(III)-reducing conditions	3
Sulfate*	<20 mg/L	At higher concentrations may compete with reductive pathway	2
Sulfide*	>1 mg/L	Reductive pathway possible	3
Methane*	<0.5 mg/L	VC oxidizes	0
	>0.5 mg/L	Ultimate reductive daughter product, VC accumulates	3
Oxidation Reduction Potential* (ORP) against Ag/AgCl electrode	<50 millivolts (mV)	Reductive pathway possible	1
	<-100mV	Reductive pathway likely	2
pH*	5 < pH < 9	Optimal range for reductive pathway	0
	5 > pH >9	Outside optimal range for reductive pathway	-2
TOC	> 20 mg/L	Carbon and energy source; drives dechlorination; can be natural or anthropogenic	2
Temperature*	> 20°C	At T >20°C biochemical process is accelerated	1
Carbon Dioxide	>2x background	Ultimate oxidative daughter product	1
Alkalinity	>2x background	Results from interaction between CO ₂ and aquifer minerals	1
Chloride*	>2x background	Daughter product of organic chlorine	2
Hydrogen	>1 nM	Reductive pathway possible, VC may accumulate	3
Hydrogen	<1 nM	VC oxidized	0
Volatile Fatty Acids	> 0.1 mg/L	Intermediates resulting from biodegradation of more complex compounds; carbon and energy source	2
BTEX*	> 0.1 mg/L	Carbon and energy source; drives dechlorination	2
Tetrachloroethene		Material released	0
Trichloroethene*		Material released Daughter product of PCE	0 2 ^{a/}
DCE*		Material released Daughter product of TCE If cis is > 80% of total DCE it is likely a daughter product 1,1-DCE can be chemical reaction product of TCA	0 2 ^{a/}
VC*		Material released Daughter product of DCE	0 2 ^{a/}
1,1,1-Trichloroethane*		Material released	0
DCA		Daughter product of TCA under reducing conditions	2
Carbon Tetrachloride		Material released	0
Chloroethane*		Daughter product of DCA or VC under reducing conditions	2
Ethene/Ethane	>0.01mg/L	Daughter product of VC/ethene	2
	>0.1 mg/L		3
Chloroform		Material released Daughter product of Carbon Tetrachloride	0 2
Dichloromethane		Material released Daughter product of Chloroform	0 2

* Required analysis. a/ Points awarded only if it can be shown that the compound is a daughter product (i.e., not a constituent of the source NAPL).

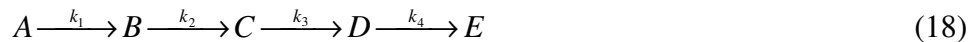
2.4.5 Reaktionskinetik

Alla ämnen bryts ner med olika hastigheter och har därmed olika halveringstider. Med hjälp av reaktionskinetik kan man beräkna hur lång tid det tar för ett ämne att brytas ner och hur mycket av respektive nedbrytningsprodukt som bildats. Reaktionskinetik kan användas i nedbrytningsberäkningar eller i nedbrytningsmodeller.

En förenkling av nedbrytningen av PCE kan illustreras som (Clark, 1996):



eller enklare



k_i står för nedbrytningshastigheten eller kinetisk konstant för ämnet i . Värderna på nedbrytningshastigheter kan finnas i litteratur men dessa bör endast användas som approximativa uppgifter eftersom nedbrytningshastigheterna är beroende av förhållandena i marken och måste undersökas platsspecifikt.

Om man antar att nedbrytningen beror av koncentrationen av A och dess nedbrytningskoefficient, k_1 , kan nedbrytningen beskrivas matematiskt så att förändringen av koncentrationen av A med tiden blir:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (19)$$

Om $[A]=[A_0]$ vid $t=0$ blir ekvation 19:

$$[A] = [A_0]e^{-k_1t} \quad (20)$$

Tar man den naturliga logaritmen av ekvation 20 erhålls räta linjens ekvation.

Halveringstid är den tid det tar för ett ämnes koncentration att halverats. Vid halveringstiden för A är:

$$[A] = \frac{[A_0]}{2} \quad (21)$$

Insättning av ekvation 21 i ekvation 20 ger halveringstiden, $t_{1/2}$, för A:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} \quad (22)$$

Ekvation 22 visar förhållandet mellan halveringstid och nedbrytningskoefficient vid första ordningens nedbrytning.

Om förändringen av B:s koncentration beror både av koncentrationen av A och B kan det uttryckas:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (23)$$

Ekvation 23 kan lösas med integrerande faktor och blir för $[B]_0=0$:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad \text{för } k_1 \neq k_2 \quad (24)$$

På samma sätt kan C:s koncentration uttryckas:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] - k_3[C] \quad (25)$$

$$\begin{aligned}
[C] = & \frac{k_2 k_1 [A]_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} e^{-k_1 t} - \frac{k_2 k_1 [A]_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} e^{-k_2 t} + \\
& + \frac{(k_2 k_1 [A]_0)^2 ((k_3 - k_1)(k_3 - k_2))}{(k_2 - k_1)^2 (k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} e^{-k_3 t}
\end{aligned}
\tag{26}$$

För D blir motsvarande ekvation:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3 [C] - k_4 [D]
\tag{27}$$

För [E] blir ekvationen med hjälp av massbalans:

$$[E] = [A]_0 - [A] - [B] - [C] - [D]
\tag{28}$$

Reaktionskinetiken förutsätter att nedbrytningshastigheterna är konstanta i tiden, att de beräknade reaktionerna är de enda som sker och att inget hindrar reaktioner från att ske. Därför bör nedbrytningshastigheterna och de beräknade koncentrationerna betraktas som osäkra i naturliga miljöer.

3 ARBETETS UTFÖRANDE

I denna del beskrivs de metoder och tillvägagångssätt som använts i detta examensarbete.

3.1 UNDERSÖKNINGS- OCH ANALYSMETODIKBESKRIVNING

Beskrivningen av teorin och det praktiska utförandet kring undersöknings- och analysmetodik för CAHer utformades genom en litteraturundersökning samt genom inhämtning av kunskap från erfarna utredare på Golder. Syftet var att sammanställa information om hur hela undersökningen av ett område, sannolikt förorenat av CAHer, kan eller bör gå till samt hur data kan analyseras. Hela metodiken är innefattad, från förundersökning till analys, men med tyngdpunkt på själva provtagningen.

3.2 SAMMANSTÄLLNING AV UTFÖRDA UNDERSÖKNINGAR

Sammanställningen av Golders projekt som rör klorerade lösningsmedel utfördes genom att gå igenom rapporter och föra in uppgifter i en Excelfil. Sammanställningen begränsades till drygt en månads arbete och innefattar därmed inte alla berörda projekt. Tillvägagångssättet bestod i att först identifiera aktuella projekt genom att söka i Golders projektdatabas. I databasen finns projekt och viss projektinformation inlagd och sökning kan utföras efter projektnummer, ord i projektnamnet eller ord i en kort projektbeskrivning. Många olika sökord användes och ofta nystades en träff vidare till en annan. De flesta projekten är indelade i flera delar med olika projektnummer och därmed finns ofta flera rapporter från olika delar av undersökningen. Rapporter till aktuella projekt letades fram i pappers- eller elektronisk form. Därefter kunde rapporten läsas under det att vissa uppgifter och data fördes in i ett excelark. Där uppgift saknats har rutan lämnats tom.

3.2.1 Allmän del

Sammanställningen består av en allmän- och en analysdatadel. I den allmänna delen sammanfattas rapporten i följande parametrar:

- Projekt namn, projekt nummer, rapporttitel, datum och författare
- Tidigare undersökningar som ej utförts av Golder
- Historisk, nuvarande och framtida verksamhet
- Ursprungskemikalie, verksamhetstid samt omfattning och läckage
- Storlek på förorenat område
- Detekterade föroreningar
- Geologiska förhållanden
- Provtagningsmetod i grundvatten, jord, porluft och inomhus
- Övriga fältundersökningar och fältanalyser
- Undersökta kemiska och fysiska parametrar
- Antal prov och undersökningspunkter
- Vilka laboratorieanalyser som utförts
- Laboratorieanalysomfattning och sammanfattat resultat för CAHer
- Eventuell utförd modellering
- Om riskbedömning utförts och vilka riktvärden som använts
- Rekommenderade åtgärder samt eventuellt utförda åtgärder eller sanering

De sammanställda uppgifterna undersöktes sedan och resultatet granskades

3.2.2 Analysdatadel

I analysdatadelen sammanställdes analysresultat från laboratorieanalyser av de klorerade lösningsmedlen i medierna grundvatten, jord, porluft och inomhusluft. Där finns varje projekts analysresultat inlagda med provpunkt, provtagningsdatum, provtagningsdjup, provtagningsmedium samt laboratorieresultat. Utifrån analysdata kunde olika statistiska undersökningar utföras, trender och samband kunde undersökas och data kunde jämföras med teoretiska värden.

För att kunna göra vissa jämförelser med avseende på avstånd delades alla provpunkter på alla områden och i alla medier in i tre olika grupper utifrån horisontellt avstånd från källan:

- k källområde: inom 10 meter från källan
- f fastighetsområde: 10-40 meter från källan
- n nedströms: mer än 40 meter från källan

Gruppernas storlekar valdes utifrån vad som anses vara normala förhållanden på flertalet projekt. Eftersom källan inte alltid var säkert definierad och möjligheten fanns att det förekommer ytterligare odefinierade läckage och källor blev indelningen aningen osäker. Fastighetsområdet definierades här som område inom 40 meter från källområdet oavsett fastighetens egentliga storlek. Indelningarna gjordes för att bättre kunna jämföra olika projekt med olika stora fastigheter. Gruppen nedströms kan inkludera provpunkter mycket långt bort och även referenspunkter uppströms. Grundvattnets strömningsriktning antecknades inte till sammanställningen för alla områden eftersom behovet av detta upptäcktes efter att sammanställningen var gjord och grupperna är därför indelade efter radiella avstånd från källan vilket försämrar vissa samband.

Varje provtagningsområde var unikt med olika förutsättningar i mark och utsläppsform. Varje projekt hade även olika förutsättningar och mål och därmed hade projekten olika många och slag av provpunkter och analyser. I många projekt var bara ett fåtal punkter undersökta. Beräkningar har gjorts på de data som bedömdes relevant.

För analysdata har medianvärden använts före medelvärden eftersom analysvärden vanligtvis inte är normalfördelade samt för att vid användning av medianvärden undviks effekten av extremvärden.

3.2.2.1 Halter i olika media

Fördelningen av föroreningen mellan de olika medierna vatten, luft och jord undersöktes. Det är intressant att se hur föroreningen är fördelad i de olika medierna samt att undersöka hur väl fördelningen stämmer med teorin att de mer klorerade ämnena binds bättre till jorden och att de mindre klorerade ämnena som är mer flyktiga mest finns i porluften.

Procentuell massfördelning

För att få en överblick över hur fördelningen av föroreningen i de olika medierna var utifrån miljöundersökningarna beräknades den procentuella fördelningen av föroreningen inom olika media på respektive område. För varje område och medium bestämdes medianvärdet för halten av varje ämne. För att medianvärdena ska vara representativa antas att variationen från dessa inte är så stor. Beräkningarna av medianvärdet gjordes i första hand för källområdet (k) på projektområdena. Där det inte var möjligt användes fastighetsområdet (f) istället. Anledningen till att inte hela området användes var att

källområdena hade mest lika antal provpunkter i respektive medie. Fördelningen av ämnena i de olika medierna beräknades i massa-per-volympcent ($\mu\text{g/l}$ luft, vatten eller jord), därför behövde jordkoncentrationen räknas om från mg/kg jord till $\mu\text{g/l}$ jord. Det gjordes genom att anta att jordens densitet var $1,8 \text{ kg/l}$ (Brady, 2002). $x \text{ mg/kg}$ bli då $y \mu\text{g/l}$ enligt:
 $x \cdot 1000 \cdot 1,8 = y$

Jämförelse med teoretiska värden

Fördelningen av ämnen i vatten och luft kan beskrivas med Henry's lags konstant och fördelningen mellan jord och vatten med k_d , se avsnitt 2.2. För att se hur väl dessa fördelningskonstanter framtagna från miljöundersökningar stämmer med en teoretisk fördelning, det vill säga beräknade och tabellerade värden, gjordes en jämförelse av dessa.

Det teoretiska värdet byggde på litteraturvärden av Henrys konstant och k_{oc} . För att beräkna det teoretiska k_d – värdet användes värden på halten organiskt kol i jorden, f_{oc} , från platsundersökningarna. Detta värde multiplicerades med k_{oc} . Därmed bygger teoretiska k_d värdet också i viss mån på fältundersökningen. Samma värde på f_{oc} används för hela området vilket innebär en osäkerhet. Att bara ett värde användes beror på databrist.

För att få fram fördelningen från miljöundersökningarna användes de provpunkter där både halten i vattnet och halten i porluften respektive halten i vattnet och halten i jorden undersökts. Utifrån dessa data kunde värden på respektive konstant erhållas genom att beräkna förhållandet mellan koncentrationerna i de olika medierna. Prover valdes ut som var tagna i samma punkt och vid i princip samma tid och på liknande djup. Henrys konstant respektive k_d beräknades i varje punkt genom att dividera koncentrationen i porluften respektive koncentrationen i jord med koncentrationen i vattnet. Ett medelvärde beräknades sedan för varje konstant och ämne. Medelvärdena från undersökningarna jämfördes med teoretiska värden i en graf.

För k_d – värdet beräknat från miljöundersökningarna tillkommer problemet att den analyserade jorden även innehåller porvatten som bidrar med föroreningsmassa och gör att jorden verkar ha en högre koncentration än den har. Detta korrigerades genom att vatteninnehållet undersöks och subtraheras från k_d .

k_d justerades för den extra massan enligt:

$$k_d = k_{d, \text{fält}} - \theta \quad (29)$$

k_d = justerat k_d värde som är jämförbart med tabellvärde.

$k_{d, \text{fält}}$ = ojusterat k_d värde som är beräknat genom division av jordkoncentration med vattenkoncentration utan att ha korrigerat för vattnets bidrag i jordkoncentrationen.

θ = jordens vattenhalt

Ett medelvärde på vattenhalten har använts på grund av databrist och eftersom vissa jordprov är tagna ovanför grundvattenytan och vissa under innebär detta en osäkerhet som till och med orsakar negativa värden på vissa provpunkter. Negativa värden tog bort.

3.2.2.2 Halter av nedbrytningsprodukter på olika avstånd från källan

Föroreningsarnas halter och mängdfördelning förändras då de transporteras från källan. Halterna av de olika ämnena påverkas av spridningen, fastläggningen och nedbrytningen och därmed förändras både koncentrationen och mängdfördelningen av ämnena med

avståndet från källan. Hur förändringarna ser ut har undersökts dels utifrån miljöundersökningarnas resultat och dels från resultat erhållna genom modellering.

Procentuell fördelning

För att kunna följa hur nedbrytningen fortskrider med avståndet och få en överblick över hur den inverkar på fördelningen av de olika ämnena på olika avstånd från källan undersöktes, utifrån analysdata, hur den procentuella fördelningen av ämneshalten i grundvattnet såg ut på olika avstånd från källan.

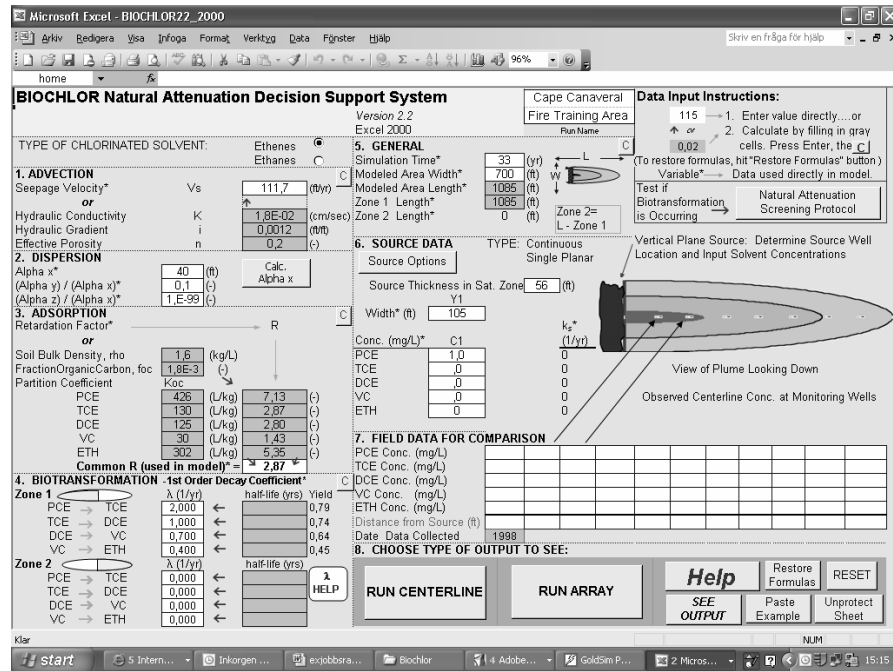
Indelningen av provpunkterna i grupper efter avstånd från källan (k, f och n) som beskrivs ovan användes. För varje område beräknades medianvärdet för varje ämne i varje avståndsgrupp. Därefter gjordes ett diagram över områdets ämnens procentuella fördelning i grundvattnet på olika avstånd från källan.

Förhållande mellan ämne och nedbrytningsprodukt

Förhållandet mellan ett ämne och dess nedbrytningsprodukt på olika radiella avstånd från källan undersöktes. En jämförelse gjordes mellan förhållandet från analysdata och halter framtagna med en modell, Biochlor (Aziz et al., 2000).

Analysdata från miljöundersökningen undersöktes med avseende på förhållandet mellan ett ämne och dess nedbrytningsprodukt genom att använda gruppindelningen av provpunkterna efter olika avstånd från källan (k, f och n). För varje område och grupp plottades förhållandet mellan respektive två ämnen i varje punkt.

För ett område, Tvätt 1, jämfördes förhållandet med motsvarande förhållande framtaget med modellen Biochlor, se Figur 9. Tvätt 1 är en kemtvätt som har haft läckage av PCE. Den är belägen på ett slätt område med lera, lerig silt och blockig morän. Enligt rapporten från Tvätt 1 (Golder 97-810) kan läckaget ha skett från avloppsledningar, fettavskiljare och genom spill. PCE användes troligen mellan år 1974 och år 1994. Mellan år 1974 och år 1984 kan större spill ha förekommit. Biochlor är en lättanvänd modell som simulerar spridning och nedbrytning av klorerade lösningsmedel. Det är en modell som är programmerad i Excel spreadsheet. Biochlor kan simulera 1D eller 3D flöde genom dispersion, adsorption och biotisk nedbrytning via reduktion. Modellen bygger på advektions- dispersionsekvationen med sorption och reaktion, se avsnitt 2.3.2. Modellen tar endast hänsyn till reduktiv nedbrytning och antar att första ordningens nedbrytning gäller, se avsnitt 2.4.5.



Figur 9. Biochlors utseende

Med hjälp av Biochlor modellerades vilka halter som kan förekomma av olika ämnen på olika avstånd efter en bestämd tid. Modelleringsdomänen i Biochlor kan delas in i zon 1 eller zon 2. I zon 1 kan nedbrytning ske och i zon två sker det inte eller med en annan hastighet beroende på hur nedbrytningstermerna väljs. I Biochlor kan även ett test utföras där kemiska och fysiska förutsättningar matas in och värderas för att kontrollera om reduktiv nedbrytning är möjlig på samma sätt som visas i Tabell 7.

I Biochlor ansätts källtermen som en koncentration i källan. Källområdets storlek anges med bredd och djup. Koncentrationen i källan är ett randvillkor som kan väljas som kontinuerlig eller avtagande. Kontinuerlig koncentration kan väljas vid pågående läckage eller tillförsel av förorening från till exempel fri fas. Väljs avtagande koncentration på källtermen sker naturlig minskning av källtermen med en viss konstant. Minskningen antas bero på nedbrytning och spridning.

För Tvätt 1 blir summan 11 i Wiedemeiers test (avsnitt 2.4.4.1, Tabell 7) om reduktiv deklorering är möjlig. Det vill säga att området hamnar i gruppen "begränsade bevis" för att reduktiv nedbrytning ska ske, se avsnitt 2.4.4.1. Hela modelleringsområdet valdes därmed till zon 1, det vill säga att reduktiv nedbrytning kan ske. Indikationer fanns på att det finns fri fas CAH på fastigheten (halter på över 10 g/l i porluften), därför valdes konstant koncentration på källtermen eftersom närvaro av fri fas gör att lite kontinuerligt löses i vattnet och därmed antas att koncentrationen inte avtar. I Tvätt 1 är PCE ursprungskemikalie och förbrukningen var som störst mellan 1970 och 1980. En simuleringstid på 30 år användes därför för att komma till dagens datum. Indata till modellen hämtades främst från projektrapporterna och litteraturvärden, se Tabell 8. Ingen kalibrering gjordes.

Tabell 8. Indata till Biochlor (Golder 97-810).

Inputparametrar	Värde Tvätt 1	Källa	
Advektion	Hydraulisk konduktivitet [cm/s]	1*10 ⁻³	Golder 97-810 (fältmätning)
	Hydraulisk gradient[-]	0,0011	Golder 97-810 (Kommunens uppgift)
	Effektiv porositet[-]	0,15	Rapport (fältdata)
Dispersion	Alpha x[ft]	30	Golder 97-810 och Aziz et al., (2000)
	Alpha y/alpha x[-]	0,1	”
	Alpha z/alpha x[-]	0,05	”
Adsorption	Bulkdensitet[l/kg]	1,7	Brady (2002)
	f _{oc} [-]	9,8*10 ⁻³	Golder 97-810 (geologisk karta)
	k _{oc} [l(kg) (PCE; TCE; DCE; VC; Eth)]	107; 68; 44; 24; 302	ORNL (2005)
Nedbrytning	Halveringstid[år] (PCE; TCE; DCE; VC)	4,53; 4,52; 2,00; 7,90	Golder 97-810 Wiedemeier (1998)
Domän	Modelleringsområdets bredd[ft]	200	
	Modelleringsområdets längd[ft]	200	
Källdata	Koncentration i källan[mg/l]	1-20 PCE	
	Källans längd och djup[ft]	30	
	Källans djup[ft]	30	
Simuleringstid	Simuleringstid[år]	30	

Biochlor redovisar svaret efter en viss simuleringstid som halt i förhållande till avstånd. Eftersom värden eftersöktes som kan jämföras med analysdatas indelning efter avstånden k, f och n gjordes körningar med dessa intervall. Vissa indata varierades sedan för undersöka hur detta bättre kunde anpassa resultatet till resultaten från miljöundersökningarna.

3.2.2.3 Halförändring med tiden

Föroreningsämnenas halter och ämnessammansättning förändras med tiden eftersom det sker spridning och nedbrytning. Hur förändringarna ser ut har undersökts dels utifrån miljöundersökningarnas resultat, dels från resultat erhållna genom modellering.

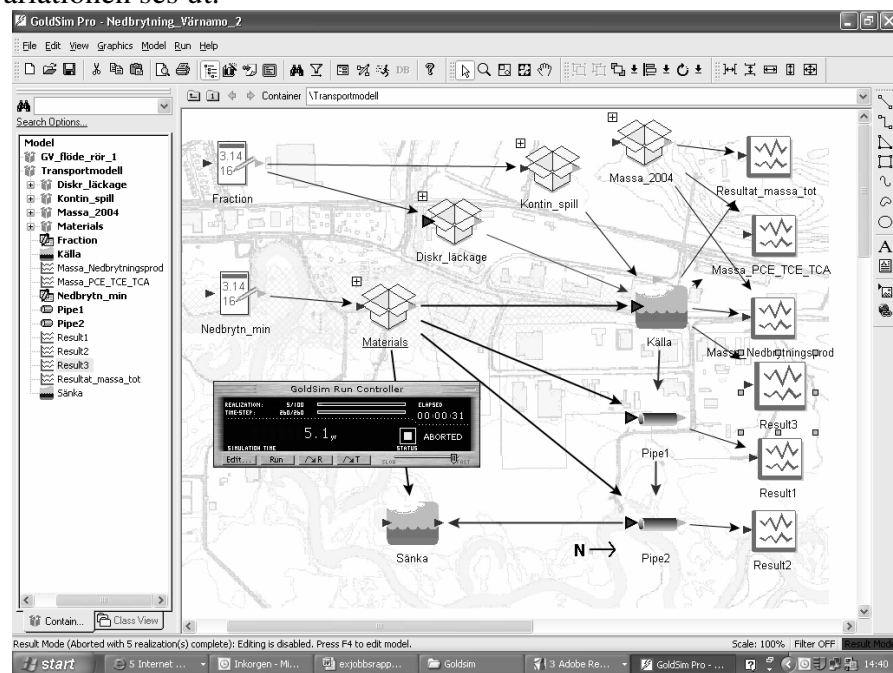
För vissa områden har provtagning pågått under en längre tid i en eller flera brunnar. Från de områdena kan relevanta tidsserier skapas och ämnenas koncentrationsförändringar (naturlig attenuation) med avseende på tiden undersökas. Tvätt 1 har ett kontrollprogram där provtagning utförts i två punkter under tio år. Dessa data åskådliggörs i ett diagram.

Tvätt 1 undersöktes även genom modellering. Simuleringar av spridning och nedbrytning i tid och rum utfördes med simuleringsprogrammet GoldSim (GoldSim, 2005). GoldSim är

ett simuleringsprogram i vilket en modell kan byggas. Det är ett grafiskt, objektorienterat datorprogram för att utföra dynamisk sannolikhets simulering, se Figur 10. I GoldSim finns en modul som heter "contaminant transport" som underlättar vid modellering av läckage, transport, och flöde av föroreningar i naturliga system. Med den modulen kan man modellera dynamisk masstransport i komplexa naturliga system. GoldSim bygger på advektions- dispersionsekvationen med sorption och reaktioner.

Modellen i GoldSim är uppbyggd genom en grundvattendel och en transportdel. I grundvattendelen beräknas grundvattnets flöde med Darcys ekvation. I transportdelen finns en källa med en viss mängd jord och en viss mängd vatten. Till källan kommer förorening dels via ett kumulativt läckage, dels via diskreta utsläpp som beskrivs ovan. Jorden och vattnets egenskaper är definierade med bland annat porositet och densitet. Föroreningen är inlagd som en vektor med olika egenskaper som nedbrytningshastigheter och k_d värden för varje ämne. Från källan flödar föroreningen bort genom olika "rör" med flöde hämtat från grundvattendelen av modellen. Rören kan ha olika mått och innehåll och i dem sker föroreningstransport med nedbrytning och fastläggning. Resultaten valdes att presenteras som tidsserier för olika utdata i modellen.

Modellen är en stokastisk modell och Monte-Carlosimulering användes (se avsnitt 5.1). Vissa inparametrar tilldelades därmed en sannolikhetsfördelning som ska spegla hur den naturliga variationen ses ut.



Figur 10. GoldSims utseende

Eftersom modelleringsdelen inte var huvudsyftet i detta examensarbete användes en modell, som Jonas Forsman (Golder) utvecklat. Utifrån den kunde ändringar och anpassningar sedan utföras. I modellen finns inte fri fas och förorening i porluft med. Transporten sker genom endimensionellt flöde med uniform hastighetsfördelning i tänkta rör.

Modelleringen utarbetades efter teorier om hur läckage gått till och genom en grov förenkling av systemet med avseende på geologi och hydrogeologi.

Från en rapport (Golder 97-810) hämtades en uppskattning på att det finns ungefär 100 kg PCE ekvivalenter (nedbrytningprodukternas massa omräknad till massa PCE) i området vid Tvätt 1 och att massan antas vara fördelad på cirka 2834 m³ vatten och 16 000 ton jord. Cirka 20 % av massan antas sitta i porluften. Massa i fri fas antas inte vara medräknad i massan eftersom den bygger på medelkoncentrationer i vattnet.

Läckaget på området vid Tvätt 1 simulerades så att ett större spill (60 kg) antogs ske 1974, därefter skedde ett kontinuerligt småspill fram till år 1994. Därefter antas ingen massa tillkomma från tvätten men en viss tillförsel simuleras i ytterligare 20 år eftersom modellen inte simulerar fri fas och höga detekterade halter indikerar eventuellt på att fri fas finns i området och utläckt fri fas kan fortsätta lösas i grundvattnet och på så sätt ”tillföra” massa om detta inte är medräknat från början.

Indata till GoldSim togs främst från rapporten (GoldSim, 2005). Indata samt sannolikhetsfördelningar redovisas i Tabell 9.

Tabell 9. Indata till Goldsim

Inputparametrar	Tvätt 1	Källa
Hydraulisk konduktivitet [m/s]	Min:1e-7 Trolig:1e-6 max:1e-5 Triangulär fördelning	Golder 97-810 (fältmätning)
Hydraulisk gradient[-]	Min:0,00125 max:0,0015 Uniform fördelning	Golder 97-810 (Kommunens uppgift)
Effektiv porositet [%]	Min:5 max:20 Uniform fördelning	Golder 97-810 (fältdata)
Dispersivitet [m]	10	Aziz et al., (2000)
Diffusionskoeff.[m²/s]	1e-9	Aziz et al., (2000)
Densitet[kg/m³]	1700	Brady (2002)
Tortuositet[-]	1	GoldSim (2005)
Löslighet[mg/l]	-1 (oändlig)	GoldSim (2005)
k_d[l(kg) (PCE; TCE; 1,2-DCE; 1,1-DCE; VC)]	Trolig:0,8; 1,4; 0,8; 1,5; 0,016 Min: 0,99*trolig Max:1,01-trolig Triangulär fördelning	Kalibrerat.
Nedbrytningskoefficient[1/dag] (PCE; TCE; 1,2-DCE; 1,1-DCE; VC)	Min:5e-5; 1e-5; 2e-7, 4e-7; 4e-7 Max:1,0001*min Uniform fördelning	Kalibrerat

I modellen gjordes en kalibrering av värdena av nedbrytningskoefficienter, k_d-värden och läckage så att massa och koncentration stämmer med nuvarande uppmätta och uppskattade värden vid en simulering av ett läckage som började för 30 år sedan. Eftersom kalibreringen

utfördes mot data från miljöundersökningen gjordes ingen jämförelse mellan simuleringsresultaten och miljöundersökningsresultaten. Dock kan ett framtidsscenario utifrån förutsättningen att modellen stämmer testas samt en jämförelse mellan litteraturvärden och framkalibrerade värden göras.

4 UNDERSÖKNINGSMETODIK FÖR MARK FÖRORENAD MED KLOREDADE LÖSNINGSMEDEL

I detta kapitel presenteras en beskrivning av undersökningsmetodiken för mark förorenad av klorerade lösningsmedel, från planering till fältundersökning.

4.1 ALLMÄNT

På grund av de klorerade lösningsmedlens egenskaper (flyktiga, DNAPL, svårslösliga, rörliga, toxiska, mm.) är undersökningsmetodiken mycket viktig för att få rätt information om föroreningen. Flyktigheten gör det viktigt att proven i så liten mån som möjligt kommer i kontakt med omgivande luft. Spridningssättet i marken gör att provtagningsplats, -djup och -medium har stor betydelse.

Det är, som vid alla provtagningar, viktigt att vara noggrann vid provtagningen så att inte prover korskontamineras. Användning av engångsmaterial eller noggrannhet med sköljning och rening av allt material som misstänks komma i kontakt med förorening är grundläggande. Viktigt är också att inte bidra till att sprida föroreningen ytterligare till exempel genom rena material eller genom att punktera ett svår genomträngligt lerlager mellan olika akviferer.

Provtagningskärl för klorerade lösningsmedel skall vara rena gastäta glaskärl, vialer. De skall fyllas helt vid provtagning och därefter förvaras kallt. VOC bör i möjlig mån analyseras i provtagningskärlet. Om analys sker med headspace ska vialerna inte toppfyllas.

Fördelningskoefficienter för ett ämne kan användas för att se i vilka medier provtagning är mest effektiv i för att upptäcka en förorening. Om k_{oc} är lägre än 25000, vilket den är för CAHer, tenderar ämnen i den mätade zonen att förekomma i större utsträckning i vattenfasen än i jorden och grundvattnet bör analyseras snarare än jorden (Barbee, 1994).

4.2 UNDERSÖKNINGSUPPLÄGG

4.2.1 Undersökningens faser

För att kunna karaktärisera ett misstänkt förorenat område krävs i allmänhet en miljöundersökning. Ofta finns flera olika föroreningar på platsen och därmed kan det förekomma flera olika svårigheter och risker.

En miljöundersökning innefattar oftast följande (Asante- Duah, 1996):

- Förundersökning inklusive identifiering av de huvudsakliga riskerna
- Konstruktion av provtagnings- och analysprogram
- Datainsamling och analys
- Rapportering av laborationsresultat för vidare utvärdering

För att utredningen ska bli framgångsrik bör den utföras på ett systematiskt sätt där utredningens mål, områdets förutsättningar samt risker för människor och miljö är i fokus. Utredningen kan bli kostnadseffektivare om den utförs i olika steg, då erhålls en optimal datainsamlings- och utvärderingsprocess. Undersökningen kan, beroende på målet,

utarbetades i följande tre faser, dessa faser är även typiska för MIFO undersökningar (Metodik för Inventering av Förorenad Områden) (Asante- Duah, 1996):

Fas 1: Preliminär platsbedömning, med bakgrunds-, informations- och platsundersökning.

Fas 2: Primär platsbedömning, med platsundersökning som innefattar förorenings- och miljöskadeanalys.

Fas 3: Fördjupad platsbedömning, med utförlig platsundersökning och preliminär saneringsplan.

Enligt Asante- Duah (1996) undersöks platsens historia och förutsättningar i den *första fasen*. Målet är att bestämma om platsen tänkbart är förorenad av historiska eller pågående verksamheter eller dumpningar och spridning från närliggande fastigheter. Syftet är att ge en kvalitativ indikation på potentiella föroreningar på området, att peka ut områden som kan vara kontaminerade, samt att ta reda på föroreningens egenskaper och möjliga spridningsvägar. Undersökningen bör inkludera informationssökning, intervjuer och fotogenomgång över verksamhet, geologi/ hydrogeologigenomgång samt undersökning av möjliga riskobjekt. En platsundersökning av området med visuell inspektion med avseende på uppenbart misstänkta föroreningspunkter och eventuell porluftsprovtagning kan behövas. Den första fasen resulterar antingen i slutsatsen att förorening kan ha påverkat området och vidare utredning rekommenderas eller att området inte verkar vara förorenat och att därmed ingen vidare utredning är nödvändig.

I den *andra fasen* undersöks föroreningsutbredningen och markens geologiska och hydrogeologiska förhållanden närmare och det är viktigt att ta reda på spridningsvägar. Syftet är att verifiera och identifiera de misstänkta föroreningskällorna samt bestämma utbredning och spridningsriktning. Detta görs genom provtagning och analyser. Antingen resulterar utredningen i slutsatsen att ingen förorening kunde hittas och därmed krävs ingen vidare utredning. Eller så resulterar fasen i slutsatsen att förorening hittats och vidare utredning krävs. Om området är förorenat och betraktas utgöra en fara för människor och/eller miljö krävs ofta vidare utredningar för att avgränsa, kvantifiera, och bestämma de platsspecifika kemiska-, nedbrytnings- och transportegenskaper hos föroreningen.

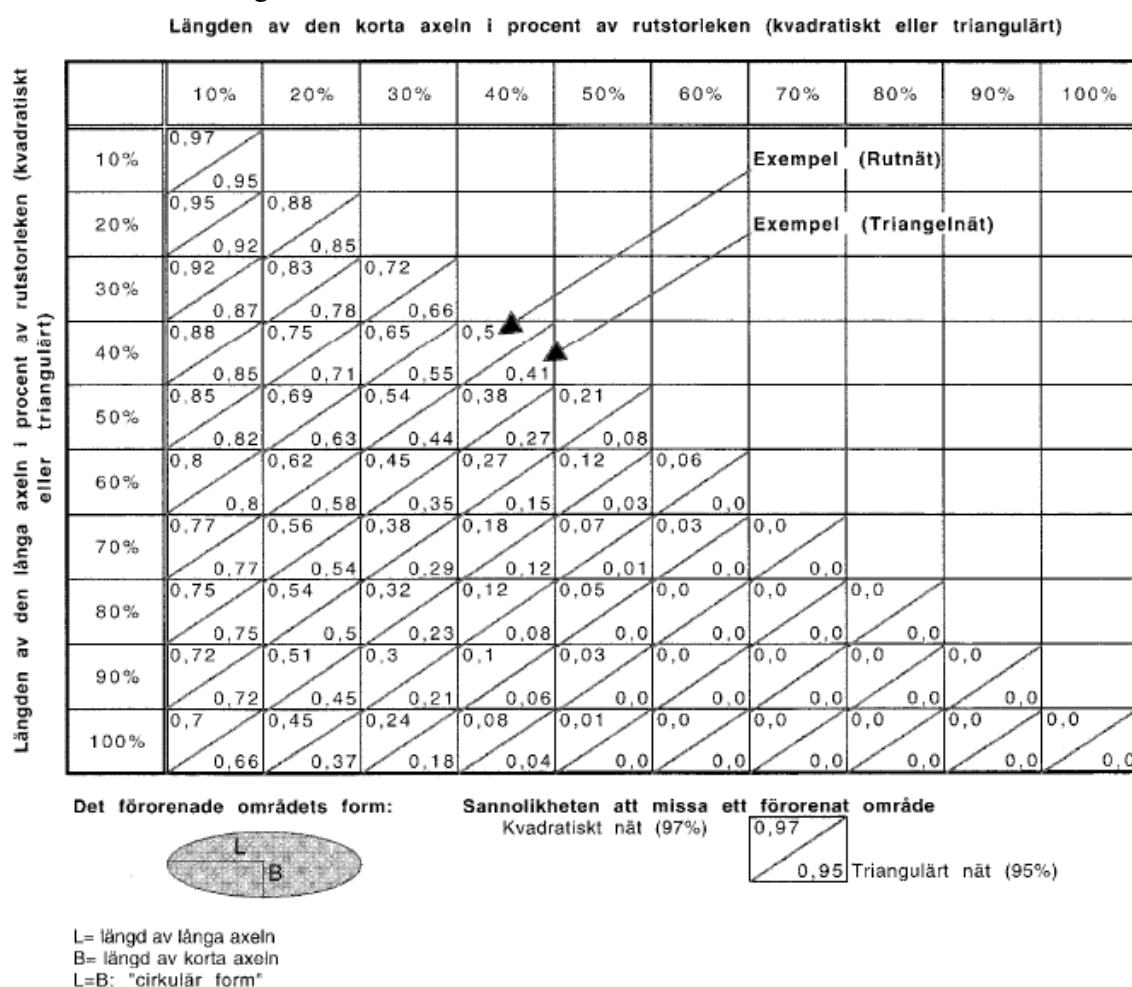
Den *tredje fasen* ska ge data för att kunna sanera. I den fördjupas undersökningen ytterligare med avseende på förorenings egenskaper, utbredning och spridningsmöjligheter samt relaterade miljö- och hälsorisker. Utifrån resultatet framförs ett saneringsförslag. Om föroreningen inte anses tillräckligt omfattande bestäms att sanering inte är nödvändig, men om sanering behövs, ska ett saneringsprogram utvecklas och genomföras. Innan beslut om sanering fattas utförs även en miljövärdering där ekonomiska, juridiska och andra bedömningar vägs in.

4.2.2 Provtagningsplan och felkällor

Heterogenitet i jorden och flyktigheten gör att analyserna får begränsad riktighet. Trots allt ger en mängd prover från olika delar av området en pålitlig indikation av om föroreningsproblem finns och i så fall vart. Det finns inga entydiga lätta svar på hur många prover som behöver tas i en undersökning. Antalet varierar med målsättning, föroreningens och markens egenskaper, budget, riskobjekt, med mera. Ett sätt att beräkna antalet punkter som behövs är att använda olika statistiska metoder. Till exempel har Chang (1998) visat

hur man med semivariogram, kriging eller kokriging kan bestämma minsta antalet punkter för att tillförlitligt bestämma koncentrationen i en punkt utifrån en viss säkerhet. Variogram eller semivariogram används för att kontrollera korrelationen. Kriging är en linjär- viktad medelvärdes interpolationsmetod som används för att få fram data från punkter som saknar provtagning.

Antal punkter som sannolikt behövs för att "bara" hitta hotspoten kan man få fram genom att använda olika nomogram. Till exempel ses i Figur 11 att vid systematisk provtagning i rutnät med nodavstånd på 10 meter är sannolikheten att missa en cirkulär förorening med radien 4 meter, enligt Gilbert (1987) cirka 50 %. Ofta kan man av ekonomiska skäl inte ta så många prover som man skulle vilja. Datakvalitets objektivitet bör kontrolleras för att försäkra sig om att tillräckligt med data av bra kvalitet samlas in för att till exempel kunna göra en riskbedömning.

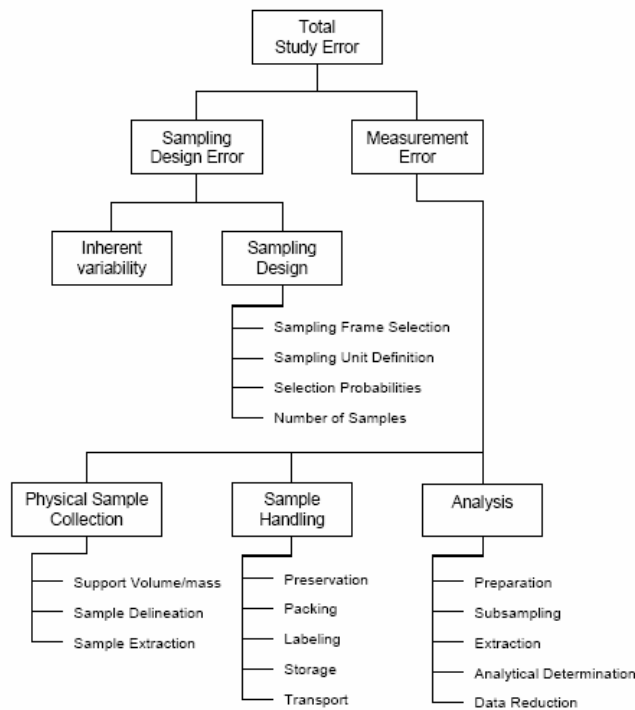


Figur 11. Nomogram som visar sannolikheten att missa ett elliptiskt format föroreningsområde vid användning av systematisk provtagning, (Gilbert, 1987).

Djupet av provtagningen är också viktigt. Eftersom CAHer är DNAPL sjunker de och prover kan behöva tas i akviferer på olika djup. Om fri fas ska provtas ska provet tas precis över tätlager

Provpunkternas utplacering kan ske på olika sätt. De vanligaste är riktad provtagning, slumpmässig provtagning och systematisk provtagning. Kombinationer är ofta det bästa (Naturvårdsverket, 1994). Riktad provtagning bygger på förundersökning och erfarenhet och är baserad på information från verksamheten, punkterna placeras i områden som betraktas som särskilt misstänkta. Systematisk provtagning sker enligt ett mönster, till exempel rutnät. Mål vid provtagning kan vara att identifiera förorening, källområde och plym samt att avgränsa ren jord från kontaminerad.

Det finns många möjliga felkällor vid en undersökning. Det slutliga felet kan delas upp i olika delar av det totala felet. Det beror av fel i provtagningen, provhanteringen, analysen och fel i provtagningsplanen, se Figur 12. Är provtagningsplanen dålig kan viktiga delar förbises och i värsta fall upptäcks inte föroreningen. Provtagningstekniken och provhanteringen före analys avgör om provet är representativt och analysen måste utföras på korrekt sätt och givetvis för rätt ämnen för att resultatet ska vara användbart.



Figur 12. Felkällor från USEPA (1994)

4.2.3 Konceptuell platsmodell

Utvecklandet av en konceptuell modell är en nödvändig förutsättning i en undersökning. Den ska sammanställa all tillgänglig data angående området och undersökningen. En konceptuell modell är en tänkt eller helst nerskriven beskrivning av det berörda området där allt från föroreningsutbredning till geologi och hydrogeologi är beskrivet i stora drag. Syftet är att skapa en grundläggande beskrivning av det förorenade områdets viktiga egenskaper som till exempel genomsläpplighet, potentiella transportvägar med mera. Efterhand som de inverkan parametrarna undersöks, förfinas utseendet och föroreningsbilden växer fram klarare. En konceptuell modell har till uppgift att se till att allt väsentligt beaktas och därmed underlätta vid tankeföreställning, utformande av provtagningsplan och diskussion.

4.3 FÄLTUNDERSÖKNING

Fältundersökningen består i undersökning av geologi och hydrogeologi samt av provtagning.

4.3.1 Borring

Borring utförs för undersökning av jordens sammansättning och stratigrafi, provtagning och vid installation av provtagningsrör. Det finns flera olika borrhningstekniker varav några redovisas nedan. Skall prover tas är borring utan vätske- eller luftspolning att föredra och foderrör kan vara lämpligt. Foderrör säkrar borrhålet och förhindrar att jord rasar ner och kan tas bort efter användning. Borrvätska eller luft används för att kyla borrhkronan och transportera bort material. Några vanliga borrhningstekniker redovisas nedan :

- Jordskrubborring
 - Jordskrub: En jordskrub skruvas ner i marken och dras sedan upp utan att borren roteras. Jordmaterialet ligger på flänsarna och kan inspekteras och provtas. Ingen borrvätska krävs. Fungerar bra i lösare jordlager men inte i hårda material som till exempel åskärnor och stenig morän. Kan skruvas för hand eller med borrhbandvagn (Figur 13).
 - Hollow stem auger: En ihålig jordskrub. Kräver ingen borrvätska. Bra för provtagning och installation av gundvattenrör. Fungerar även som foderrör. Kräver ganska stort vridmoment. I övrigt samma nackdelar som jordskrub.
- Rotary: En roterande krona penetrerar marken eller berget. Olika borrvätskor kan användas. Kräver stort tryck och vridmoment och därmed stora borrhmaskiner. Fungerar för stora djup.
 - Ler rotary borring: Fungerar både i konsoliderad och i okonsoliderad mark. Borrvätska av uppslammad lera som cirkulerar i hålet och stabiliserar det samt tar med sig jordmaterial upp. Leran kan påverka grundvattnets geokemi.
 - Luft rotary borring: Fungerar i berg, men i eventuella ovanstående jordlager måste man använda t.ex. ler rotary och sätta foder. Luft cirkulerar i hålet och för med sig materialet upp till ytan. Flyktiga ämnen kan försvinna med luftströmmen.
 - Omvänd rotary borring: Den cirkulerande borrvätskan dras upp i röret istället för utmed borrhålets vägg. Vätskan kan då vara mindre viskös och vatten kan fungera, det gör att man slipper lera i hålet. Alternativet är dock dyrare än ler rotary borring.
- Hammarborring: Slagborring
 - Luftspolning: En hammare slår sönder jord eller berg. Bortborrat material kommer upp med returluften. Används vid foderrörborring och fungerar ner till medelstora jord- och bergdjup. Vanligaste metoden för brunnborring.



Figur 13. Jordskrubborrning med börbandvagn

4.3.2 Geologi och hydrogeologi

Att bestämma grundvattenflödet och därmed en stor del av föroreningens spridning är en viktig del i utredningen. Grundförutsättningarna för spridning utgörs av de geologiska och hydrogeologiska förhållandena. Undersökning av geologin kan bland annat ske med olika borrhåmetoder som till exempel jordskrubborrning och kolvprovtagning. Då fås en bra bild av markens egenskaper samtidigt som provtagning, undersökning eller installation av grundvattenrör kan ske.

4.3.2.1 Geofysisk undersökning

Geofysiska metoder mäter markens fysikaliska egenskaper. Metoderna kan användas för att undersöka jordlagerföljd, bergnivå, avstånd till grundvattenytan mm. Exempel på geofysiska undersökningar som kan utföras från markytan, luften eller i borrhål är georadar, resistivitetsmätning, VLF, elektromagnetiska metoder, magnetometer och seismiska undersökningar. Metoderna ger en yttäckande information till relativt låg kostnad, dock är informationen ofta svårtolkad och ställer stora krav på tolkaren. Flera av metoderna är känsliga för elektriska och magnetiska störningar och kan inte användas i stadsmiljöer (Naturvårdsverket, 1994). De geologiska och hydrogeologiska förutsättningarna är avgörande för föroreningens utbredning och bör beaktas i provtagningsplanen. Att utföra lämpliga geofysiska undersökningar i början av en utredning kan minska tiden och kostnaden för markundersökningen (Asante- Duah, 1996).

4.3.2.2 Hydrogeologisk undersökning

Hydrogeologiska undersökningar utförs för att ta reda på grundvattnets flöde. Hastigheten på grundvattenflödet kan uppskattas utifrån den hydrauliska konduktiviteten, hydrauliska gradienten och den effektiva porositeten (Darcys lag, se 2.3.2). Flödet kan också bestämmas med hjälp av spårämnesförsök (Wiedemeier, 1998). Den hydrauliska gradienten bestäms genom att mäta grundvattenytan i observationsrör. Lodning och avvägning av alla observationsrör bör ske. Den hydrauliska konduktiviteten kan mätas i fält med till exempel slugtest, pumptest, flödesmätare eller med en cone penetrometer

Slugtest

Slugtest utförs för att bestämma den hydrauliska konduktiviteten i den direkta omgivningen till det rör i vilken testet genomförs. Slugtest utförs genom ett föremål ”slug” sänks ned eller dras upp från ett rör alternativt att en viss mängd vatten tillförs eller tas bort från ett rör och därefter mäts vattenytan förändring med tiden i ett så kallat transiellt förlopp (förändring med tiden).

Pumptest

Vid ett pumptest pumpas vatten ur ett rör med konstant flöde eller med konstant avsänkning under en viss tid samtidigt som förändringen av grundvattennivån eller flödet mäts i röret samt i ett eller flera närliggande rör. Pumptest kan utföras både för transienta och stationära förlopp och ger ett bra mått på den hydrauliska konduktiviteten om de hydrogeologiska förhållandena inom mätområdet är relativt homogena, men det är tidskrävande och dyrt. Innan ett pumptest utförs bör hydraulisk gradient, geologisk stratigrafi och information om övriga brunnar och rör och vara undersökt.

Flödesmätare i brunn

En flödesmätare förs ner i en brunn för att undersöka den relativa vertikala distributionen av konduktiviteten. Metoden kan ge indikationer på vilka skikt som är viktiga för vattentransport. Mätningar kan utföras på både naturligt och inducerat flöde.

CPT

Cone penetrometer testing. Se avsnitt 4.3.2.3. En konpenetrometer trycks ner i marken och konduktiviteten erhålls genom att mäta hur fort trycket lättar framför den då vattnet trängs undan.

4.3.2.3 *Sondering*

Jordlagerföljden och jordlagrens egenskaper utgör en viktig del för att bland annat bestämma föroreningstransporten. Sondering innebär att en sond trycks, slås eller vrids ner i marken där jordlagrens egenskaper mäts genom t ex sjunkhastighet, spetstryck, mm. Sondering är ett snabbt och enkelt sätt att undersöka jordens mekaniska egenskaper och mäktighet. Det finns flera sonderingsmetoder, ibland kan provtagning ske under sonderingen.

CPT

För att undersöka marken stratigrafiskt kan Cone penetrometer testing (CPT) sondering användas (Wiedemeier, 1998). Penetrometersonden har en konformad spets som sitter på en hylsa som registrerar spetstryck, mantefriktion och portryck och utifrån det kan stratigrafin bestämmas. Med CPT kan man få mycket information om jorden på ett snabbt och lätt sätt. Den kan också användas till installation av smala observationsbrunnar. Nackdelar är att man inte kan se jordproverna. Den känner skillnader som kornstorlek men inte färg. Man kan fästa en kamera på sonden för att se jorden.

Hydraulik percussion systems

Många provtagningsverktyg kan fås ner i icke konsoliderad jord med hjälp av hydrauliskt drivna slag eller sonderingsmaskiner (t.ex. Geoprobe). Dessa relativt små provtagare är bra att montera på olika borrh/ slagmaskiner för otillgängliga platser. Med Geoprobe MIP/SCL (Membrane Interface Probe/ Soil Conductivity Log) kan en logg fås över föroreningshalt eller konduktivitet i marken. Genom sonden kan prover tas i både jord, grundvatten och

gas. Ostörda jordprov kan tas och inspekteras okulärt, grundvattenprov kan tas genom sonden eller genom att installera observationsrör av olika slag, dock relativt smala. Geoprobe MIP (Membrane Interface Probe) är en semikvantitativ undersökningsmetod för VOCs. MIP detekterar närvaron av flyktiga kemikalier med tre detektorer: Flame ionization detektor (FID), Photoionization detektor (PID) och Dry electrolytic conductivity detektor (DELCD). FID är bäst för kolväten med raka kedjor (metan, butan). PID är bäst för aromatiska kolväten (BTEX). DELCD är bra för klorerade föreningar (PCE, TCE).

Jord- bergsondering

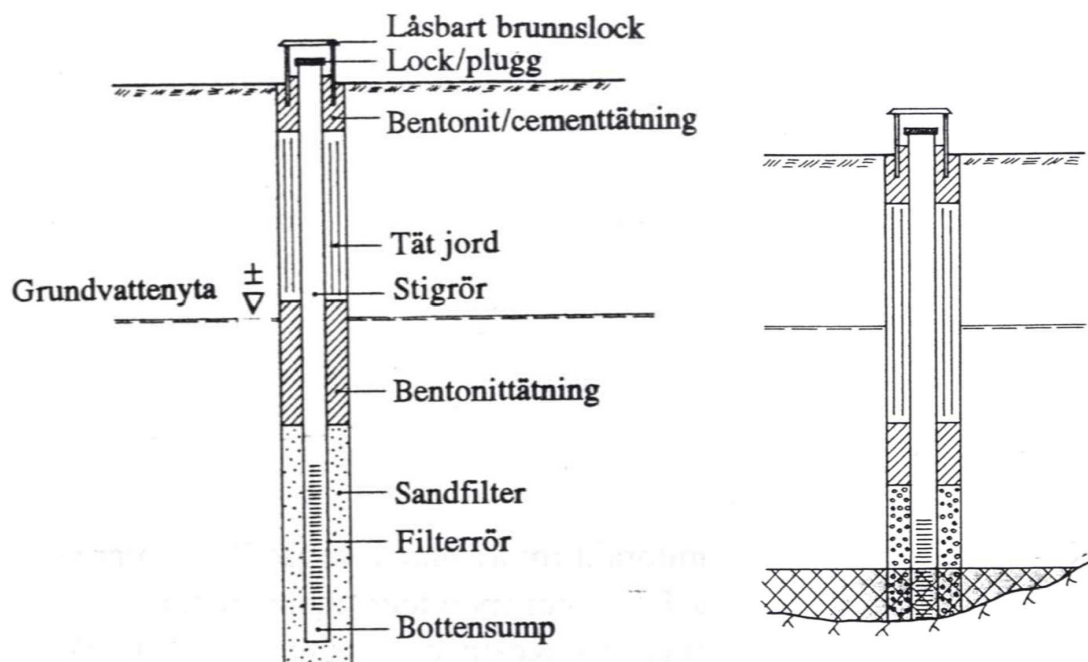
Jord- bergsondering utförs som hammarborrning med luft- eller vattenspolning. Matningshastighet med mera registreras i en logger. Metoden utgör en grov metod för bestämning av kohesions- eller friktionsjordar samt avstånd till berg.

4.3.3 Grundvatten

4.3.3.1 Grundvattenrör

Grundvattenrör kan installeras för många funktioner. I ett observationsrör kan grundvattennivån mätas, vattenprover tas, grundvattenströmningen testas och geofysiska mätningar utföras. Antalet undersökningsrör bör, enligt Wiedemeier (1998), vara minst en uppströms, en i det misstänkta källområdet, två i föroreningsplymen och tre stycken på olika avstånd nedströms- och tvärströms grundvattenflödet. För att få information om den vertikala variationen bör också prover på olika djup i brunnarna tas.

Valet av rörmaterial beror av användningsområdet, vilka ämnen som ska provtas och jordlagren. Rostfria eller plast är två vanliga material. Plaströren kan vara gjorda av till exempel HDPE (high density polyeten). Metallrören påverkas inte av organiska substanser men de kan skadas av syror och baser. Hållfastheten är större hos metallröret. PVC-rör bör undvikas helt eftersom de bland annat kan släppa VC samt stabilisatorer innehållandes bl a bly och kadmium och mjukgörare mm. PVC absorberar även organiska ämnen som CAHer (Fetter, 1999). Plaströr är billigare och lättare och därmed mer lätthanterligt än metallröret. Skarvarna på röret ska vara gängade och inte limmade eftersom limmet kan innehålla oönskade ämnen. När röret är på plats behövs ett filter i mellanrummet mellan röret och borrhålet (Wiedemeier, 1998). Vid slitsen läggs ett sandfilter, det kan också vara förberett på slitsen, sanden hindrar små partiklar som ler och silt från att komma in i röret. Storleken på sanden beror av slitsstorleken och på markens material. Ovanför slitsen läggs bentonitlera som sväller och hindrar vatten från andra nivåer än provtagningszonen från att bidra med vatten in i röret. Vid ytan kan ett hårt lager behövas som skydd. Om markmaterialet är sandigt med bara lite silt och lerpartiklar kan det ursprungliga sedimentet fungera som naturligt filter utan att för mycket kommer in i röret. Vattnet i röret kan dock bli lite grumlat men det bör försvinna vid renspumpningen (development), se nedan.



Figur 14. Grundvattenrör för provtagning av vattenlösliga ämnen till vänster och provtagning av DNAPL till höger (Naturvårdsverket, 1994)

Rör som installeras för att DNAPL ska kunna provtas ska ha slitsen vid akviferens botten, precis över det ogenomträngliga lagret (Figur 14). Det kan också hjälpa med en uppsamlare längst ner på brunnen där DNAPL kan ackumuleras om skiktet är tunt. Detta skikt i botten kan sedan provtas med en bottenprovtagare, till exempel en bottenprovtagningsbailer, innan brunnen omsätts och prover tas på vattnet i brunnen (Fetter, 1999).

Renspumpning

Renspumpning av röret utförs med höga flödes hastigheter i syfte att stabilisera parametrar, utveckla filtret och få bort finsediment, det kan även förhöja grundvattenproduktionen. I osortade jordar kan ett naturligt filter (formationsfilter) utvecklas. Renspumpning bör utföras senast ca 24 timmar före provtagning, eftersom vattnet då medvetet störs (Wiedemeier, 1998).

Omsättning

Innan provtagning ska man omsätta vattnet för att få ett representativt prov. Omsättningen bör ske så att vattnet inte störs eller luftas. Generellt är tre brunnsvolymen lagom (inklusive porvolymen i filtret), eller tills de fysiska parametrarna (temperatur, konduktivitet och pH) stabiliserats (Wiedemeier, 1998). För att undvika luftning bör vattennivån ej sänkas så att slitsen kommer över vattenytan om det är tänkt att endast prov under vattenytan skall tas. Om brunnen blir torr tas provet när brunnen återhämtat sig. Grundvattenytans nivå, totalt djup och provtagningsnivå ska kontrolleras innan omsättning sker.

4.3.3.2 Provtagning

Provtagningen ska ske direkt efter omsättningen (Fetter, 1999). Målet med provtagningen är att ta ett representativt prov. Turbulens, kontakt med utrustning och förändring av förhållanden ska minimeras. Fysiska parametrar som pH, temperatur, konduktivitet,

redoxpotential, halt löst syre, med mera bör mätas i flödesceller. Om omsättningen i cellen görs med en pump bör vattenintaget till cellen vara nära cellens botten, om det sker med bailer ska vattnet dräneras genom ett rör från bailerns botten ner under ytan. Detta för att förhindra syresättning av vattnet. Vid provtagningen ska vattnet gå direkt från pumpens utflöde till provtagningskärlet där det försiktigt ska rinna längs kärlets innervägg tills kärlet är fyllt till brädden.

Enligt Rivett (1990), varierar halten i grundvattnet med tiden om man pumpar och analyserar i en brunn. Koncentrationen kan variera med upp till en femdubbling. Först efter en månads pumpning eller mer stabiliserade sig värdena. Speciellt om akviferen är tjock och porositeten hög eller om källan ligger nedströms eller bredvid grundvattenflödet till brunnen så kan det ta lång tid för brunnen att stabilisera sig med omgivningen. Därför drar Rivett slutsatsen att det är nödvändigt att observera CAH koncentrationen med förfluten tid för varje brunn, det räcker inte med att låta andra parametrar som pH eller konduktivitet stabilisera sig, eller att bestämma ett speciellt antal brunnsvolym som ska omsättas. Efter att koncentrationsvariationen med avseende på pumptiden i varje brunn kunnat bestämmas, räcker det att vid efterföljande besök omsätta önskad volym för önskad variation och därefter ta ett prov.

Grundvatten är det viktigaste provtagningsmediet för CAHer (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005). Grundvattenprovtagning kan ske i observationsrör eller i borrhål. När väl grundvattenrör är installerat ger det snabba och lättåtkomliga grundvattenprover och upprepad provtagning kan ske för verifikation av resultat eller trendundersökning. Provtagning i borrhål kan ske snabbt och smidigt på flera platser utan att dyra installationer behövs men eftersom borrhålet bara används en gång och sedan överges kan inte vidare provtagning och verifiering utföras. Grundvattenprovtagning i borrhål kan ske genom att vatten sugas upp genom borrhålets, så kallad JB provtagning eller att vattnet sugas upp genom en sond.

Vilken provtagningsmetod som används beror på omständigheterna (Wiedemeier, 1998). Det finns flera huvudgrupper av provtagningsmaterial; grab, vakuum, tryckluft, diffusion och adsorption. Grabtekniken hämtar provet på plats. Vakuumtekniken suger upp provet från markytan. Tryckluft trycker upp provet genom lufttryck, (Fetter, 1999) diffusionsprovtagare ställer sig i jämvikt med omgivningen och adsorptionsprovtagare adsorberar föroreningen. Exempel på vattenprovtagare:

■ Grab

- Bailer
 - Öppen bailer: En cylinder fäst vid en lina. Cylindern är öppen upptill och stängd nertill med en backventil (kulventil eller klaff). Tar prov i vattenytan. Finns som engångs för att undvika korskontamination. Nackdelar med bailer är att grundvattnet kan störas och luftas och att man inte får ett stabilt laminärt flöde som man vill ha i en flödescell. Provet kan också bli luftat i överföringen till provbehållaren. Syresättningen gör också att värden på syrehalt och redox inte är pålitliga.
 - Punktkällebailler: Har backventiler både upp- och nedtill. Vid önskat djup kan ventilerna öppnas och stängas med en kabel eller trycksatt slang.
- Sprutprovtagare: En tom spruta sänks ned till önskat djup där den öppnas och vatten sugas in. Ger ostört prov.

- Provtagningspets: Drivs i stängt läge ner till provtagningsdjup där den öppnas och sen stängs. Metoden ger kemiskt representativa prov men små mängder.
- Vacuum
- Peristaltisk pump: Hoptryckning av slangen genererar ett vakuum som suger upp provet. (Wiedemeier, 1998) Det extaherade vattnet har bara kontakt med slangen och flödes hastigheten kan varieras. Provet blir minimalt stört och flödesceller kan inrättas. En nackdel är att man inte kan provta djupare än ca 7,5 meter. Undertrycket i slangen kan också göra att gaser avgår från vatten till gasfas. Flödes hastigheten ska minskas om bubblor uppstår. Den långsamma flödes hastigheten kan vara en nackdel om stora volymer ska omsättas.
 - Vacuum pump: Genererar ett undertryck som kan suga upp provet genom en slang. Undertrycket i slangen kan också göra att gaser avgår från vatten- till gasfas.
- Tryck
- Dränkbara pumpar: Dränkbara pumpar är effektiva då stora volymer och höga flödes hastigheter behövs. Finns i olika storlekar. Oftast måste brunnen vara relativt stor för att de ska få plats. Eftersom pumpen kommer i kontakt med vattnet kan problem med korskontaminering uppstå om pumpen flyttas. Finns i flera varianter:
 - Motorpump: som driver upp vattnet via övertryck (Wiedemeier, 1998).
 - Blåspump: Ett stelt rör med en flexibel blåsa i. Röret har backventiler i båda ändar. När blåsan töms kan vatten komma in genom den nedre ventilen. När röret fyllts blåses blåsan upp med gas och vattnet drivs upp genom den övre ventilen till provtagning medans den nedre ventilen stängs.
 - Gasdriven kolv pump: En kolv som driver vattnet drivs av gastryck från markytan. Gasen kommer inte i kontakt med vattnet.
 - Waterra: Skakpump. En backventil (kulventil) fästs vid slangen och förs ner under vattnet. Då slangen skakas åker kulan upp och ner i ventilen och fungerar som pump. Vattnet trycks uppåt av det vatten som trycks in då slangen sänks. Kan ge gasförluster.
- Diffusion och adsorption
- PDB: Polyeten diffusion bag. Innehåller avjoniserat vatten och ställer sig i jämvikt med omgivningen. Föroreningen kan diffundera in så att man får ett väldigt bra värde på den faktiska koncentrationen i punkten och omgivningen beroende på grundvattenflödet. Metoden ger en medelvärdehalt och det kan ibland betraktas som ett säkrare resultat än stickprov på grund av risken att analysera extremvärden (DSDB, 2005).
 - GORE™ Module: (förr GORE-SORBER® Screening Module) är ett provtagningsinstrument som är tillverkat av ett GORE-TEX® membrane med en adsorbent i. VOC och semi-VOC i luft, porluft eller vatten kan diffundera genom membranet till adsorberingsmaterialet men vätska och jord stängs ute. Analys kan sedan utföras och det ger massan i adsorbenten, ej koncentrationen, men det kan sedan korreleras till koncentration genom jämförelse med analysresultat från konventionell provtagning. Kan placeras max 15 meter under vattenytan (GORE, 2006).

Baserat på tillgängliga undersökningar verkar vissa dränkbara pumpar (blåspump, kolv pump och elektrisk dränkbar "helical-rotor" pump) vara bäst för provtagning av VOC-förorenat grundvatten (Parker, 1994). En bailer som används korrekt är acceptabel, den återger ca 90 % av VOC i vattnet. Förlusten sker främst då vattnet hålls i provflaskan

(Fetter, 1999). Enligt NV 4311 är dränkbara pumpar, (blåspump) och provtagningspets samt eventuellt peristaltisk pump lämpliga för provtagning av VOC.

I bebyggda områden försvåras grundvattenprovtagningen ytterligare av att ledningsgravar för el, vatten, telefon med mera kan fungera som vattenförande skikt (även som gasförande). Föroreningen kan också härstamma från flera olika källor med korsade och överlappade plymer.

I berörda sjöar och vattendrag kan ytvatten- och sedimentprov tas. I den omättade zonen kan markvatten provtas med en undertryckslysometer (Fetter, 1999).

4.3.4 Jordprovtagning

På grund av CAHers flyktighet, dåliga fastläggning i jorden och höga densitet (DNAPL) bör även låga halter i markprover tas som varningstecken på att större mängder kan finnas i närheten (Länsstyrelsen i Stockholm, 2005). Jordprovtagning i den omättade zonen som inte träffar källan kan vara mycket missvisande. Risken för att området bedöms vara ”rent” är stor, trots eventuell närliggande förorening. Vid analys av VOC bidrar ofta även porluft och porvatten med föroreningsmassa, det kan kompromiseras för senare. Jordprovtagning är bättre i den mättade zonen än i den omättade zonen eftersom grundvattnet från eventuell plym här indikerar även i jorden. Provtagning av flyktiga kolväten innebär högre krav än provtagning av oorganiska ämnen.

Det finns många sätt att ta jordprov på. Målet är att ta prover på ett sådant sätt att önskade fält- och laboratorieanalyser samt jordklassificering och inspektion kan utföras (Wiedemeier, 1998). Jordprov kan tas med:

- Provgropsgrävning: En ytlig provtagningsmetod som innebär att en grop gräver manuellt eller med maskin. Därefter kan ett prov tas i schaktväggen. Metoden ger en överblick och är billig men tar stor plats och eventuell förorenad uppgrävd jord måste omhändertas. Risk för luftning av provet.
- Skruvborr: Skruvas ner i marken och dras upp. Provet skrapas från flänsarna vilket ger störda prov men är en vanlig, billig och enkel teknik. Metoden ger en grov bild av lagerföljden men fungerar inte i hårda material och risk för luftning och korskontaminering föreligger.
- HSA eller Skruvborr med foderrör: Som ovan men med foderrör. Ger relativt ostörda prov. Ganska långsam metod.
- Provtagningspets: Drivs i stängt läge ner till provtagningsdjup där den öppnas och driv vidare. Vissa kan slutas efter provtagning. Metoden ger kemiskt representativa prov men små mängder
- Kolvprovtagare: Ger ostörda prov, bra för lättflyktiga föreningar. Kolven drivs ner stängd till provtagningsdjup där den öppnas och drivs vidare. Provet kan rinna ut vid upptagning om jorden är lös eller gytjig. Kolven innehåller plaströr som sedan kan tas ur kolven och förslutas i båda ändar för analys. Mycket långsam metod.
- I borrhål: (Geoprobe, CPT) Tar jordprover med en hydraulisk driven provtagare. Prover tas med en sond som drivs ner till önska djup innan provtagningsröret öppnas och drivs vidare ner i den orörda jorden.

Jorrdokumentationen bör innehålla följande:

- Provtagningsintervall

- Provtagnings sätt
- Förorenings närvaro
- Jordklassificering: densitet, färg, textur, porositet, relativt vatteninnehåll, plasticitet, sammanhållning, kornstorlek, lagerföljd, relativ permeabilitet och övriga iakttagelser.
- Tecken på missfärgning
- Eventuell lukt

Vissa prover fotodokumenteras, märks och sparas. Svenska riktvärden gäller för jordprover tagna i den omättade zonen (NV 4638).

4.3.5 Porluftsprövtagning

Porluftsmätning är effektivt för att snabbt lokalisera VOC och kan användas ”screena” förorenade områden och ge underlag för placeringen av provpunkter för jord- och grundvatten. Det är relativt billigt och mätning kan därmed göras i många punkter (Fetter, 1999). NAPLs har ofta högt gasstryck och förångas i den omättade zonen och bildar en plym runt källan. Det förångas även till porluft från grundvattnet i den kapillära zonen. Porluftspröv är representativa för den förorenade jorden eftersom provet kommer från en större yta och provet representerar en medelkoncentration för den markdelen.

Finkorniga material kan fungera som gasbarriärer och resultera i att porgasprover inte ger utslag (Asante- Duah, 1996). Högt vatteninnehållande material och sorptiva jordar som är rika på organiskt material kan också påverka resultatet. Regn, markfuktighet och grundvattennivå varierar och inverkar på resultaten. Provtagning bör inte ske inom några timmar efter regn utan först efter det att marken dränerat bort regnet. Lufttrycket har betydelse och bör mätas dagarna under, före och efter provtagning. Likaså har temperatur och snö och frost betydelse och mätningarna bör upprepas under olika förhållanden.

Porgas kan provtas genom att en sond belägen på ett visst djup drar in porgas, i gasfasen över jordprov eller genom utplacerade passiva provtagare (Fetter, 1999). Provtagning kan utföras med tillfälliga sonder eller permanenta sonder installerade i borrhål eller separat installerade genom nerdrivning (Fetter, 1999). Provtagningen kan vara aktiv eller passiv:

- Aktiv provtagning: Porluft pumpas med en viss hastighet genom provtagaren. En känd mängd luft sugas då genom en adsorbent. Den adsorberade massan kan sedan analyseras och utifrån det kan ett värde på koncentrationen i porluften beräknas .
- Diffusionsprovtagning: Provtagaren, som innehåller en adsorbent, placeras på önskat djup och exponeras för provluften som diffunderas in i den under önskad tid och sedan analyseras den och koncentrationen kan beräknas.

Porluften kan analyseras i fält med fotojonisationsdetektor (PID), flamjonisationsdetektor (FID), infraröd spektrofotometer (IR), mobil gaskromatograf (GC), Dry electrolytic conductivity detektor (DELCD) eller indikatorrör (Chip Measuring System, CMS).

4.3.6 Innomhusprovtagning

Ångor ifrån flyktiga föroreningar i marken kan tränga in i överliggande byggnader. Transporten av kemikalier i den omättade zonen beror av kemisk diffusion, gasfas och vattenfas advektion, biologisk och kemisk transformation, och fördelningen mellan sorberat ämne, porluft, markvatten och NAPL fas. Diffusionen av en gas är mycket större än för en

vätska. Advektionen för en gas styrs av tryckvariationer, vattenrörelser och densitetsgradienter. Miljö- och säsongvariationer som påverkar transporter och processer är nederbörd, lufttryck, vind, grundvattennivå, temperatur samt snö och frost.

Gasinträngning i byggnader beror främst av advektiv transport genom dräneringar och olika slags sprickor och hål. Advektionen styrs främst av undertryck under byggnader och variationer i lufttrycket. Undertrycket under byggnader beror av temperatursvariationer mellan inne- och uteluft, vind och ventilation. Diffusionsflöde genom byggnaden beror av hur tät den är. Speciellt känsligt blir det vid höga halter och lättflyktiga ämnen, litet djup till föroreningen, kryppgrund eller källare, media med hög gaspermeabilitet eller förbindelser mellan byggnaden och förorenad mark. Med hjälp av spårämnen kan inträngningen i hus testas. Enligt Länsstyrelsen i Stockholm (2005) är en källare under en lokal som hanterat CAHer en förmildrande omständighet eftersom eventuellt läckage inte trängt direkt ner i marken utan haft möjlighet att avdunsta till luften i källaren och vädras ut först. Om människor befinner sig i källaren ses det som en faktor som ökar risken. Halter i luften kan mätas på samma sätt som porluft med aktiva eller passiva provtagare.

4.3.7 Trädprovtagning

För att undersöka närvaro av ytliga klorerade lösningsmedelsföroreningar i jord och grundvatten kan vedprov ur träd användas. Det är ett billigt och snabbt sätt att få en uppfattning om närvaron av föroreningar (Schumacher, 2004).

En vedkärna borrar ut och analyseras (Figur 15). Bäst resultat och korrelations har uppnåtts mellan halter i trädet och halter i jorden. Mellan halter i trädet och halter i grundvattnet är korrelationen sämre. I marker med halter på ner till 5 μ g/l i grundvattnet på 6-7,5 meters djup eller 60 μ g/kg i jorden kan föroreningen upptäckas genom vedprov. Eftersom trädet tar upp ämnena med rötterna täcker provet en relativt stor yta och relativt stora djup, max ca 9 meter beroende på trädet.



Figur 15. Vedkärna borrar ur trädet för analys

På grund av avdunstning från trädet avtar halterna i stammen med höjden. Små träd har större förluster. Halterna kan variera runt trädet beroende på bland annat variationer i marken. Halter beror också av trädsort. Det mesta (mer än 95 %) av CAH finns i veden och inte i saven. Analysen kan utföras genom analys av gasfasen runt vedprovet i en flaska som fått stå över natt i rumstemperatur och kommit i jämvikt. Föroreningen kan tas upp av trädet via grundvattnet eller via gasform i den omättade zonen. I den omättade zonen kan VOC också avdunsta från trädets rötter. Denna metod är bra på otillgängliga platser och i stadsmiljöer.

5 DATAUTVÄRDERING OCH ANALYS

5.1 MODELLERING

Modellering eller simulering utförs med matematiska modeller i vilka en mängd matematiska ekvationer används för att simulera verkligheten (Asante- Duah, 1996). Modellering är ett bra hjälpmedel vid miljöundersökningar, de kan användas till att undersöka bland annat spridning och nedbrytning av föroreningar samt effekten av olika saneringsförslag. Genom modellering kan olika framtidsscenarier med olika förutsättningar eller olika möjliga alternativ testas utan att dyra och komplicerade försök på riktiga system behöver genomföras. Genom simulering kan man ställa frågan ”vad händer om”. Modellering kan också bidra till att på ett bra och pedagogiskt sätt åskådliggöra sannolika resultat och därmed bidra till bättre förståelse och bra underlag att diskutera lämpliga åtgärder utifrån. Simulering kan vara bra att använda vid många tillfällen men kanske framför allt till exempel om spridning till skyddsvärda områden misstänks eller om föroreningen inte ska saneras eller är svårsanerad.

Modelleringsresultatet blir inte säkrare än vad dess indata och modell tillåter men med kontroll på hur stora osäkerheterna är och vari de ligger kan resultatet tolkas därefter och vara användbart. Till exempel kan ett ”värsta fall” scenario utredas och om osäkerheterna inkluderas i simuleringen kan resultatet redovisas med sannolika konfidensintervall, det vill säga man kan få en uppfattning om vad resultatet borde hamna inom för intervall (Stokastisk modellering, se nedan).

Det finns många olika metoder för att simulera, från enkla massbalanser till flerdimensionella numeriska lösningar av kopplade differentialekvationer. Modellerna kan vara analytiska eller numeriska. Vid lösning av numeriska modeller diskretiseras först den differentialekvation som beskriver den matematiska modellen så att ett ekvationssystem erhålls. Därefter kan det ekvationssystemet lösas. Vanliga diskretiseringsmetoder är finita differensmetoden eller finita elementmetoden. En komplex modell som därmed kräver mycket indata är inte självklart bättre än en enkel modell om den inte får en stor mängd korrekt indata (Naturvårdsverket, 1997). Antaganden och förenklingar är nödvändiga för att simulering ska kunna utföras. Det är viktigt att inte försumma inverkan av dessa förenklingar och vara medveten om att de är gjorda.

Grundvattenmodeller kan vara deterministiska eller stokastiska (Fetter, 1999). En deterministisk modell är en modell där en partiell differentialekvation löses, numeriskt eller analytiskt, för givna indata, akviferdata och randvillkor. Resultatet blir en outputvariabel

som har ett givet värde på ett givet ställe i akviferen. Det antas att fördelningen av akviferdata är känd. Osäkerheten kan kontrolleras med känslighetsanalys.

En stokastisk modell är en modell där det finns en statistisk osäkerhet i outputvariablerna. Sannolikhetsnaturen av dessa utdata kommer från osäkerheten och fördelning av indata.

En deterministisk modell ger alltså ett svar som föreslås vara det rätta och stokastiska modeller ger ett intervall som det sanna värdet bör vara inom. Stokastiska modeller kan lösas med Monte-Carlo simulering, geostatistics (Kriging) eller spektralanalys. Monte-Carlo simulering innebär att parametrarna tilldelas en sannolikhetsfördelning. Sedan utförs ett stort antal Monte-Carlo simuleringar och varje gång slumpas värde på parametrarna fram utifrån dess sannolikhetsfördelning. Sedan kan resultaten presenteras statistisktbehandlade. Spektralanalys är en slags tidsserieanalys som karaktäriserar tidsserierna och ser hur de skiljer sig åt.

Hur simuleringen är upplagd och vad som tas hänsyn till beror på vad som önskas modelleras samt simuleringens resurser, förutsättningar och mål. Flödet är tredimensionellt men modellering kan ske i en, två eller tre dimensioner. CAHer som är NAPL rör sig i tre olika faser och samverkan och utbyte mellan gas-, vatten- och fri fas sker. Simuleringen kan ta hänsyn till det eller utesluta en eller flera faser. Fastläggningen till jorden, utbyte med markvatten och nedbrytning är andra faktorer som, beroende på vad man vill uppnå, kan innefattas eller utelämnas ur simuleringen. Parametrar som efterfrågas kan bestämmas i fält på området eller tas från litteraturen. Eftersom spridningen med tiden antagligen kommer täcka ett betydligt större område än källområdet eller fastigheten som orsakat föroreningen, måste mycket större område undersökas med avseende på geologi/hydrogeologi för att kunna bedöma transporten än vad som undersöks för ett identifiera föroreningsområdet idag. Utifrån det kan man sen gå vidare med simulering och se om det verkar spridas mot riskområden. Simuleringen kan utformas som en masstransport eller partikelspårning.

Med hjälp av modellering kan man simulera:

- Grundvattenflöde
- Föroreningstransport
- Nedbrytning
- Olika kombinationer av ovanstående

Spridningen av DNAPL är komplicerad och svår att förutse. Denna spridning kan modelleras med hjälp av en mängd olika ekvationer som matematiskt beskriver en idealisering av verkligheten. En viktig del i spridningen är spridningen av den fria fasen med grundvattnets rörelse i marken.

Spridningen av fri fas av föroreningen kan simuleras med grundvattenmodellering. Grundvattenmodellering kräver kännedom av flertalet parametrar. Hur omfattande uppgifter som behövs beror naturligtvis av simuleringens karaktär. Vanligen är kännedom om olika jordlagars läge, mäktighet och konduktivitet grundläggande liksom grundvattengradienten och grundvattennivån. Exempel på andra parametrar som typiskt undersöks och uppskattas vid grundvattenmodeller är avrinningsområdets nederbördsdata, topografi, bergytans läge, grundvattentäcker, infiltration, läckage och ytavrinning samt de

olika lagrens transmissivitet (genomsläpplighet), porositet, storativitet (vattenhållande förmåga), diffusion, dispersion, mm.

Grundvattnets flödesvägar kan modelleras antingen med avseende på endast advektiv transport eller inklusive dispersion och diffusion. Vanligt är att området delas in i olika lager med skilda hydrogeologiska egenskaper. Modellen beräknar sedan grundvattentryck och grundvattenytans position, grund och ytvattenflöde samt in- och utströmningsområden. Erhållna flödesvägar kan sedan ligga till grund för transportsimulering. Kalibrering är viktig och kan till exempel utföras genom kontroll mot uppmätta grundvattennivåer.

Transporten kan modelleras som en ren transport med grundvattnet eller transport inklusive olika processer som frifasflöde och utbyte mellan olika faser, retention, nedbrytning, dispersion, diffusion, mm.

Det finns en mängd modelleringsprogram. I Bilaga A finns ett urval program presenterade. I detta arbete har GoldSim och Biochlor använts. I Biochlor modelleras grundvattenflöde med retention, nedbrytning och dispersion. I den modellen kan bara ett hydrogeologiskt material i området modelleras. I GoldSim modelleras grundvattenflöde med retention, nedbrytning, dispersion och diffusion. I GoldSim kan komplicerade hydrogeologiska förhållanden modelleras. Ingen av modellerna inkluderar utbyte mellan faser eller frifasflöde.

För att modellera föroreningstransport eller nedbrytning eller dylikt utgår man oftast från den totala massan förorening på området, eventuellt uppdelat på olika nivåer. Alltså måste de uppmätta koncentrationerna räknas om till massa vilket innebär en stor osäkerhet. Uppmätta massor kan även räknas om till ekvivalent mängd av ursprungsprodukten för att simulera utsläppets omfattning.

Vid bedömning av spridning måste hänsyn tas till

- Föroreningarnas sammansättning och egenskaper
- Grundvattenströmningen
- Kemiska- och fysikaliska processer

Det finns många sätt att bygga upp sin simulering på beroende på teknik och programvara. Vanligt är att först simulera grundvattenflödet med en grundvattenmodell och därefter implementerar grundvattenflödet i ämnestransportmodellen. Nedbrytningen kan modelleras för sig eller tillsammans med spridningen. Information om nedbrytningshastigheter för de olika ämnena och vad som bryts ner till vad behövs. Biotisk nedbrytning är mycket komplex och beror av flera parametrar, se avsnitt 2.4.4.1.

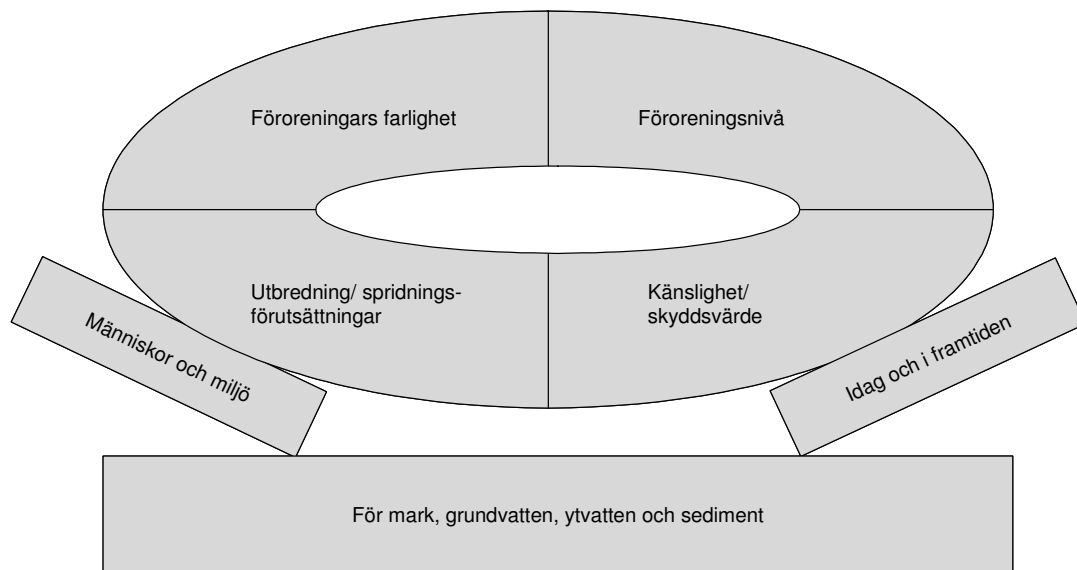
5.2 MILJÖ- OCH HÄLSORISKBEDÖMNING

5.2.1 Riskklassning och riskbedömning

I en riskbedömning identifieras risksituationer och konsekvenserna av dessa bedöms. En miljö- och hälsorisk bedömning ska svara på två centrala frågeställningar. Dels vilka risker som föreligger och hur stora dessa är på kort och lång sikt om inga åtgärder vidtas. Dels hur låga halterna, så kallad acceptabel resthalt, får vara på objektet efter åtgärd för att inte

utgöra någon risk för människor och miljö. Bedömningen bygger på fyra aspekter och illustreras i Figur 16 (Naturvårdsverket, 1996a):

- Föroreningarnas farlighet, bedömning av hur hälso- och miljöfarliga de föroreningar är som förekommer på objektet.
- Föroreningsnivå, bedömning av hur förorenat objektet är av förekommande föroreningar i halter och mängder
- Utbredning/spridningsförutsättningar, bedömning av dagens utbredning och förutsättningarna för vidare spridning i miljön.
- Känslighet/skyddsvärde, bedömning av hur människor, växter och djur kan exponeras och hur allvarligt man ser på denna exponering



Figur 16. Illustration över bedömningsgrunder inför riskbedömning, från NV4638

Riskbedömningen av ett förorenat område kan genomföras med varierande ambitionsnivå och säkerhet beroende på sammanhang och dataunderlag. Ju större osäkerheter som finns, desto mer konservativt bör riskbedömningen göras. Även om det finns riktlinjer för hur en riskbedömning bör genomföras så gör de stora variationerna i förutsättningar på platsen att den slutliga bedömningen blir individuell från fall till fall. Eftersom det inte går att detaljreglera hur en riskbedömning ska genomföras måste den utföras av kompetenta personer. Naturvårdsverket definierar tre nivåer av riskbedömning. Dessa är med ökande ambitionsnivå nedåt:

- I. Riskklassning
- II. Förenklad riskbedömning
- III. Fördjupad riskbedömning.

Riskklassning utgörs av kart- och arkivstudier samt eventuellt översiktlig fältundersökning. Förenklad riskbedömning utökar riskklassningen med mera fältstudier. Om inte de generella riktvärdena kan anses gälla bör en fördjupad riskbedömning göras med utformning av platsspecifika riktvärden.

Naturvårdsverket har utarbetat riktvärden för tre olika typer av markanvändning. De olika typerna har olika exponeringsvägar, exponerade grupper och skyddsvärde för miljön. De tre typerna av markanvändning är:

KM	<i>Känslig markanvändning</i> – markkvaliteten begränsar inte val av markanvändning och grundvattnet skyddas. Det ska kunna användas till exempelvis bostäder och grundvattenuttag.
MKM GV	<i>Mindre känslig markanvändning med grundvattenskydd</i> - markkvaliteten begränsar val av markanvändning och grundvattnet skyddas.
MKM	<i>Mindre känslig markanvändning</i> - markkvaliteten begränsar val av markanvändning och grundvattnet skyddas inte.

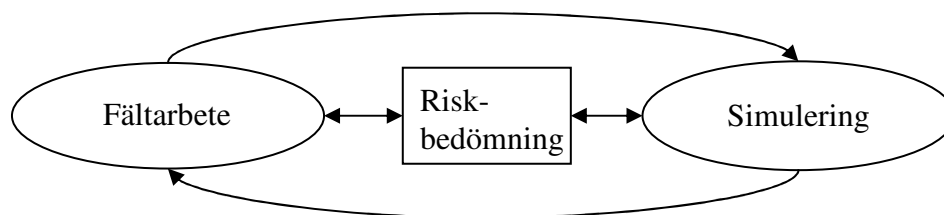
De olika exponeringsvägarna åskådliggörs i Tabell 10.

Tabell 10. Exponeringsvägar vid de olika markanvändningsalternativen

Exponeringsväg	KM	MKM GV	MKM
Människor:			
Intag av jord	X	X	X
Hudkontakt	X	X	X
Inandning av damm	X	X	X
Inandning av ångor	X	X	X
Intag av grundvatten	X	X	
Intag av grönsaker	X		
Intag av fisk	X		
Miljön:			
Effekter inom området	X	X	X
Effekter i ytvattenreceptient	X	X	X

Riskbedömningen bygger på resultat och slutsatser från förundersökningen, platsundersökningen och eventuella simuleringar. Det är viktigt att vara insatt i kvalitén och riktigheten i uppgifterna som riskbedömningen utgår ifrån. Ibland räcker det med en detalj som förbisetts eller en felaktig uppgift för att hela resonemanget ska falla. Generella riktvärden bör användas med försiktighet eftersom generella omständigheter inte alltid gäller.

5.2.2 Koppling simulering, riskbedömning och fältarbete
Fältarbetet, modelleringen och riskbedömningen, se 5.2, är sammanlänkade (Figur 17) och kopplingen däremellan kan underlättas genom planering av arbetet.



Figur 17. Koppling mellan fältarbete, simulering och riskbedömning

Undersökningarna utförs oftast och helst i flera steg där mer och mer information samlas in beroende på vad som kommer fram. Om en komplett fältundersökning utförs direkt finns det risk att undersökningen blir felriktad eller onödigt omfattande. För att kunna göra en simulering måste en fältundersökning utföras för att samla in data, eller om inte annat, data från dokument utredas. Få indata ger osäker och mer generell simulering och en mer osäker och generell riskbedömning. Alla indata innehåller osäkerheter vilket påverkar modelleringens resultat, men inte mer än att dessa osäkerheter kan värderas, genom t ex angivande av konfidensintervall. För att få säkrare och bättre simulering och riskbedömning kan fältundersökningen utvidgas och då är det möjligt att utifrån simuleringsresultatet få en indikation om var osäkerheterna är som störst, vad som bör undersökas mer i detalj och vilken ytterligare information som krävs för att minimera osäkerheterna i riskbedömningen.

Riskbedömningen är viktig även för att bedöma om undersökningen ska fortlöpa. Finns det ingen risk att området är förorenat, inget riskobjekt eller ingen spridningsväg mot ett riskobjekt behövs ingen vidare undersökning. Riskbedömningen kan baseras på fältundersökningar, simuleringsresultat, kemiska analyser, referenskoncentrationer, mm.

5.2.3 Riktvärden

Riktvärden är till för att ge vägledning vid uppskattning av vilken föroreningsnivå som bör underskridas för att undvika oönskade effekter på människor och miljö, eller för att bedöma föroreningsgraden (Naturvårdsverket, 1996b). Riktvärdena är framtagna för tre typer av markanvändning och olika exponeringsvägar för människor har beaktats enligt Tabell 10. Ekotoxikologiska effekter inom området och närbeläget ytvatten har också beaktats. Det generella riktvärdet är det lägsta av de humantoxikologiska och ekotoxikologiska beräknade värdena. I vissa fall är riktvärdena justerade på grund av naturligt höga halter, att exponeringsrisken via födan är stor eller om ämnet är mycket akuttoxiskt. Lukt och smak har också i viss mån beaktats. De beräknade värdena har räknats fram med hjälp av olika modeller och data som har utvecklats i andra länder och av internationella organisationer. Beräkningarna är anpassade till svenska förhållanden, det finns dock ingen "svensk" modell ännu. De generella riktvärdena är tänkta att vara just generella men för vissa förhållanden är de inte applicerbara och en platsspecifik bedömning måste göras och platsspecifika riktvärden tas fram (Naturvårdsverket, 1996a).

Svenska riktvärden finns inte för alla ämnen och i alla medier/ förhållanden. I Sverige finns riktvärden för vissa klorerade lösningsmedel i jord men det saknas riktvärden för bland annat klorerade lösningsmedel i grundvattnet, se Tabell 11. Livsmedelsverket (SLV, 2005a) har gränsvärden för vissa klorerade lösningsmedel i dricksvatten men det är inte alltid aktuellt att jämföra med. Där de svenska riktvärdena inte är fullständiga används utländska riktvärden. Holländska och Kanadensiska riktvärden används ofta där de svenska saknas.

Tabell 11. Riktvärden för några klorerade lösningsmedel

	Riktvärden från Holland				Naturvårdsverkets generella riktvärden			Svenska Livsmedelsverket
	Ingen påverkan	Kraftig påverkan	Ingen påverkan	Kraftig påverkan	KM	MKM GV	MKM	Utgående dricksvatten
	Jord (mg/kg TS)		Vatten (ug/l)		Jord (mg/kg TS)			Vatten (ug/l)
VC	0,01	0,1	0,01	5				0,5
DCM	0,4	10	0,01	1000	0.1	0.3	60	
1,1-DCA	0,02	15	7	900				
1,2-DCA	0,02	4	7	400				3
1,1-DCE	0,1	0,3	0,01	10				
1,2-DCE(c+t)	0,2	1	0,01	20				
DCPan	0,002	2	0,8	80				
TCM	0,02	10	6	400	2	8	50	
1,1,1-TCA	0,07	15	0,01	300	40	90	90	
1,1,2-TCA	0,4	10	0,01	130				
TCE	0,1	60	24	500	5	30	60	10 (TCE+PCE)
PCM	0,4	1	0,01	10	0.1	0.2	3	
PCE	0,002	4	0,01	40	3	20	60	10 (TCE+PCE)

De olika riktvärdena varierar kraftigt mellan de olika instanserna och för olika ämnen vid olika användning. De holländska värdena är indelade efter ingen påverkan (target values) och kraftig påverkan (intervention values).

I Naturvårdsverkets riktvärden för CAHer antas halten organiskt kol vara 2 % och i till exempel Holländska riktvärden 10 %. Har man en jord vars halt organiskt kol skiljer sig från riktvärdets halter kan riktvärdet för jord räknas om eftersom halten i vattnet påverkas och en större respektive mindre andel kan finnas i vattnet än vad som antagits i riktvärdet.

6 RESULTAT FRÅN SAMMANSTÄLLNINGEN

6.1 ALLMÄNNA SAMMANSTÄLLNINGEN

Totalt påträffades 37 projekt som behandlade mark förorenad med klorerade lösningsmedel och där kemiska analyser utförts. Av dessa finns 20 med i den allmänna sammanställningen, från de projekten har 56 rapporter sammanställts. Av de 20 sammanställda projekten var 19 stycken projekt relevanta att ta med i analysdatadelen av sammanställningen. Eftersom vissa utredningar är känsliga presenteras inte områdena med namn och företag utan projekten hänvisas till som Tvätt 1 och så vidare.

Av de undersökta projekten kan 13 stycken betraktas som större utredningar med fler än 25 analyser och av dem är 4 stycken riktigt stora utredningar med fler än 50 analyser och riskbedömning (Tvätt 1, Industri 1, Industri J och Industri L).

Antalet analyser gjorda per projekt var i medel 35, antalet undersökningspunkter för grundvatten var i medel 14 och antalet grundvattenanalyser i medel 22. Den tidigaste rapporten kommer från ett ännu pågående projekt som startades 1996. De vanligaste verksamheterna som förorsakat föroreningar i form av klorerade ämnen är avfettning inom metallindustrin samt kemtvättar. Vanligaste ursprungskemikalien är TCE, därefter kommer PCE, TCA, TCM och DCM. De flesta utsläppen började på 60-talet och utsläppen tros vanligtvis upphört, läckage av förorening från området kan givetvis ske ändå.

Undersökningspunkterna är oftast valda med en riktad metod. Metoden bygger på förundersökningar av olika slag som ger indikationer på var föroreningar kan förekomma och åt vilket håll dessa kan spridas. Provpunkterna placeras utifrån flera syften bland annat kontrolleras uppströms liggande områden, källområden och områden i gränsen mellan opåverkat och påverkat media samt eventuell spridning mot ett riskområde. I vissa projekt kombineras detta med provtagning i mönster, det vill säga att provpunkterna placeras efter till exempel ett rutnät.

Exempel på andra mätningar och provtagningar som utförts än provtagning i grundvatten, jord, porluft eller inomhus är provtagning av ytvatten, dagvatten, råvatten vid dricksvattenverk, dräneringsbrunn, dräneringsdike och slam. Även fruktupptaget har undersökts, det vill säga frukter har analyserats för att undersöka hurvida intag av frukten kan vara skadligt. Speciella geologiska- och hydrogeologiska undersökningar som georadar, VLF och seismiska undersökningar, CPT-sondering, jord/berg sondering, slugtest, undersökning av konduktivitet, gradient med mera har ingått i flera utredningar. Vid jordprovtagning antecknas även lukt- och synintryck för att ge indikationer av förorening. Ofta finns även andra föroreningar på området, oftast petroleumföroreningar.

Kemiska och fysiska parametrar undersöks ofta. Exempel på undersökta parametrar är pH, temperatur, redoxpotential, elektrisk konduktivitet, syrehalt, järnhalt, manganhalt, DOC (dissolved organic carbon), TOC (total organic carbon), f_{oc} (fraktion organiskt kol i jorden), COD_{Mn} (chemical oxygen demand, kemisk syreförbrukning), koldioxid, näringsämnen, metanhalt och alkalinitet. I Tabell 12 är en del av bakgrundsinformation från sammanställningen redovisad.

Tabell 12. Sammanfattning av bakgrundsinformation från sammanställningen av projekt.

Namn	Historisk verksamhet	Nuvarande verksamhet	Urspr. ämne	Verksamhetstid	Antal analyser GV/J/P/I ¹⁾	Övriga undersökn.	Kem/fys parametrar ²⁾
Tvätt 1	Kemtvätt	Tvätterri, kolonni-trädgård	PCE	1974-1995	56/12/21/0	Georadar, CPT-sondering, slugtest	O ₂ , pH, f _{OC} , Mn, NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , kond., eff.por., mm
Tvätt 2	Kemtvätt	Bostadshus	PCE	1982-1996	Ej Golder		
Tvätt 3	Kemtvätt	Industri, bostäder	PCE	1940-1980	10/1/16/0		Mn, Fe, mm
Industri A	Industri	Industri	TCA, PCE	1977-	81/24/8/0	CPT-sondering	pH, kond., redox., O ₂ , TOC
Industri B	Metall-industri	Industri, bostäder, förskola	TCE, TCA	1960-1990	13/12/0/20		pH, kond
Industri C	Metall-industri	Bostäder	TCE	1950-1960	38/5/3/0	VLF-undersökning	
Industri D	Metall-industri	Industri	TCE	1967-	15/2/0/0		
Industri E	Metall-industri	Bostadsområde, åker	TCE	1952-1969	16/4/0/17	Fruktupptag	pH, Fe, Mn, kond
Industri F	Metall-industri	Bostäder, kontor mm	TCE	1908-1982	7/0/0/2		pH, O ₂ , TOC, mm
Industri G		Bostäder			0/0/0/3		
Industri H	Kemtvätt, Industri	Brädgård	PCE, (TCE)	1955-1975	32/0/6/13	Yt och dräneringsvattenprov	O ₂ , CO ₂
Industri I	Metall-industri	Industri	TCE	1911-1973	3/1/0/0	Dräneringsvattenprov	pH, kond., O ₂
Industri J	Kemiföretag	Industri	TCM, DCM		34/21/2/0		pH, kond., O ₂
Industri K	Industri	Industri, jordbruk	TCE	1965-1975	15/2/3/10		pH, kond., redox.
Industri L	Kemiföretag	Industriområde	PCE mm	1963-	35/19/4/0		pH, kond, redox, O ₂ , Fe, Mn, TOC
Industri M	Kemiföretag	Industriområde	TCM	-2000	23/1/1/0		pH, kond., kväve, COD _{Mn}
Industri N	Metall-industri	Industri	TCE; 1,1,1-TCA	1983-1989	13/1/3/3	Ytvattenprov, jord/bergsondering	pH, kond.
Industri O	Metall-industri	Industri	TCE		2/0/0/4	Ytvattenprov, VLF, jord/bergsondering	
Industri P	Metall-industri	Industri och bostäder	TCE, PCE	1960-2000	16/4/5/4	VLF, seismik	
Industri Q	Metall-industri	Industri, fritidsomr.	TCE	1967-2003	11/0/0/0	Ytvattenprov	pH, kond., alkalinitet, näringsämnen, temp, mm

1) GV-grundvattenanalys, J-jordanlys, P-porluftsanalys, I-innomhusanalys

2) kond = elektrisk konduktivitet, eff.por. = effektiv porositet

Provtagning av klorerade lösningsmedel i Golders projekt har utförts med en mängd metoder. Grundvattenprovtagningen har utförts i grundvattenrör, brunnar, borrhål, borrstål, pumpgropar eller i dräneringsbrunnar. Vanligaste provtagningsutrustningen är bailer, peristaltisk pump eller vakuumpump. I vissa projekt har frifaskontroll eller slamprovtagning utförts på brunnens botten med vakuumpump eller med ryssborr.

Jordprovtagning har skett främst med hjälp av jordskruv och borrhådvagn. Porluften har främst provtagits genom mätsond och vakuumpump. Proverna har samlats upp i provpåse eller adsorberats i kol- eller Tenaxrör. Fältprovtagning har utförts med PID, Dräger CMS (gasanalysator) och mobil GC. Inomhus har prover tagits på luften, byggnadsmaterialet samt jord eller porluft under golvet. Inomhusluften har provtagits med passiva eller aktiva provtagare. I Tabell 13 är provtagningsmetoderna från sammanställningen av projekt sammanfattade.

Tabell 13. Provtagningstekniker från sammanställningen av projekt

Namn	Grundvatten	Jord	Porluft	Inomhus
Tvätt 1	Sond: vakuumpump, bailer, watterrapump	Skrubborr, provtagning med dubbla foderrör och kolvprovtagare	Sond	Porluft: sond och vakuumpump; jord: manuell jordskrub
Tvätt 2	Ej Golder	Ej Golder	Ej Golder	
Tvätt 3	Sond: vakuumpump	Skrubborr	Sond: vakuumpump	Porluft: sond och pump i tätade hål
Industri A	Bailer, peristaltisk pump	Skrubborr, Hollow Stem	Ja	
Industri B	Bailer, slamprovtagning med ryssborr	Skrubborr		Passiva luftprovtagare
Industri C	Sond: vakuumpump; bailer, vakuumpump, dränkbar pump	Skrubborr	Sond: vakuumpump, kolrörsprov	Porluft
Industri D	Bailer			Skrubborr
Industri E	Dränkbar pump, bailer, vakuumpump	Traktorgrävare, skrubborr, handskrub		Aktiva och passiva luftprovtagare
Industri F	Bailer, vakuumpump	Skrubborr		Passiva luftprovtagare
Industri G				Passiva luftprovtagare
Industri H	Sond, vakuumextraktion, bottensats uppsugen m. vakuumpump		Vakuumpump	Byggnadsmaterial; Aktiva och passiva luftprovtagare
Industri I	Bailer	Skrubborr, spade		
Industri J	Bailer, peristaltisk pump, dränkbar pump	Skrubborr, spade	Under byggnad, tryckluftspump	Porluft
Industri K	Bailer, peristaltisk pump	Skrubborr	Under byggnad: lufttryckspump, genom kolfilter	Porluft; Passiva luftprovtagare
Industri L	Bailer, peristaltisk pump	Skrubborr, handskrubprovtagning, geoprobe	Dräger, Geoprobe	Jord
Industri M	Bailer, Sonderingsstål, peristaltisk pump	Sond	Slang, vakuumpump	
Industri N	GV-rör, JB-stål	Skrubborr	Under byggnad: porlufts-rör, vakuumpump, Tenaxrör med pump	Passiva luftprovtagare, jord: skrubborr
Industri O	Peristaltisk pump. Försök genom JB-stål			Passiva luftprovtagare
Industri P	Bailer, sprutprovtagning (BAT)	Skrubborr	Tenax-rör med pump	Jord; Luft; Betong
Industri Q	Sond, vakuumpump, bailer	Skrubborr	Sond	Porluft

I 14 av de sammanställda projekten har en miljö och hälsoriskbedömning och i 3 har modellering utförts. Platsspecifika riktvärden har tagits fram i tre olika projekt, i övrigt har riktvärden från Sverige, Holland, Kanada och USA använts. Riktvärden från Sverige som använts kommer från Naturvårdsverket (NV), Sveriges livsmedelsverk (SLV), Sveriges Geologiska Undersökning (SGU), Yrkesinspektionen, Kemakta, och SPI (Svenska Petroleum Institutet). Riktvärden har även hämtats från WHO samt från EUs dricksvattennorm. 6 projekt använder kontrollprogram, det vill säga kontrollerar halterna med jämna mellanrum. I de projekt där riskbedömning inte utförts är riskbedömning oftast rekommenderad eller under utredning. Grundvattengradient samt jordlagerföljden bestäms oftast via lodning av grundvattenytor och avvägning av rör. Jordlagerföljden bestäms oftast med jordskrubborring

I Tabell 14 har geologisk information samt analysdata om modellering, riskbedömning och riktvärden sammanfattats från sammanställningen av projekt.

Tabell 14. Från sammanställningen av projekt, analys

Namn	Geologiska förhållanden [mäktighet (m)]	Modellering	Riskbed.	Riktvärden
Tvätt 1	Fyll[0,5-1], torrskorpelera[0.8], lera[4-5], lerig silt/silt[0,2-1], blockig morän[1-2], granitoider	Nedbrytning, transport	Ja	WHO, NL, NV, CAN
Tvätt 2	Fyll[0,5], torrskorpelera[1], lera[0,7], silt[0,3], lera		Ja	NV, PS
Tvätt 3	Fyll[2,2], finkornig morän[5,5], flintalager och/eller finkornig morän[0,5], uppsprucket kalkberg[1], kalkberg		Ja	NV, NL
Industri A	Fyll[1-1.5], silt/fin sand[5], silt/siltig lera[13-14], sandlager[1] mitt i leran, fin sand	Grundvatten, hydrogeokemisk	Ja	NV, NL, SLV, USA, CAN, SPI
Industri B	Fyll[<1,5], sand skiktad med grus och lera[1-6], ev morän, berg			NV, PS, CAN, USA, NL
Industri C	Fyll[0,5], sandig siltig/sandig stenig grusig morän[6,5-8,5], smålandsgranit		Ja	NV, EU, NL, CAN, USA
Industri D	Sandig morän, sand/silt linser, finsediment, berg i dagen		Ja?	NV, NL
Industri E	Tunt matjordsskikt, grusig/sandig morän[0.4-2.5], berg		Ja	NV, NL, USA, EU, YI
Industri F	Fyll, torrskorpelera[1-1.6], lera[5-10 (20)], isälvsmaterial		Ja	NV, NL
Industri G				NV
Industri H	morän på berg			NV, NL
Industri I	(grusig sand, grovsand och finsand, lera) [0-2,5], berg			NV, NL, CAN, Kem
Industri J	Fyll, grå postglasiallera, varvig glasiallera[5-15], morän, berg		Ja	NV, NL
Industri K	Fyll, lera[0,5-8], sandig siltig morän[0,5-2,5], berg			NV, NL, SLV
Industri L	Siltig lera m grusinslag [1], grusig sand/silt[<1,5], lerig silt m sand och grus[25], berg(ler-/siltsten)		Ja	NV, NL, WHO
Industri M	(Fyll[1], mulljord, ev torvskikt, sand med sten och grus inslag, lermoränsikt)[6-13], lös sandsten			NV, SGU, SLV, WHO, AFS
Industri N	Fyll[0,5-1,5], siltig lera[1], siltig morän		Ja	NV, NL
Industri O		Bergtopografi med TecPlot	Ja	NV, NL, WHO, USA
Industri P	(Fyll, lera, morän) [0-100], berg		Ja	NV, NL, USA, PS
Industri Q	Fast morän[0-5], granitberg, även berg i dagen, ev. torv[0,5-1], sand, silt, lera, morän		Ja	NV, SLV, YI, NL, CAN, USA

NV-Naturvårdsverket, WHO-World Health Organisation, SLV-svenska livsmedelsverket, YI-yrkesinspektionen, SPI-svenska petroleum institutet, Kem- Kemakta, EU- EU:s dricksvattennorm, SGU-sveriges geologiska undersökning, PS-platsspecifika riktvärden, NL-Riktvärde från Nederländerna, CAN-Riktvärde från Kanada, USA- riktvärde från USA. Fyll = fyllnadsmaterial.

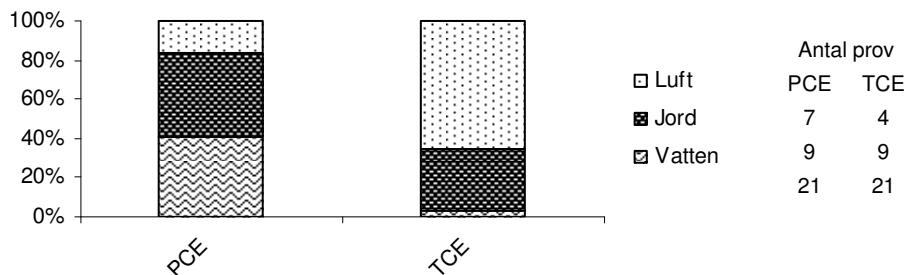
Golders undersökningar är uppdelade i olika steg. Om förorening eller misstanke om förorening finns rekommenderas fördjupade undersökningar tills området är undersökt i tillräcklig grad för en riskbedömning. Vanliga vidare rekommendationer är ytterligare undersökning av föroreningen och geologi och hydrogeologi, kontroll av inneluft, undertrycksättning av byggnader, att försiktighet ska iaktas vid markarbeten, modellering, kontrollprogram, miljö- och hälsoriskbedömning, sanering, undersöka andra möjliga källor, ansvarsutredning eller införa restriktioner för till exempel markanvändning. Av de sammanställda projekten har sanering utförts på två områden (en av Golder).

6.2 ANALYSDATADELEN AV SAMMANSTÄLLNINGEN

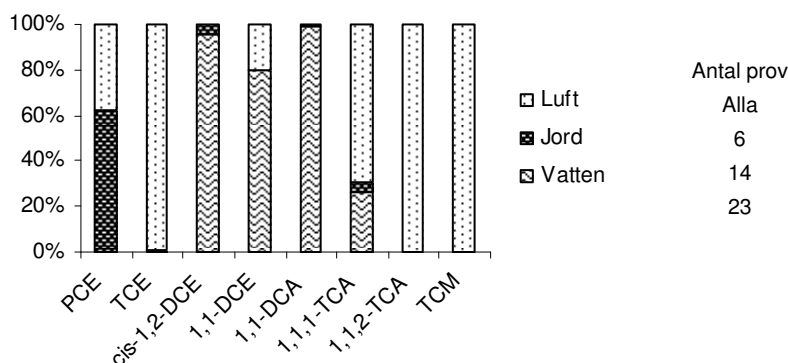
6.2.1 Fördelning i olika medier

6.2.1.1 Procentuell massfördelning i olika medier

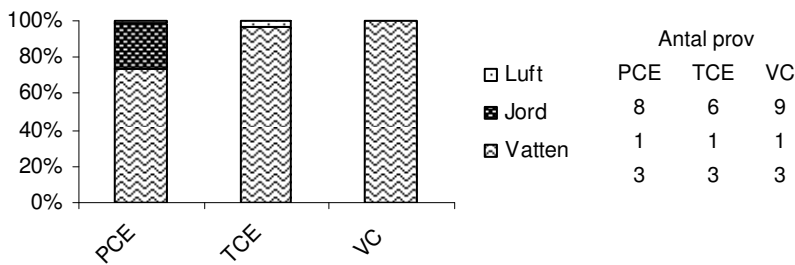
Nedan visas massfördelningen av CAH i volymprocent [$\mu\text{g/l}$ medie] mellan medierna jord, vatten och luft vid eller i ett par källområden i utvalda projekt. Fördelningen baseras på medianhalter inom respektive medium. Resultatet visar att fördelningen varierar mellan olika områden och ämnen. Figur 18, Figur 19 och Figur 20 visar typiska resultat från tre områden, fler resultat finns i Bilaga B.



Figur 18. Massfördelningen i eller nära källområdet vid Tvätt 1



Figur 19. Massfördelningen i eller nära källområdet vid Industri A



Figur 20. Massfördelningen i eller nära källområdet vid Tvätt 3

Inget tydligt resultat erhålls men resultatet tyder på att störst volymprocent finns i vattnet, näst störst i porluften, och minst i jorden. De flyktigaste ämnena och de med lägst kloreringsgrad, som därmed binder sämre till jorden, återfinns i mindre utsträckning i jordmaterial och mer klorerade ämnen som är mindre flyktiga återfinns i större utsträckning i jordprov. Till exempel finns inte VC i något jordprov och PCE är det ämne som i störst utsträckning detekterats i jorden.

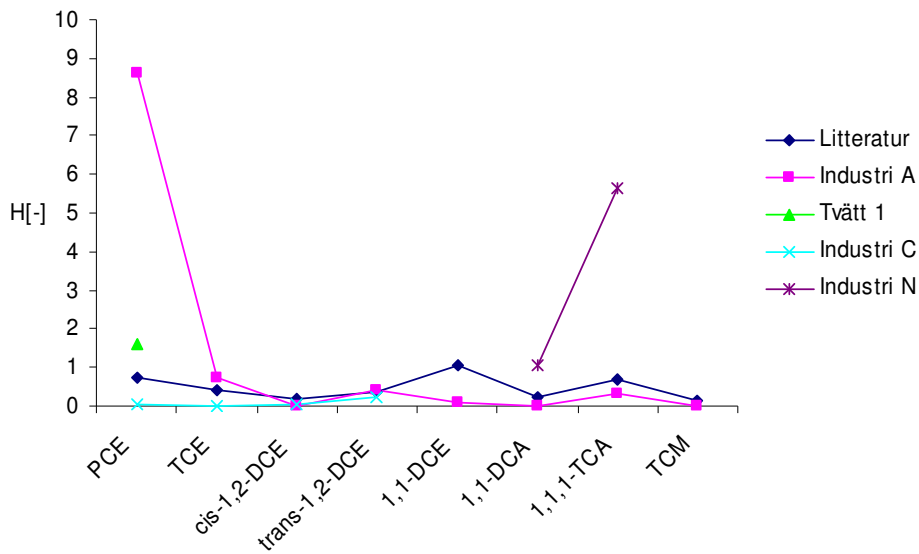
6.2.1.2 Jämförelse med teoretiska värden

Massfördelningen kan även beskrivas med fördelningskonstanter som Henrys lags konstant respektive k_d -värdet. I detta stycke undersöks skillnader på värden av dessa konstanter tagna från litteraturen, se Tabell 2, och värden beräknade från miljöundersökningarnas analysresultat.

Henrys konstant

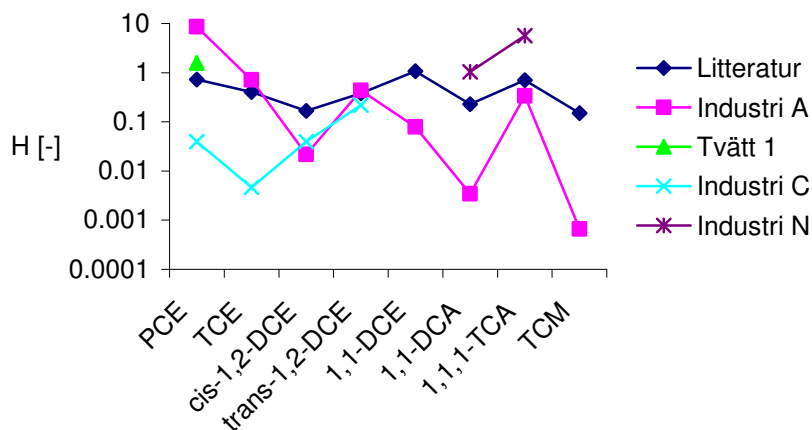
Vid jämförelse med Henry's lags konstant (se avsnitt 2.2.2.1) har samma litteraturvärde använts som referens för alla områden eftersom det inte är platspecifikt. Jämförelsen har gjorts med den enhetslösa Henrys konstant. Enligt litteraturen ligger värdena på den mellan 0 och 1 för de flesta klorerade lösningsmedel. VC har ett värde på 1,14. Från miljöundersökningarna kunde inget värde beräknas för VC på grund av dataunderlaget.

Figur 21 visar litteraturvärdet (ORNL, 2005) och beräknat värde på Henrys lags konstant för de fyra områden där beräkningar kunde göras. I Figur 22 visas samma sak men med logaritmisk skala.



		Antal prov							
		PCE	TCE	cis	trans	1,1-DCE	1,1-DCA	1,1,1-TCA	TCM
A		4	5	7	1	6	7	7	1
1		3							
C		2	2	2	2				
N								2	2

Figur 21. Skillnader i Henrys konstant framtaget genom miljöteknisk undersökning på fyra områden jämfört med litteratuvärde.

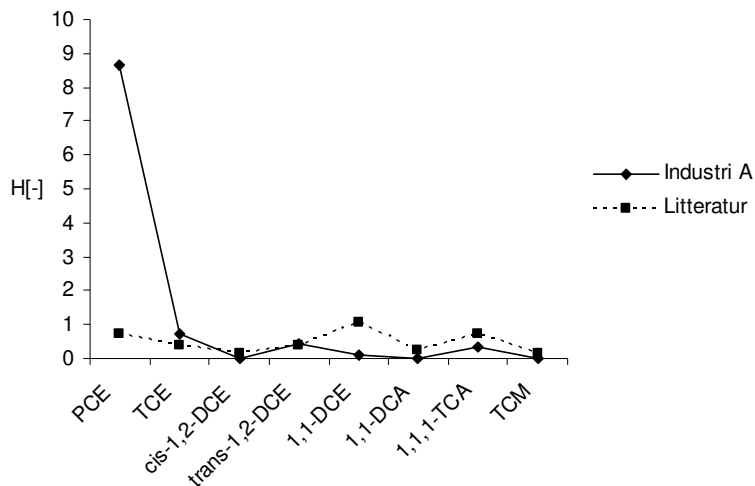


Figur 22. Skillnader i Henrys konstant framtaget genom miljöteknisk undersökning på fyra områden jämfört med litteratuvärde, logskala.

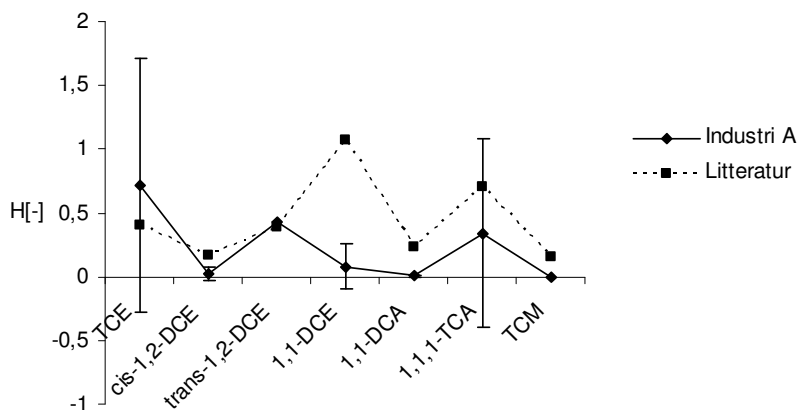
I jämförelsen av värden på Henrys konstant av alla de fyra projekt där dataunderlaget möjliggjorde relevanta beräkningar ses att alla värden håller sig inom rimliga gränser även om vissa värden är förvånansvärt låga. Miljöundersökningens resultat ligger mellan 0,00066 som är ett värde för TCM och 8,64 som är ett värde för PCE. Litteratuvärdet ligger mellan 0,1 och 1,1 för berörda ämnen. Flest projekt kunde ge värden för PCE. Skillnaden mellan beräknat värde från miljöundersökningarna och litteratuvärdet ligger på

upp till tre potenser för varje ämne. Enligt det resultat som erhöles kan det ses att fler värden ligger under litteraturvärdet än över samt att differensen är större på litteraturvärdet och de som ligger under (max tre potenser) än litteraturvärdet och de tal som ligger över (max en potens). Att värden från miljöundersökningarna tenderar att ligga under litteraturvärdet visar att halten i luften är högre än förväntat eller att halten i vattnet är lägre än förväntat.

Industri A var det projekt som hade störst dataunderlag för denna jämförelse och därför studeras det närmare. För industri A kan man se att värdet på Henrys konstant är markant högre för PCE än för resterande ämnen. För PCE skiljer miljöundersökningens värde från litteraturvärdet med cirka en potens. Det skiljer dock som mest nästan tre potenser mellan tabell- och miljöundersökningsvärde för det ämne som har störst differens (TCM). Man kan ana att värdena följer varandra med olika konstanter skillnad, det vill säga de går upp och ner för samma ämnen. Standardavvikelsen för industri A visas även, se Figur 24.



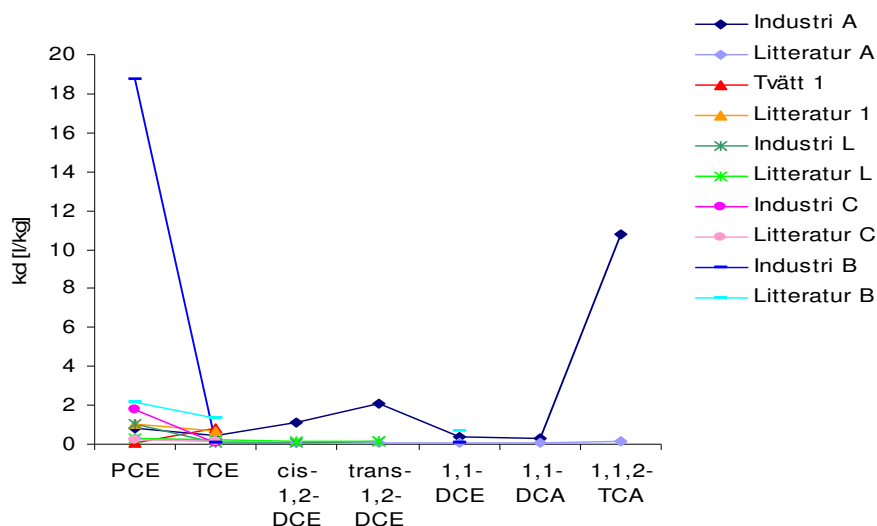
Figur 23. Skillnader i Henrys konstant framtaget genom miljöteknisk undersökning på Industri A jämfört med litteraturvärde



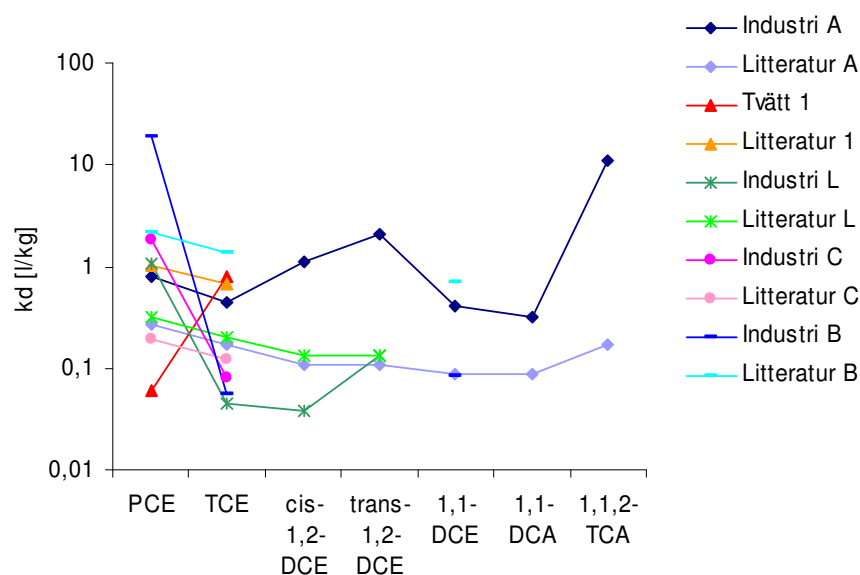
Figur 24. Som ovan för Industri A men med standardavvikelser. PCE är borttagen för att resultatet ska bli mer synligt.

k_d - värdet

Vid jämförelse med k_d - värdet har nytt litteraturvärde beräknats för varje område eftersom det är platsspecifikt och beror av halten organiskt kol i området, se avsnitt 2.2.1.1. Totalt för alla områden i undersökningen ligger halten organiskt kol (f_{oc}) mellan 0,002 och 0,02 enligt undersökningarna och det gör att k_d beräknat från k_{oc} och f_{oc} ligger mellan 0,05 och 2,13 för aktuella ämnen. För respektive ämne skiljer beräknat litteraturvärde av k_d på max en potens eftersom f_{oc} max och f_{oc} min skiljer på maximalt en potens. De k_d värden som räknats fram från miljöundersökningarna ligger mellan 0,04 och 18,9. Figur 25 och Figur 26 visar resultaten från alla fem projekt med tillräckligt dataunderlag.



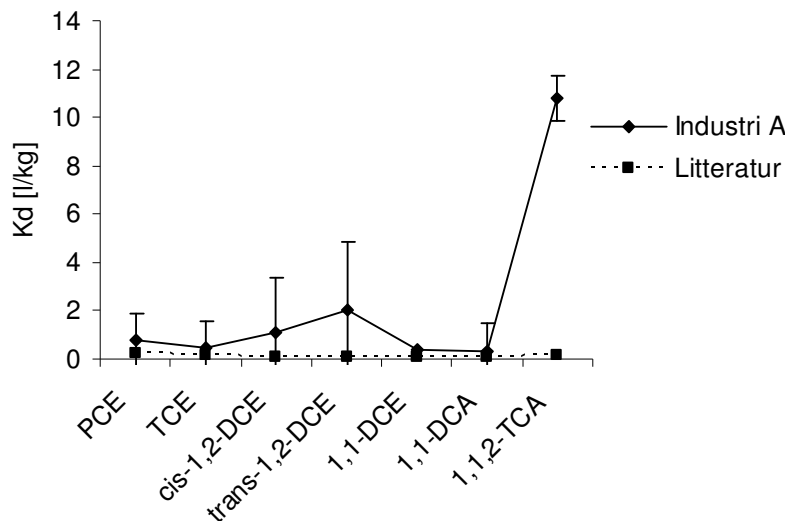
Figur 25. Samtliga k_d värden. För varje område har värden beräknade från miljöundersökningarna och värden beräknade från tabellvärden lagts in. Tabell A är tabellvärden för industri A osv.



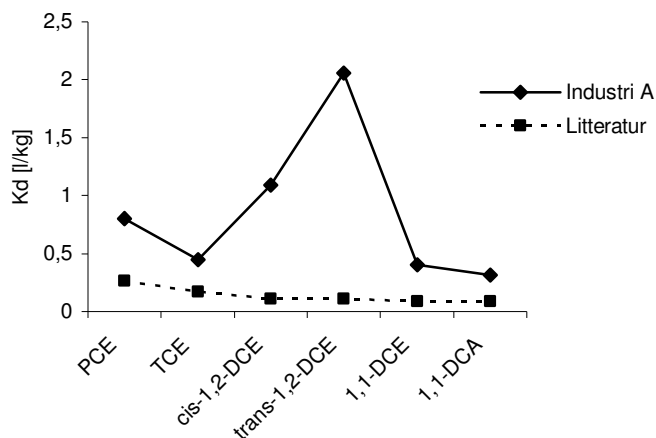
Figur 26. Samtliga k_d värden. För varje område har värden beräknade från miljöundersökningarna och värden beräknade från tabellvärden lagts in. Tabell A är tabellvärden för industri A osv. Logaritmisk skala.

	Antal prov							
	PCE	TCE	cis	trans	1,1-DCE	1,1-DCA	1,1,1-TCA	TCM
A	8	11	16	3	13	16	16	3
1	4	3						
L	3	3	2	1				
C	3	3						
B	3	2						

Av resultatet framgår att spridningen av värden på konstanten (k_d) beräknat från miljöundersökningarna är ganska stor men att alla värden verkar rimliga. Då alla projekt studeras kan ingen slutsats dras om tabellvärdet ligger över respektive under värdet från miljöundersökningen, inte heller om hur mycket det skiljer eller om det skiljer mer för vissa ämnen. Som mest skiljer det två potenser mellan tabellvärdet och det beräknade värdet. Flest områden hade dataunderlag för att ge värden för PCE och TCE. De områden som har högre halt organiskt kol har därmed högre tabellvärden, dock ses inte någon som indikerar på att beräknade värden från miljöundersökningar på dessa områden ligger över värden från områden med en lägre halt organiskt kol. Även för k_d var det Industri A som hade mest omfattande dataunderlag och som därför undersöks närmare, här visas även standardavvikelseerna.



Figur 27. Skillnader i k_d värde framtaget genom miljöteknisk undersökning vid Industri A, med standardavvikelse, och litteraturvärde.



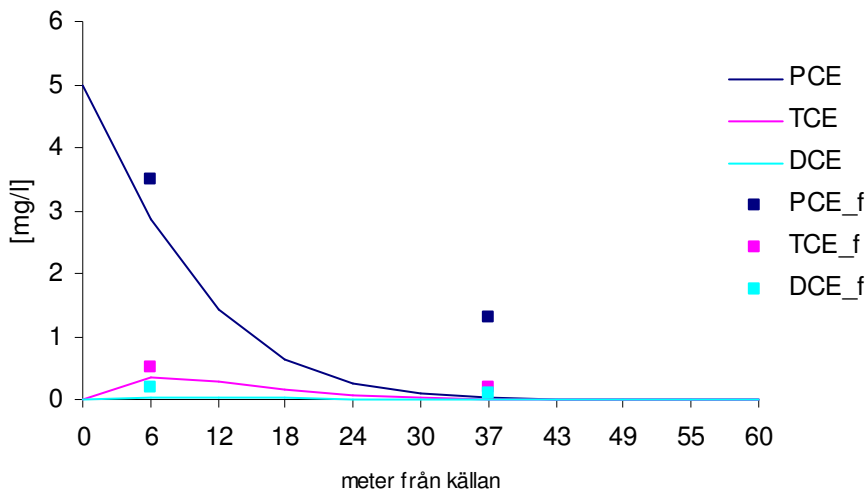
Figur 28. Skillnader i k_d värde framtaget genom miljöteknisk undersökning vid Industri A, med standardavvikelse, och litteraturvärde, utan TCA.

För Industri A ligger alla värden över litteraturvärdet och TCA har ett extra högt värde jämfört med de andra, se Figur 27 och Figur 28, detta är dock ingen trend som kan konfirmeras med resultat från de andra områdena. I de fall miljöundersökningens värde ligger över det teoretiska värdet finns mer i jorden än förväntat.

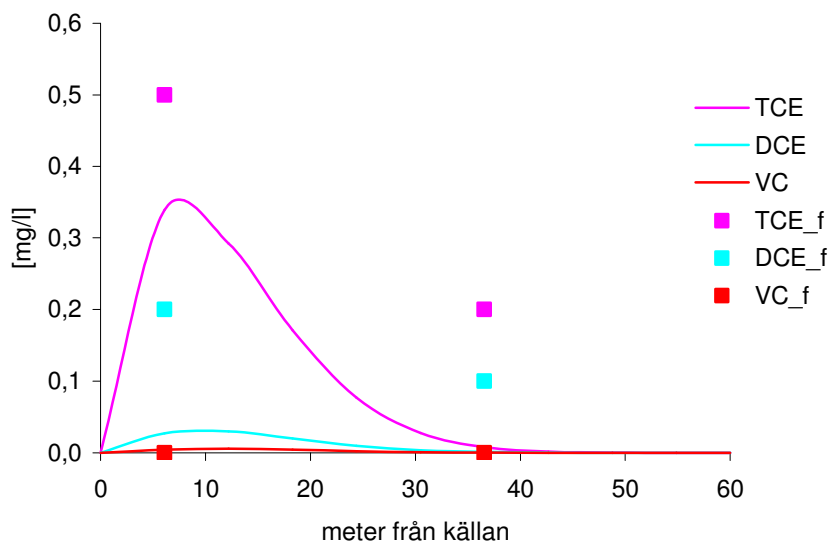
6.2.2 Halter av nedbrytningsprodukter på olika avstånd från källan
 I detta avsnitt illustreras hur föroreningshalterna förändras med avståndet från källan. Syftet är att visa hur nedbrytningen påverkar halterna efter olika avstånd från källan.

6.2.2.1 Modelleringsresultat

Nedan visas resultatet av en körning med modellen Biochlor för indata hämtade från Tvätt 1. Halten i grundvattnet på olika avstånd från en tänkt källa med en konstant koncentration på 5 mg/l visas efter en simulering för tiden 30 år. PCE bryts ner, TCE bildas och bryts ner och så vidare. Två provpunkters halter från Tvätt 1 är inlagda. Figur 29 visar hur halterna sjunker med avståndet och 40 meter bort är halterna knappt synliga. Biochlor ger lägre halter än vad som uppmätts i fält. Figur 30 visar endast nedbrytningsprodukterna. Enligt modellen är TCE och små halter av DCE de enda nedbrytningsprodukter som bildas i någon större utsträckning innan halterna i grundvattnet upphör att synas på grund av nedbrytning, borttransport eller fastläggning i jorden.



Figur 29. Resultat från Biochlor för Tvätt 1 efter 30 år med 5mg/l PCE i källan.



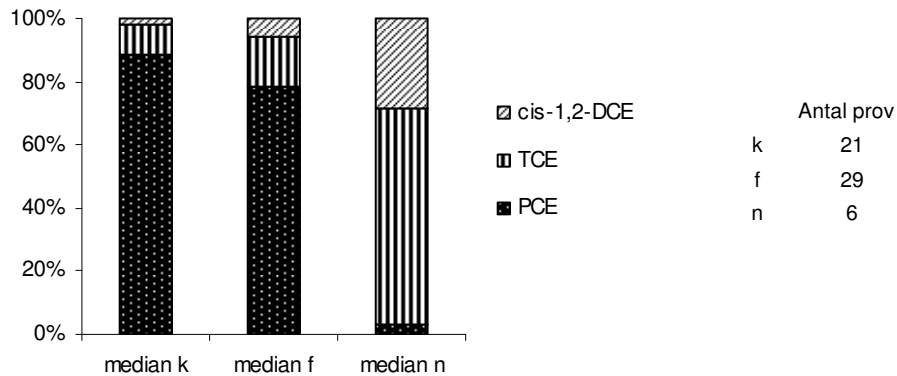
Figur 30. Som ovan men utan PCE, bara nedbrytningsprodukterna.

6.2.2.2 Procentuell fördelning

Nedan visas fördelningen av olika ämnen i grundvattnet på olika avstånd från källan (källområde k (0-10meter), fastighetsområde f (10-40 meter), nedströms n(>40 meter). Resultatet visar att den procentuella fördelningen av ämnen som finns i grundvattnet på olika avstånd från källan varierar mellan olika projektområden men i de flesta fall ökar andelen nedbrytningsprodukter ju längre bort man kommer från källan som förväntat. Olika ursprungämnen, nedbrytningsförhållanden, läckageförlopp, förfluten tid och

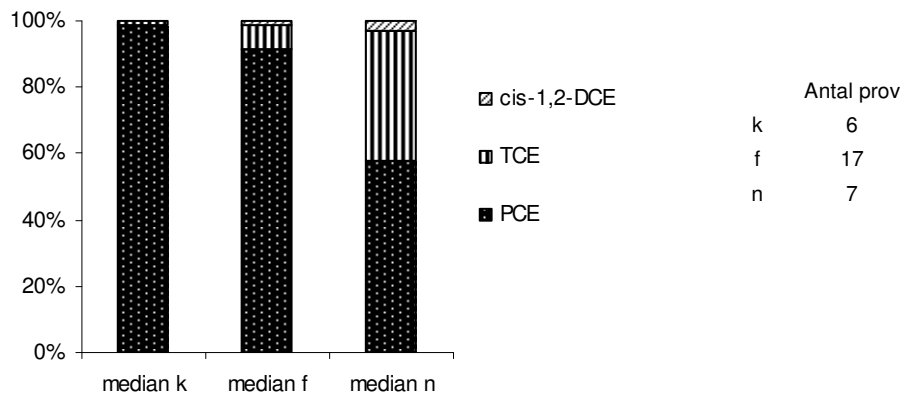
grundvattenflöden leder till att resultaten skiljer sig åt. Man ser tydligt att halterna minskar när man förflyttar sig bort från källan, se Bilaga C och Figur 31-34.

I Tvätt 1, Figur 31, ses nedbrytningen tydligt. I stapeln för nedströms halter har nästan allt av ursprungs kemikalien PCE omvandlats till TCE och cis-1,2-DCE.



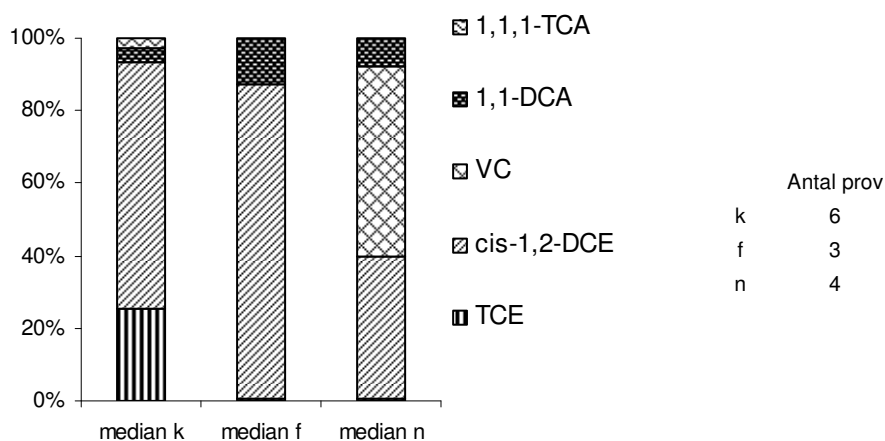
Figur 31. Ämnesfördelning i grundvattnet vid Tvätt 1 på olika avstånd (k, f och n) från källan.

I Figur 32 visas att vid Industri H sker nedbrytning. En minskning av andelen av ursprungsprodukten PCE, till förmån för TCE och cis-1,2-DCE, är tydlig.



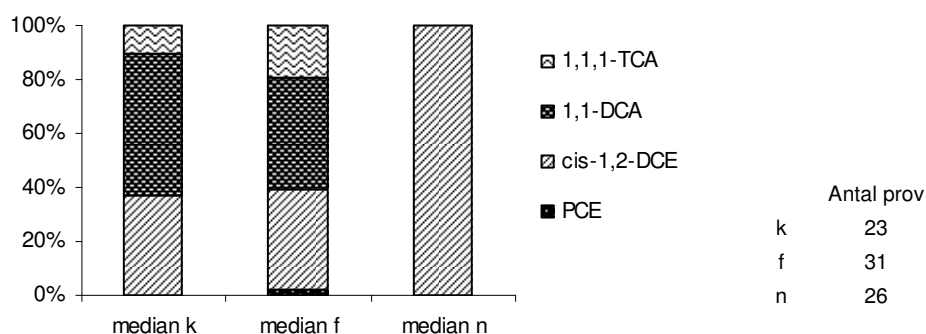
Figur 32. Ämnesfördelning i grundvattnet vid Industri H på olika avstånd (k, f och n) från källan

I Industri B, Figur 33, är ursprungsprodukterna TCE och 1,1,1-TCA. I källområdet ses, uppifrån och ner, 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, cis-1,2-DCE och TCE. I fastighetsområdet är 1,1-DCA och cis-1,2-DCE de enda ämnena. Nedströms har även VC bildats. Att VC bildas visar på att förhållandena är mycket reducerande eller att både reduktiv och oxidativ klorering sker. Om VC bryts ner är oklart här.



Figur 33. Ämnesfördelning i grundvattnet vid Industri B på olika avstånd (k, f och n) från källan.

I Industri A, Figur 34, är ursprungsprodukterna PCE och 1,1,1-TCA. Här ses i källområdet, uppifrån och ner, 1,1,1-TCA, 1,1-DCA och cis-DCE. I fastighetsområdet ses samma ämnen men även aningen PCE. Nedströms ses endast cis-DCE.



Figur 34. Ämnesfördelning i grundvattnet vid Industri A på olika avstånd (k, f och n) från källan

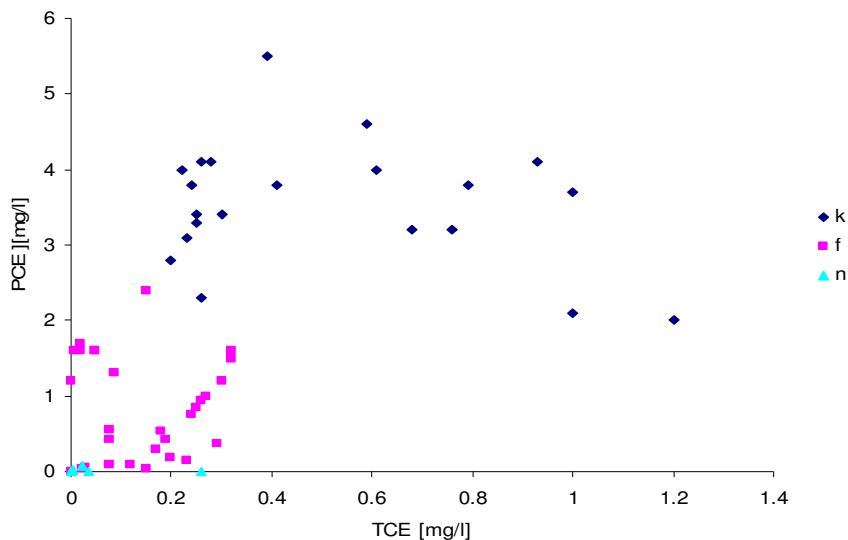
Sammantaget kan sägas att nedbrytning sker på områdena. Nedbrytningsprodukterna ökar med avståndet som förväntat och cis-1,2-DCE verkar vara den isomer av DCE som dominerar, helt i linje med vad teorin säger.

6.2.2.3 Förhållande mellan ämne och nedbrytningsprodukt

Ett annat sätt att undersöka avståndets inverkan på ämnesfördelningen är att analysera förhållandet mellan ett ämne och dess nedbrytningsprodukt på olika avstånd från källan. En jämförelse görs med motsvarande resultat framtaget med modellen Biochlor.

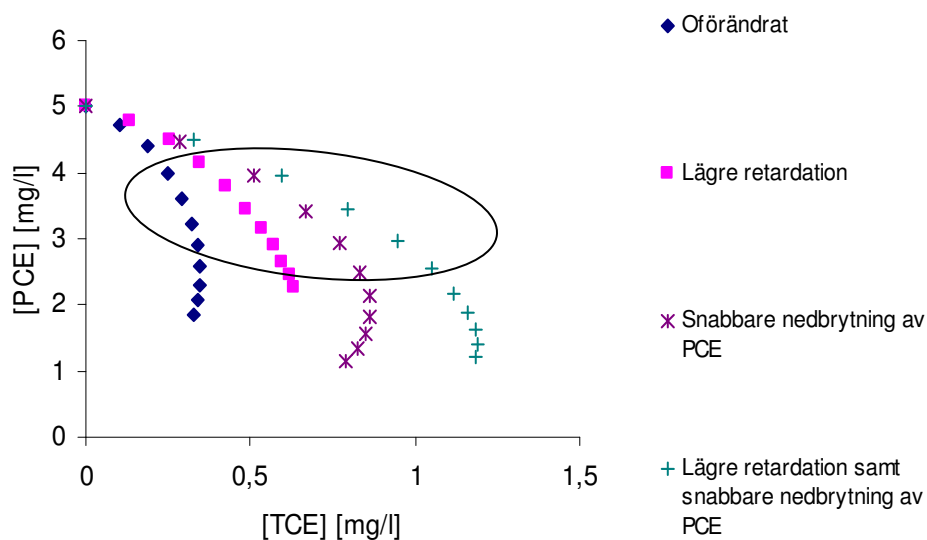
Tvätt 1 är här använd som exempel. Resultatet för förhållandet mellan ursprungsprodukten PCE och dess nedbrytningsprodukt visas i Figur 35 nedan där alla analysdata för PCE och TCE från miljöundersökningen för Tvätt 1 indelade i samma tre avståndsgrupper och illustrerade i en graf. Spridningen är stor och ingen regression finns. Den stora spridningen

kan bland annat bero på att en enda strömlinje inte följts utan ett större område innefattas i gruppen. Dessutom finns naturliga variationer och osäkerheter som gör att värdena varierar.



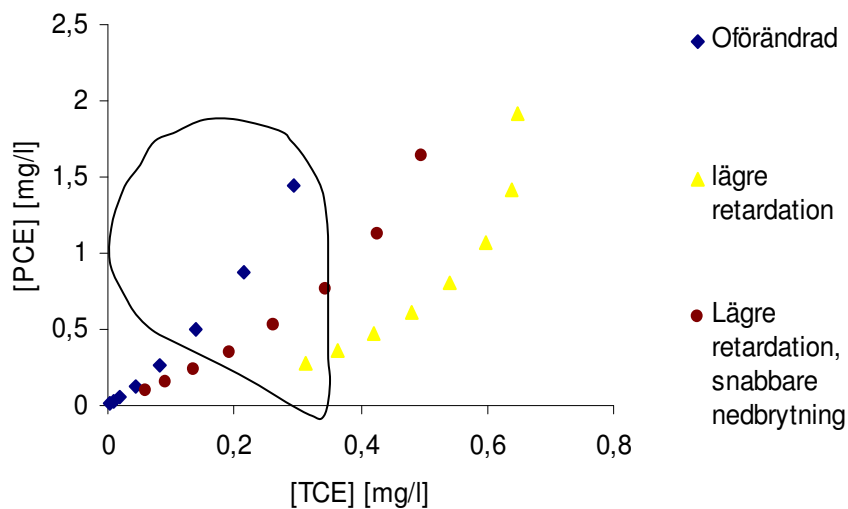
Figur 35. Förhållande PCE och TCE från miljöundersökning vid Tvätt 1.

Resultatet från biochlor jämförs med analysdata, för olika ämnen, avstånd för avstånd. Modellens indata är justerat med avseende på fastläggning och nedbrytningskonstanter för att se effekter av förändringarna. En relativt bra korrelation kan ses. Figur 36 visar resultaten från källområdet för PCE och TCE. Se även bilaga D.



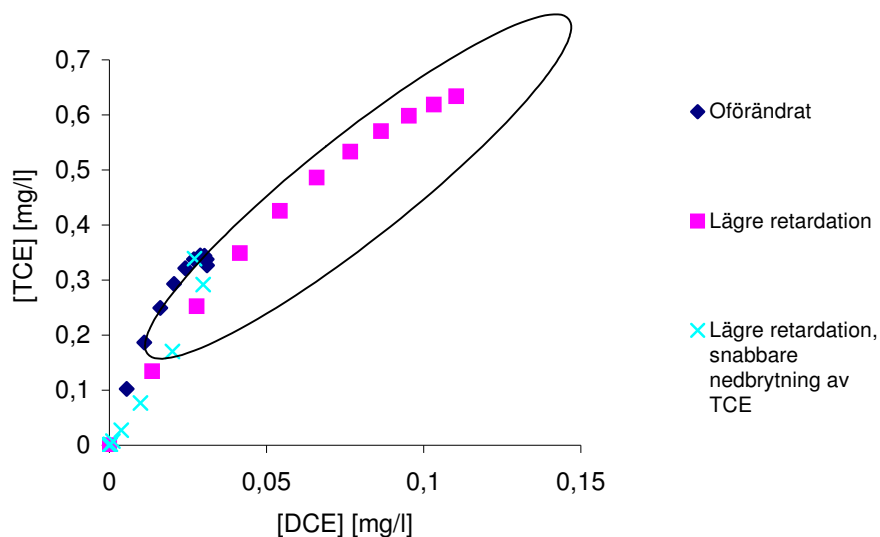
Figur 36. Förhållandet mellan PCE och TCE. Ellipsen visar resultaten från miljöundersökningen vid källområdet (k) vid Tvätt 1 och prickarna visar resultat från modellen Biochlor från samma område. Retardationen och nedbrytningshastigheterna har varierats i modellen.

Figur 37 visar resultatet från fastighetsområdet för TCE och dess nedbrytningsprodukt DCE, här är relationen dålig och spridningen av data stor.



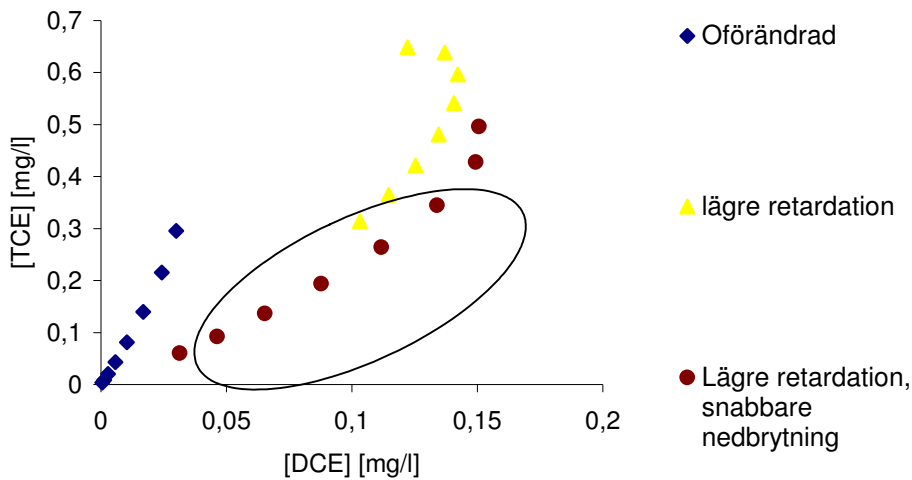
Figur 37. Förhållandet mellan PCE och TCE. Ellipsen visar resultaten från miljöundersökningen vid fastighetsområdet (f) vid Tvätt 1 och prickarna visar resultat från modellen Biochlor från samma område. Retardationen och nedbrytningshastigheterna har varierats i modellen.

Figur 38 visar resultatet från källområdet för TCE och dess nedbrytningsprodukt DCE. Här är korrelationen god då en lägre retardation används. En bättre relation kan här eftersökas eftersom sambandet mellan DCE och TCE är tydligare, se Figur 29. Biochlors linje ("oförändrad" i Figur 39) tenderar att ligga över miljöundersökningens data, det vill säga att mer nedbrytningsprodukter detekterats vid miljöundersökningen än vad Biochlors resultat visar.



Figur 38. Förhållandet mellan TCE och DCE. Ellipsen visar resultaten från miljöundersökningen vid källområdet vid Tvätt 1 och prickarna visar resultat från modellen Biochlor från samma område. Retardationen och nedbrytningshastigheterna har varierats i modellen.

Figur 39 visar resultatet från fastighetsområdet för TCE och dess nedbrytningsprodukt DCE



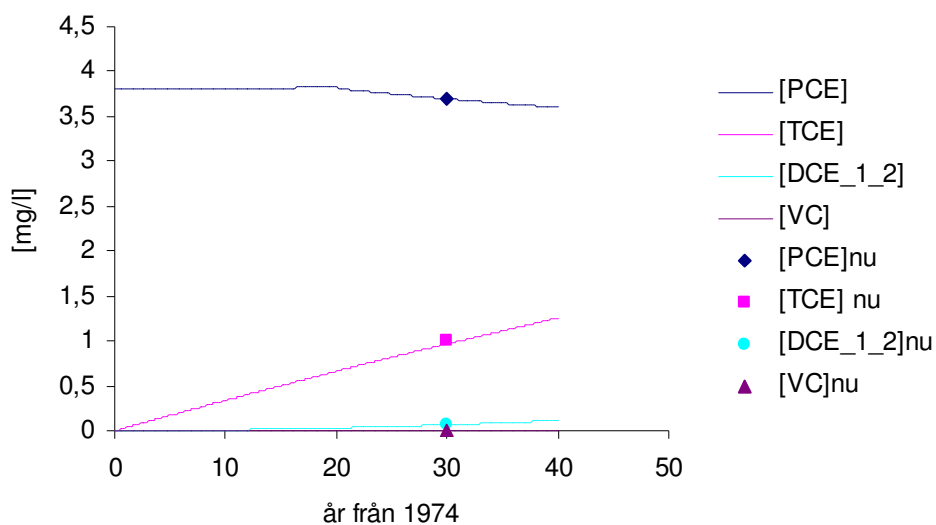
Figur 39. Förhållandet mellan TCE och DCE. Ellipsen visar resultaten från miljöundersökningen vid fastighetsområdet vid Tvätt 1 och prickarna visar resultat från modellen Biochlor från samma område. Retardationen och nedbrytningshastigheterna har varierats i modellen.

Förhållandet mellan DCE och VC stämmer inte alls eftersom ingen VC detekterats i området men i modellen antogs det förekomma. Biochlors lösning med lägre retardation eller mer nedbrytning får bättre överensstämmelse. På längre avstånd från källan finns mer av nedbrytningsprodukten relativt sett

6.2.3 Haltförändring med tiden

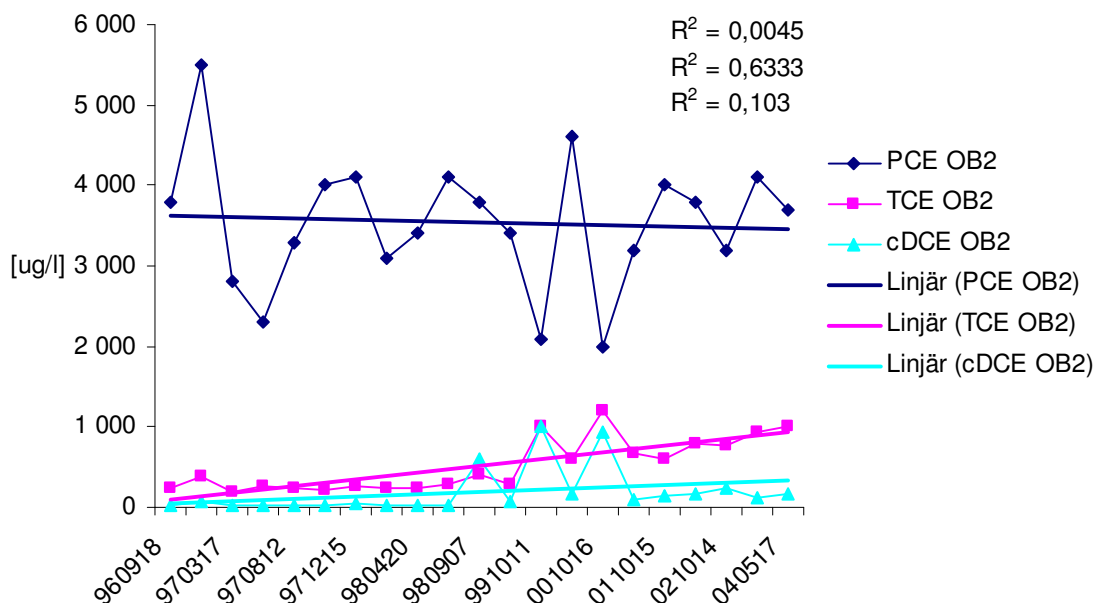
I detta avsnitt visas hur tiden inverkar på ämnessammansättningen och halterna. Syftet är att visa hur naturliga minskningen av PCE till följd av nedbrytning, transport och utspädningen kan se ut samt att simulera hur det kan se ut framåt i tiden. Området Tvätt 1 har använts i undersökningen.

Först visas resultatet som erhöles efter en simulering i GoldSim i Figur 40. Resultatet är kalibrerat för att efterlikna uppmätta halter och överensstämmer med antagen total massa i området nu. Utsläppet av PCE tros ha startat år 1974. I simuleringen är år 0 år 1974 och år 30 år 2004, vilket år kalibreringen gjordes mot. Simuleringen visar det simulerade resultatet fram till år 2014. Inlagda prickar visar halter 2004.



Figur 40. Linjerna är resultat från GoldSim och visar föroreningskoncentrationen i grundvattnet vid källan på Tvätt 1. År 0 är år 1974 då utsläppet startade. År 30 är nu (år 2004). Prickarna visar halter år 2004, vilka modellen kalibrerats mot.

Figur 41 visar analysdata från miljöundersökningen av en brunn på Tvätt1 under den 10-årsperiod mätningar pågått. OB2 är en brunn nära källan. Resultatet liknar tiden mellan år 20 och år 30 i Figur 40.



Figur 41. Figuren visar resultatet av en miljöteknisk undersökning vid Tvätt 1 fram till 2004.

Miljöundersökningen vid Tvätt 1 har pågått i 10 år och man kan se att värdena i de olika provpunkterna varierar. Regressionslinjer för de olika ämnena och brunnarna får positiv lutning. Det visar att det tillförs mer av alla ämnen än det förs bort. Nedbrytning sker

eftersom nedbrytningsprodukter som TCE och lite cis-1,2-DCE finns. Ingen årsvariation kan ses. Halterna är lägre i OR2 som ligger längre från källan.

De konstanter som erhöles efter kalibreringen i GoldSim skiljer mot litteraturvärdena, (jämför Tabell 8 och Tabell 9). För nedbrytningskonstanterna skiljer det på max tre potenser och GoldSims kalibrerade värden är mindre än litteraturvärdena i alla fall. För k_d -värdet skiljer det mindre, där var GoldSims värden två gånger större alternativt två gånger mindre än litteraturvärdena förutom för VC där GoldSims värde var 15 gånger mindre. Med tanke på den stora variation som förekommer i litteraturen (Wiedemeier, 1998) är de framkalibrerade värdena godtagbara.

7 DISKUSSION

7.1 UNDERSÖKNINGS- OCH ANALYSMETODIKEN

Bakgrund

Klorerade lösningsmedels speciella egenskaper måste beaktas vid undersökning av mark förorenad av dem. Om nedbrytning sker är det bra men vid ofullständig nedbrytning kan nedbrytningsprodukterna vara minst lika skadliga. För optimal nedbrytning vore det bäst om ett område med reducerande förhållande förekommer före ett område med oxiderande förhållande i grundvattnets flödesriktning, detta kan förekomma naturligt eller konstrueras med mänsklig hjälp. Det är viktigt att ha en bra undersökningsmetodik för att få rätt bild av verkligheten och föroreningens utbredning på området. Undersökningsmetodiken beror naturligtvis av omständigheterna. Ofta går undersökningsdelarna in i varandra och vid fältundersökningar är det alltid bra att planera så att så mycket så möjligt fås ut av varje moment. Syfte och önskad helhetsbild måste alltid stå i centrum.

Fältarbete

Används borrvätska vid installation av grundvattenrör kan den färgas in så att kontroll kan ske på att all borrvätska pumpats bort innan provtagning. Används luftkyld borring försvinner flyktiga ämnen som CAHer lätt och noggrann omsättning bör ske före provtagning. Foderrör borde utnyttjas mer för att få bättre grundvattenrörsinstallationer.

Om inte noggrannheten är väldigt viktig vid grundvattenprovtagning är bailer och peristaltisk pump bra men om större noggrannhet krävs, till exempel om gränsen mot riktvärde är nära, bör noggrannare metoder som sprutprovtagning eller dränkbara pumpar användas. Det allra bästa är om behållaren i vilken vattnet ska analyseras i förs ner till provtagningdjupet och fylls och försluts där. Om provtagning sker med sond där stålet borrar ner med tryckluft kan flyktiga ämnen avgå. Om sonden eller borrarstålet är av järn kan detta främja dekloreringen genom järnreduktion. Jordprovtagning i den mättade zonen är säkrare än jordprovtagning i den omättade jorden men eftersom ämnena inte binds så bra i jorden är grundvattenprover bättre.

Undersökning av fysikaliska- och kemiska parametrar i jorden kan vara användbart. Icke stabila parametrar som till exempel redoxpotential och syrehalt bör analyseras i fält i genomflödesceller.

Analys

Modelleringsresultaten är beroende av bra indata. Beaktas osäkerheterna och förutsättningar kan ett användbart resultat erhållas. Inverkan av gjorda förenklingar och antaganden får inte förringas. Miljö och hälsoriskbedömning ska göras utifrån bra underlag och riktvärden. Om riskbedömningen resulterar i att risk finns risk kan sanering beaktas. Sanering av dessa ämnen är dock svårt och ofta åtgärdas symptom, inte orsak. Svenska riktvärden för CAHer i grundvatten finns tyvärr inte vilket kan göra att man lockas att endast undersöka marken i den omättade delen vilket är synd eftersom provtagning där är osäkert.

7.2 SAMMANSTÄLLNINGEN

7.2.1 Allmänna delen

Allmänt

Sammanställningen ger en bra överblick och är lätt att gå in i för att plocka ut information av olika slag. Om den kompletteras med resterande utförda projekt och därefter fylls i efterhand förblir den en användbar sammanställning även i framtiden utan att bli inaktuell.

Golders utredningar av områden förorenade med klorerade lösningsmedel följer i stort en bra undersökningsmetodik. Stor vikt läggs på grundvattenprovtagning men mycket jordprover tas också. Godtagbar provtagningsutrustning används men de mest rekommenderade ostörda provtagningsmetoderna används sällan. Undersökningarna utförs stegvis och geologi, hydrogeologi samt vissa kemiska och fysiska parametrar undersöks oftast då det behövs. De kemiska och fysiska parametrarna skulle i vissa fall behöva undersökas i fler punkter för säkrare bedömning. Modellering och riskbedömning sker utifrån relativt bra grunder även om mer data skulle krävas för säkrare resultat.

Provtagning

Anledningen till att inte de mest rekommenderade provtagningsmetoderna används i speciellt stor utsträckning beror antagligen på att de är för kostsamma, för långsamma eller för att de inte finns tillgängliga och de metoder som man är van vid och som man har utrustning för är lättare att använda. Att inte fler prover tas så att säkrare modelleringar och riskbedömning kan göras beror antagligen också på tid och pengar.

Att jordskruv används så flitigt beror troligen på dess effektivitet, att jorden kan undersökas på ett bra sätt och för att jordprovtagningen inte är det viktigaste. Foderrör borde dock användas oftare vid grundvattenrörsinstallation för att få ett så bra provtagningsrör som möjligt. Anledningen till att det inte görs så ofta är att större maskinerna då erfodras samt att det tar längre tid. I fall då järnrör eller VOC material i provtagningsutrustningen använts beror det antagligen på okunskap eller dålig tillgång på annat material.

Vattenprovtagning med peristaltisk pump eller bailer ger visserligen ett visst fel men de är acceptabla. Dränkbara pumpar är dyrare och oftast större och om de flyttas mellan rör på det sätt man oftast vill utgör det en stor risk för korskontaminering. En dränkbarpump i varje rör vore bra men dyrt, bra sprutprovtagning vore också att rekommendera.

Porluften undersöks oftast vilket är bra. Det är då mindre chans att missa föroreningen och provpunkternas utplacering kan underlättas. Inomhusmätningar är viktiga i de fall det är aktuellt. Där är passiva mätningar att föredra före aktiva eftersom de är enklare att använda och provtar under en längre tid.

Analys

Modellering har inte använts speciellt ofta. Det skulle kunna utnyttjas mer men anledningen till att det inte används mer är antagligen bristen på geologisk- och hydrogeologisk information samt att det anses som för dyrt och att det finns andra saker som är mer prioriterade i det skedet av undersökningen.

I nästan alla fall då förorening detekteras utförs eller rekommenderas miljö- och häloriskbedömning. Det är bra eftersom risken bör undersökas speciellt med häsyn på spridningen eftersom klorerade lösningsmedel kan spridas väldigt långt och därmed innefatta riskobjekt även långt bort. I de fall risker bedöms finnas har olika slags vidare undersökningar, kontroller och saneringar föreslagits. Sanering har rekommenderats i många fall men bara utförts i ett. Innan sanering måste ofta ytterligare undersökningar göras och troligen kommer fler saneringar ske med tiden, många föroreningar är som sagt relativt nyupptäckta och krav på sanering har inte kommit än. Restriktioner är vanligare än sanering, vilket verkar klokt på grund av svårigheterna med sanering. Riskbedömningen kan i vissa fall anses vara gjord på aningen vaga grunder men det kan vara acceptabelt om man är medveten om osäkerheterna och riskerna och inte underskattar dem.

7.2.2 Analysdatadelen

Allmänt

Analysdatadelen av sammanställningen är användbar då resultaten ska inspekteras mer ingående och statistiska undersökningar av analysvaren önskas utföras. Det tydligaste resultatet som erhållits från undersökningen av data i analysdatadelen är att den naturliga spridningen i marken samt osäkerheter i provtagningen ger en stor spridning av resultatet. Ett problem i statistikberäkningen är bristen på data och att data ofta är ojämförbart eftersom det framtogs i ett annat syfte än vad det använts till. Detta har lett till att den statistiska säkerheten i detta arbete inte är så hög.

Massfördelning i olika medier

Den procentuella massfördelningen i olika medier (avsnitt 6.2.1.1) visar som väntat en antydning till att CAHer med högre kloreringsgrad finns i större utsträckning i jorden och att flyktigare ämnen och mindre klorerade ämnen finns i större utsträckning i porluften. Markmaterialet verkar dock spela mindre roll. Till exempel har vissa jordar med hög lerhalt stor del förorening i porluften jämfört med sandigare jordar och i vissa jordarna med lite organiskt material finns större del CAH i jorden än i jordar med lägre halt organiskt material. Att det blir på annat sätt än väntat kan bland annat bero på att extra höga halter råkat påträffas i ett medium med resultat att övriga mediums halter då drunknar i jämförelse. Det kan även bero på vart flest prov är tagna samt att medianvärden har använts vilket ibland kan bli missvisande eftersom sannolikhetsfördelningen inte är känd. Fler vattenprover tas allmänhet, vilket gör att det är större chans att hitta förorening i vattnet. CAHers spridningssätt gör att det är störst chans att hitta förorening i porluft och vatten och mindre chans i jorden. Jordhalterna är inte korrigerade för det bidrag av föroreningsmassa som porvattnet och porluften i jorden ger, vilket gör att det ser ut att vara större del förorening i jorden än vad det är. Marken innehåller å andra sidan större volym jord, än volym vatten eller luft, så på så sätt kan man säga att mer finns i jorden än vad som ses i staplarna. Eftersom den procentuella analysen är utförd på data från källområdet är halterna i jorden antagligen högre än vad de skulle ha varit om hela plymen inkluderats. Den procentuella fördelningen skulle kunna ha redovisats som mol per volymenhet istället för massa per volymenhet för att ge en mer rättvisande bild av nedbrytningen. Eftersom nedbrytningsprodukterna har en mindre molmassa än de ursprungliga produkterna kommer de också ha en mindre halt i massa per volymenhet även om antal molekyler (d.v.s mol per volymenhet) inte har minskats.

I jämförelsen mellan värden på teoretiska och beräknade värden på k_d och Henry's lags konstant var variationen på värden stor men i princip är alla värden rimliga och vilket som är rätt går inte att säga. Hur läckaget och spridningsförhållandena ser ut på provtagningsplatsen (eg. närvaro av fri fas, plymens utbredning, läckagets förutsättningar osv.) avgör om sambanden mellan medierna är jämförbara. Eftersom fördelningskonstanterna gäller precis i gränsen mellan medierna (vatten och luft respektive vatten och jord) blir det ett visst fel med tanke på det vertikala avståndet mellan mätningarna. Henry's lag gäller precis vid grundvattenytan och k_d gäller om jord och vatten provtagits på samma nivå i den omättade eller mättade zonen. Dessutom tillkommer spridningens inverkan på halterna. Om jordprovet är taget i den omättade delen och vattenprovet från den mättade kan vattenprovet innehålla förorening som kommer från en del av plymen i grundvattnet utan att jorden över, i den omättade zonen, innehåller förorening. Har istället förorenat vatten runnit ner genom den omättade jorden kan det förorenade porvattnet bli utspädd när det kommer ner i grundvattnet med resultat att jorden i den omättade zonen kan ha högre halt i förhållande till vattnet i mättad zon än vad k_d anger. Är fri fas närvarande och jämvikt inte uppnådd gäller inte förhållandet. Förhållandena beror förutom av avstånd mellan mätningar i vertikal (och naturligtvis i horisontell) led också av väder, temperatur, årstid, vattenstånd, nederbörd, mm. Litteraturvärdena av Henry's konstant och k_d värdet som jämförelsen är utförd mot gäller för 25°C och marktemperaturen är vid provtagning i Sverige i allmänhet lägre än detta. Därmed är litteraturvärdena högre än de borde vara för de rådande fältförhållande. Detta kan förklara varför vissa beräknade värden av Henry's konstant är lägre än litteraturvärdet, men för k_d verkar inte litteraturvärdena vara större än miljöundersökningens värden.

För Industri A ses att i jämförelsen med k_d finns mer förorening i jorden än väntat (Figur 27). I den procentuella fördelningen däremot ses knappt jorden alls (Figur 19). Detta trots att hela områdets data använts (och inte bara källområdet där mer är förväntat i jorden kan bero på spillscenariet) i k_d beräkningen och att värdena är justerade för vatteninnehåll i jordproverna samt att den förväntade halten i jorden inte var lägre än på andra områden. Att k_d jämförelsen ändå visar på mer i jorden än väntat kan bero på att värdet på halten organiskt kol i jorden inte var representativt för hela området och att det egentligen låg högre. Det kan också bero på att proverna inte är tagna nära nog varandra eller för att medianvärden använts till den procentuella fördelningen. Om till exempel medelvärden används blir fördelningen en helt annan. Det visar hur missvisande medelvärden och medianvärden kan vara.

Avstånd från källan

Att andelen nedbrytningsprodukter oftast ökar med avståndet ses bra i de procentuella fördelningsstaplarna (Figur 31, Figur 32, Figur 33). I de fall andelen inte ökar tyder det på att nedbrytning inte sker eller sker ojämnt i området. Att det är olika ursprungssämnen och att radiella områden använts för avstånd och inte avstånd längs en strömlinje samt dispersionens inverkan kan också spela roll för utseendet av staplarna.

Om ett läckage skett vid en tidpunkt borde ämnesfördelningen vara likadan i hela plymen. Men eftersom biotisk nedbrytning inte kan ske vid för höga koncentrationer (Bedient, 2005) sker nedbrytningen effektivare längre bort i plymen där ämnet är mer utspritt och tillgängligheten därmed är större. Där är det även mindre risk att kolkälla och näring blir begränsande. Om läckaget är kontinuerligt eller om fri fas ligger och löser sig och därmed

bidrar till mera koncentration i vattnet av ursprungskemikalien blir fördelningen olika med avståndet även utan att ta hänsyn till tillgänglighet och spridning. Olika zoner med olika nedbrytningsförhållanden förändrar också fördelningen liksom att olika ämnen transporteras även med olika hastigheter. Även avstånds- och tidseffekter är sammankopplade eftersom det tar en viss tid att förflytta sig en viss sträcka.

Vad gäller diagrammen över förhållandet av ett ämne och dess nedbrytningsprodukt på olika avstånd (avsnitt 6.2.2.3) kan sägas att spridningen är mycket stor men även här ses att mer av nedbrytningsprodukterna finns längre bort. Överensstämmelsen mellan resultaten från modellen och miljöundersökningens resultat är tämligen bra för att inte vara kalibrerade men stämmer bättre då fastläggningen minskas.

Tid från läckage

I tidsserien från Tvätt 1 syns nedbrytningen av PCE till TCE och av TCE till cis-1,2-DCE. Det tyder på reducerande förhållanden, syrehalten vid Tvätt 1 är uppmätt till 0,5 mg/l vilket bekräftar indikationen på syrefattiga, reducerande förhållanden. Att ingen VC detekterats kan bero på att det inte bildas eller bildas mycket långsamt vid reduktion av DCE. Det skulle även kunna finnas i marken men inte blivit detekterats eftersom det är lätt att det extra flyktiga ämnet lätt förångas och försvinner vid provtagning. Enligt Wiedemeiers test för att kontrollera om nedbrytning via reduktiv deklorering sker hamnar Tvätt 1 i gruppen ”begränsade bevis” vilket ger en indikation att det är troligt att reduktion sker men det är ingen garanti för det ena eller det andra.

Modelleringen

Resultaten från Biochlor verkar ge lägre värden på nedbrytningsprodukterna än vad som uppmätts i miljöundersökningen, förutom av VC som den överskattar. I GoldSim som kalibrerats mot analysdata kan ses att nedbrytningskonstanterna ändå ligger lägre än de gör i Biochlor som använt litteraturvärden. Att GoldSim ger högre halter av nedbrytningsprodukterna än Biochlor måste beror av andra parametrar. Fastläggningen är större i GoldSim, förutom för PCE. Andra parametrar måste därmed vara avgörande. En stor skillnad är hur källan utformas.

Ofta är indata för bristfälligt för att säkra simuleringar ska kunna göras. I de fall litteraturvärden används blir osäkerheten ibland stor, speciellt vid användning av nedbrytningskoefficienter som kan skilja på med än sex potenser i litteraturen (Wiedemeier, 1999). Osäkerheten blir mindre ju mer som undersöks. Kontrolleras osäkerheterna kan resultatet vara användbart även vid stora osäkerheter. Stokastiska modeller verkar vara det lämpligaste för grundvattenmodellering eftersom man med det får en bättre kontroll över osäkerheterna i svaret.

Varken Biochlor eller GoldSim tar hänsyn till fri fas vilket gör att det blir ett visst fel eftersom den fria fasen kan flöda annorlunda än vattnet och om den fria fasen flyttar sig från källan kan högre koncentrationer än väntat uppnås nedströms. Ursprungsmassans uppskattning är svår och viktig. Om fri fas tros finnas på området och inkluderas i begynnelsekoncentrationen blir vattenkoncentrationen för hög om inte fri fas kan modelleras. Den fria fasen kan då istället modelleras som en tillförsel av massa till källan. Konstant koncentration är ett annat sätt att på ett grovt sätt modellera fri fas förekomst

genom att anta att lika mycket tillförs från fri fas som förs bort eller bryts ner eftersom den fria fasen hela tiden bidrar med ny massa till vattenfasen. Efter ett visst antal år kan den fria fasen antas ta slut och tillförseln därmed sluta.

8 SLUTSATSER

Undersökningsmetodikerna är viktiga. På grund av klorerade lösningsmedels egenskaper är provtagningen i grundvattnet lämpligast. Grundvattenprovtagning sker bäst med dränkbar pump eller sprutprovtagare som ger ostörda prov. Jordprovtagning sker bäst med kolvprovtagning. Porlufts- och inneluftsprovtagning är också användbart.

Mediefördelningen varierar mellan olika undersökta områden med olika förutsättningar. Det teoretiska värdet och de beräknade värdena på Henrys lags konstant och k_d – värdet skiljer på upp till tre potenser, jämförelsen mellan värdena är inte alltid regelrätt eftersom fördelningskonstanterna gäller precis i gränsskiktet mellan medierna.

Mer nedbrytningsprodukter finns vanligtvis nedströms i grundvattnet. Kvoten mellan ett ämne och dess nedbrytningsprodukt förändras med avståndet eftersom mer nedbrytningsprodukter i allmänhet finns längre från källan. Resultaten visar att nedbrytning sker på alla områden eftersom nedbrytningsprodukter hittats, men hur långt nedbrytningen går och hur effektiv den är varierar. Effekterna som syns på nedbrytningen med avseende på tid, avstånd och effektivitet i nedbrytningen är sammanlänkade.

Modellering är ett flexibelt och användbart analysredskap. Resultaten från modelleringen i detta arbete är grova men användbara som jämförelse. Riskbedömning är en viktig del av analysen och den kan utföras på olika nivåer. Riskbedömningen bygger på exponeringsvägarnas och förorenings egenskaper. Om riskbedömningen resulterar i att sanering bör ske ska den inriktas på att försöka sanera den fria fasen.

Om förorening detekteras bör en riskbedömning göras. Genom att beräkna trolig mängd förorening och bestämma möjliga transportvägar och troliga hastigheter kan transportvägarna undersökas. Därefter kan modelleras hur fort det når eventuella riskobjekt och om det är farliga ämnen och halter då. Utifrån samtliga resultat och slutledningar kan då riskerna bedöms.

Undersökningen av klorerade lösningsmedel kräver extra eftertanke och försiktighet, följande punkter sammanfattar några viktiga parametrar:

- ☞ Riskobjekt: utan riskobjekt eller transportväg till riskobjektet utgör föroreningen ingen fara.
- ☞ Fri fas: DNAPL breder ut sig på annat sätt än grundvattnet, därmed viktigt att undersöka bland annat tätlager och deras lutning. Om tätlaget är lera kan denna eventuellt så småningom penetreras.
- ☞ Flyktigheten: Ämnens flyktighet innebär en svårighet vid provtagning. Det kan även göra att föroreningen lättare hittas och att den tränger in i byggnader.
- ☞ Sand: Markmaterial med höga grundvattenhastigheter transporterar även föroreningen fort och den kan spridas stora sträckor och förorena hela städer.
- ☞ Nedbrytning: Kontrollera nedbrytningsförutsättningarna i plymen. Om bra och fullständig nedbrytning förekommer försvinner föroreningen tillslut. Om nedbrytningen är ofullständig kan giftigare ämnen (till exempel VC) ansamlas.

9 REFERENSER

Tryckta källor

- Aziz, C. E., Newell, C. J., Gonzales, J. R., Haas, P., Clement, T. P., Sun, Y., 2000, *BIOCHLOR. Natural attenuation decision support system*. User's manual, version 1. United states environmental protection agency, office of research and development, report EPA/600/R-00/008, 54 s.
- Andersson, M. R., Johnson, P. L., Pankow, J. F., 1987, The dissolution of residual dense non-aqueous phase liquid from a saturated porous medium. Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water, *National Water Well Association Journal*.
- Asante-Duah, D. K., 1996, *Managing contaminated sites; problem diagnosis and development of site restoration*, John Wiley & Sons.
- Barbee, G. C., 1994, Fate of chlorinated aliphatic hydrocarbons in the vadose zone and ground water. *Ground water monitoring review*, Winter: 129-140.
- Biochlor, 2000, *Biochlor natural attenuation decision support system*. User's manual version 1,0. USEPA.
- Bouwer, E. J., 1994, Bioremediation of chlorinated solvents using alternate electron acceptors, *Handbook of bioremediation*, Lewis publishers, Boca Raton, FL, s.149-175.
- Brady, N. C., Well, R. R., 2002, *The nature and properties of soil*, 13th ed. Pearson Education, New Jersey, 960 s.
- Brown, K. W., Thomas, J. C., 1987, A mechanism by which organic liquids increase the hydraulic conductivity of compacted clay materials. *Soil Science Society America J.* 51 no. 6:1451-59.
- Brubaker, G. R., Crockett, E. L., 1986, *In situ aquifer remediation using enhanced bioreclamation*. Proceedings of HazMat, 1986, Atlantic City, New Jersey.
- Chang, H., Alvarez-Cohen, L., 1996, *Biodegradation of individual and multiple chlorinated aliphatic hydrocarbons by methane-oxidizing cultures: Applied and environmental microbiology*, 62(9): 3371-3377.
- Chang, Y. H., Scrimshaw, M. D., Emmerson, R. H. C., Lester, J. N., 1998, Geostatistical analysis of sampling uncertainty at the Tollesbury Managed Retreat site in Blackwater Estuary, Essex, UK: Kriging and cokriging approach to minimize sampling density. *The Science of the Total Environment*, 221: 43-57.
- Clark, M. M., 1996, *Transport modeling for environmental engineers and scientists*. John Wiley & Sons, New York, 559 s.

- Crépin, J., Johnson, R. L., 1993, Soil sampling for environmental assessment. In: *Soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers, s. 5-18.
- Fetter, C. W., 1999, *Contaminant hydrogeology*, 2:nd edition. Upper Saddle River, N.J. Prentice Hall, s:500.
- Fogel, M. M., Taddeo, A. R., Fogel, S., 1986, Biodegradation of chlorinated ethenes by a methane-utilizing mixed culture: *Appl. Environ. Microbiol.*, 51(4):720-724.
- Freeze, R. A., Cherry, J. A., 1979, *Groundwater*, Prentice Hall, s. 602.
- Gilbert, R. O., 1987, *Statistical methods for environmental pollution monitoring*. Van Nostrand Reinhold, New York, s: 320
- Gossett, J. M., Zinder, S. H., 1996, Microbiological aspects relevant to natural attenuation of chlorinated ethenes, In *proceedings of the symposium on natural attenuation of chlorinated organics in ground water*, Dallas, TX: EPA /540/R-96/509, EPA Washington DC.
- Holliger, C., Schraa, G., Stams, A. J. M., Zehnder, A. J. B., 1992, Enrichment and properties of an anaerobic mixed culture reductively dechlorinating 1,2,3-trichlorobenzene to 1,3-dichlorobenzene: *Appl. Environ. Microbiol.*, 58:1636-1644.
- IARC, 1995, *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. Volume 63. Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals. Geneva.
- Juang, K. W., Lee, D. Y., 1998, Simple indicator kriging for estimating the probability of incorrectly delineating hazardous areas in a contaminated site. *Environmental Science & Technology*, 32(17): 2487-2493.
- Länsstyrelsen i Stockholms län, *Rapport 2005:16*, Intellecta DocySys AB, ISBN: 91-7281-182-X.
- Michalski, A., Metlit, M. N., Whitman, I. L., 1995, A field study of enhanced recovery of DNAPL pooled below the water table. *Ground Water Monitoring and Remediation* 15, no 1:90-100.
- Nyer, E. K., 2001, *In situ treatment technology*, Lewis, London, s: 536.
- NV, 1994, *Vägledning för miljötekniska markundersökningar*, del II, rapport 4311, Naturvårdsverket, Solna.
- NV, 1995, *Branschkartläggningen*. En översiktlig kartläggning av efterbehandlingsbehovet i Sverige. Rapport 4393. Solna, Naturvårdsverket, Solna.

- NV, 1996a, *Generella riktvärden för förorenad mark*, rapport 4638, Naturvårdsverket, Solna.
- NV, 1996b, *Development of generic guideline values*, rapport 4639, Naturvårdsverket, Solna.
- NV, 1997, *Modeller för miljötekniska tillämpningar*, rapport 4836, Naturvårdsverket, Solna.
- Newell, C., Ross, R. R., 1991, *Estimating potential for occurrence of DNAPL at superfund sites, quick reference guide sheet*. U.S. Environmental Protection Agency, publication number 9355.4-07FS. Washington, D.C.
- Rivett, M. O., Lerner, D. N., Lloyd, J. W., 1990, Temporal variations of chlorinated solvents in abstraction wells. *Ground Water Monitoring Review* 10, no 4: 127-33.
- Schumacher, J. G., Struckhoff, G. C., Burken, J. G., 2004, *Assessment of subsurface chlorinated solvent contamination using tree cores at the front street site and former dry cleaning facility at the riverfront superfund site*, New Haven, Missouri, 1999-2003. US-GS and US EPA. Scientific investigation report 2004-5049.
- Schwille, F., 1988, *Dense chlorinated solvents in porous and fractured media*.
- SLV, 2005a, *Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten*, LVSFS 2005:10.
- USEPA, 1994, *Guidance for data quality objectives process*. EPA QA/G-4. EPA/600/R-96/055, Office of Research and Development, Washington, D.C.
- USEPA, 1999, *Microbial processes affecting monitored natural attenuation of contaminants in the subsurface*. EPA/540/S-99/001. Office of Solid Waste and Emergency Response och Office of Research and Development.
- USEPA, 2004, Scientific investigation report 2004-5049, *Assessment of subsurface chlorinated solvent contamination using tree cores at the Front Street site and a former dry cleaning facility at the River Front Superfund site*, New Haven, Missouri, 1999-2003.
- Vogel, T. M., Criddle, C. S., Mc-Carty, P. L., 1987, Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environmental science technology* 21, no. 8: 722-36.
- Vogel, T. M., 1994, *Natural Bioremediation of chlorinated solvents*, Handbook of Bioremediation.
- Wiedemeier, 1998, *Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water*. Office of Research and Development Washington DC. 20460 EPA/600/R-98/128.

Internetkällor:

- Aronson, D., Citra, M., 1999, Aerobic biodegradation of organic chemicals in environmental media: A summary of field and laboratory studies. Environmental Science Center, Syracuse Research Corporation.
<http://esc.syrres.com/demos/AERBIO.pdf>
- ATSDR, 2005, Agency for toxic substances and disease registry, US department of health and human service.
<http://www.atsdr.cdc.gov/> (2005-11-30)
- BAT, 2006, BAT ground monitoring system.
http://www.bat-gms.com/pdf/2995_BAT_GMS0033.pdf (2006-03-03)
- Larsson, M., 2006, Umeå Universitet.
http://www.chem.umu.se/mcn/Forskning/Doktorander%20Projektbeskrivning%20till%20MCN_files/Martin%20L/Hydrogeologiska%20transportprocesser.pdf (2006-01-11)
- Chemfinder, 2005,
www.chemfinder.com (2005-12-15)
- CPEO, 2005, Center for public environmental oversight.
www.cpeo.org/techtree/ttdescript/comevoc.htm (2005-11-25)
- Department of the Navy, 1998, Technical guidelines for evaluating monitored natural attenuation of petroleum hydrocarbons and chlorinated solvents in ground water at naval and marine corps facilities. USGS och Parson Engineering Sciens Inc.
http://enviro.nfesc.navy.mil/erb/erb_a/support/wrk_grp/artt/mna1198.pdf (2006-02-28)
- DSDB, 2005, Diffusion sampler database-Technical and regulatory guidance for using polyethylene diffusion bag samplers to monitor volatile organic compounds in groundwater, Interstate Technology & Regulatory Council, Diffusion Sampler Team, 2004.
<http://www.diffusionsampler.org/Documents/DSP-3.pdf> (2005-11-08).
- Bedient, P., 2005, RICE University, Huston.
<http://doctorflood.rice.edu/envi518/Handouts/Lisbon/22> (2005-12-06)
- US-EPA, 2006a, US-Environmental protection agency.
<http://www.epa.gov/athens/research/regsupport/properties.html> (2006-01-15)
- US-EPA, 2006b, US-Environmental protection agency.
<http://www.epa.gov/OUST/cat/remedial.htm#alttechs> (2006-01-15)
- GORE, 2006,
www.gore.com (2006-02-04)
- FMH, 2005, Forum miljö och hälsa.

www.fmh.se (2005-10-26)

USGS, 2006, US-Geological Survey. Toxic substances hydrology program.
<http://toxics.usgs.gov/definitions/methanogenesis.html> (2006-01-21)

GoldSim, 2005, GoldSim User's guide, GoldSim Technology Group.

ORNL, 2005, The risk assessment information system, Oak Ridge National Laboratory.
http://risk.lsd.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOX_select?select=csf (2005-11-07)

Analytica, 2005, Analytica Chemical analysis.
www.sgab.com (2001-10-29)

SLV, 2005b, Svenska Livsmedelsverket.
www.slv.se/upload/dokument/Foretag/Vagledning/Rev.%20Vagledning%20drvf%202004-05-01.pdf (2005-11-18)

VZJ, 2005, Vadose Zone Journal.
<http://vzj.scijournals.org/cgi/content/full/2/4/692> (2005-15-16)

Rapporter från Golder

Namn	Rapport	Proj. Nr
Tvätt 3	Miljöteknisk undersökning och riskbedömning av föroreningar i mark och grundvatten inom fastigheterna.	0370028
Tvätt 2	Fördjupad hälsoriskbedömning av föroreningar i mark och grundvatten inom fastigheten	0370557
Tvätt 1	Miljöundersökning vid tvättanläggning	96-508
	Kompletterande miljöprovtagning	97-750
	Beräkning av innehåll av PCE i jordmassor	97-780
	Kompletterande borring	97-807
	Miljöriskbedömning och förslag till åtgärder	97-810
	Beräkning av innehåll av PCE i markluft	97-822
	Kontrollprogram för uppföljning av grundvattenkvalitet	97-859
	Förslag till kontrollprogram enligt miljöbalken	99-470
	Nytt kontrollprogram	99-538
	Kontrollprogram för uppföljning av vattenkvalitet	0070184
	Kontrollprogram	0370231
Industri B	Översiktlig miljöteknisk undersökning av föroreningsituationen i och kring slambassängen	0370250
	Kompletterande grundvattenprovtagning	0370412
	Luftmätning i villa	0370579
	Markföroreningar, Miljö- och hälsorisker med klorerade alifatiska kolväten och förslag på inriktning på fortsatta utredningar, mm	0470488
	Anmälan enligt 28§ förordningen om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd (1998:899).Tömning av slambassängen på fastigheten	0570080
Industri C	Markundersökning etapp 1, Översiktlig miljöteknisk undersökning av mark, grundvatten och porluft inom och invid fastigheten	0070530
	Provtagning	0170507
	Åtgärdsutredning och riskvärdering avseende föroreningar i mark, grundvatten och porluft inom och invid fastigheten	0270251
Industri Q	Miljöteknisk undersökning samt miljö- och hälsoriskbedömning	0370515
Industri D	Översiktlig miljöteknisk undersökning av mark och grundvatten inom delar av fastigheten	0070553
	Kompletterande miljöteknisk undersökning av grundvatten inom och invid fastigheten	0170173
	Kompletterande provtagning av yt- och grundvatten inom och nedströms fastigheten	0170367
	Strategisk miljörådgivning vid avetablering av verksamhet samt vid fastighetsförsäljning	0370146
Industri E	Översiktlig miljöteknisk markundersökning	0370444
	Luftmätning i bostadshus	0470149
	Kompletterande undersökning och fördjupad miljö- och hälsoriskbedömning	0470186
Industri A	Phase 2 environmental site assessment	0270211
	Kompl. miljöteknisk undersökning och översiktlig sammanfattning av föroreningsituationen, bedömning samt förberedande åtgärdsarbeten.	0270342
	Kompletterande undersökning samt fördjupad miljö och hälsoriskbedömning av mark och grundvatten	0370468
Industri F	Miljöundersökning, fas1 och fas2	0170412
	Kompletterande mark och grundvatten undersökning	0170475

	Platsspecifika riktvärden och fördjupad miljö- och hälsoriskbedömning av markföroreningar inom fastighet. Mätning av inomhusluft. Kontrollprogram. mm.	0170642
Industri G	Miljöteknisk undersökning av inomhusluftskvalitet på fastigheten	0470137
Industri H	Bl. a. Kompletterande miljöteknisk undersökning av byggnader	0270301
	Miljöteknisk undersökning av klorerade alifater i grundvatten, porluft och ytvatten	0270483
Industri I	Miljöteknisk markundersökning inom fastigheten	0470579
Industri J(a)	Mark och grundvatten undersökningar	0370561
Industri J(a,b)	Soil and groundwater investigation	0470016
Industri J(b)	Kompletterande mark och grundvattenundersökning	0470108
Industri K	Miljöutvärdering fas 1 och 2	0470607
	Kompletterande miljöundersökningar, kontroll av klorerade alifater i djupt grundvatten och i inneluft	0570102
Industri L	Detailed Divestiture Environmental Site Assessment	0370348
	Jord och grundvattenundersökning	0370562
	Kompletterande jord och grundvatten undersökning	0470026
Industri M	Hydrogeologisk studie och vattenprovtagning	98-321
	Översiktlig miljöteknisk undersökning	0470551
Industri N	Översiktlig miljöteknisk undersökning i anslutning till f.d. tritvätt och betongtråg för hydraulpressar	0070314
	Miljöteknisk undersökning och riskbedömning av föroreningar i mark och grundvatten	0170214
Industri O	(Kompletterande) granskning av gällande potentiella miljörisker inom fastigheten	0170618
	Fördjupad miljö och hälsoriskbedömning avseende klorerade kolväten	0370235
Industri P	Miljöteknisk undersökning	99-0237
	Kompletterande miljöteknisk undersökning och fördjupad miljö och hälsoriskbedömning av grunvatten föroreningen inom och i anslutning till fastigheten	0170046
	Kontrollprogram	0370118

Bilaga A:

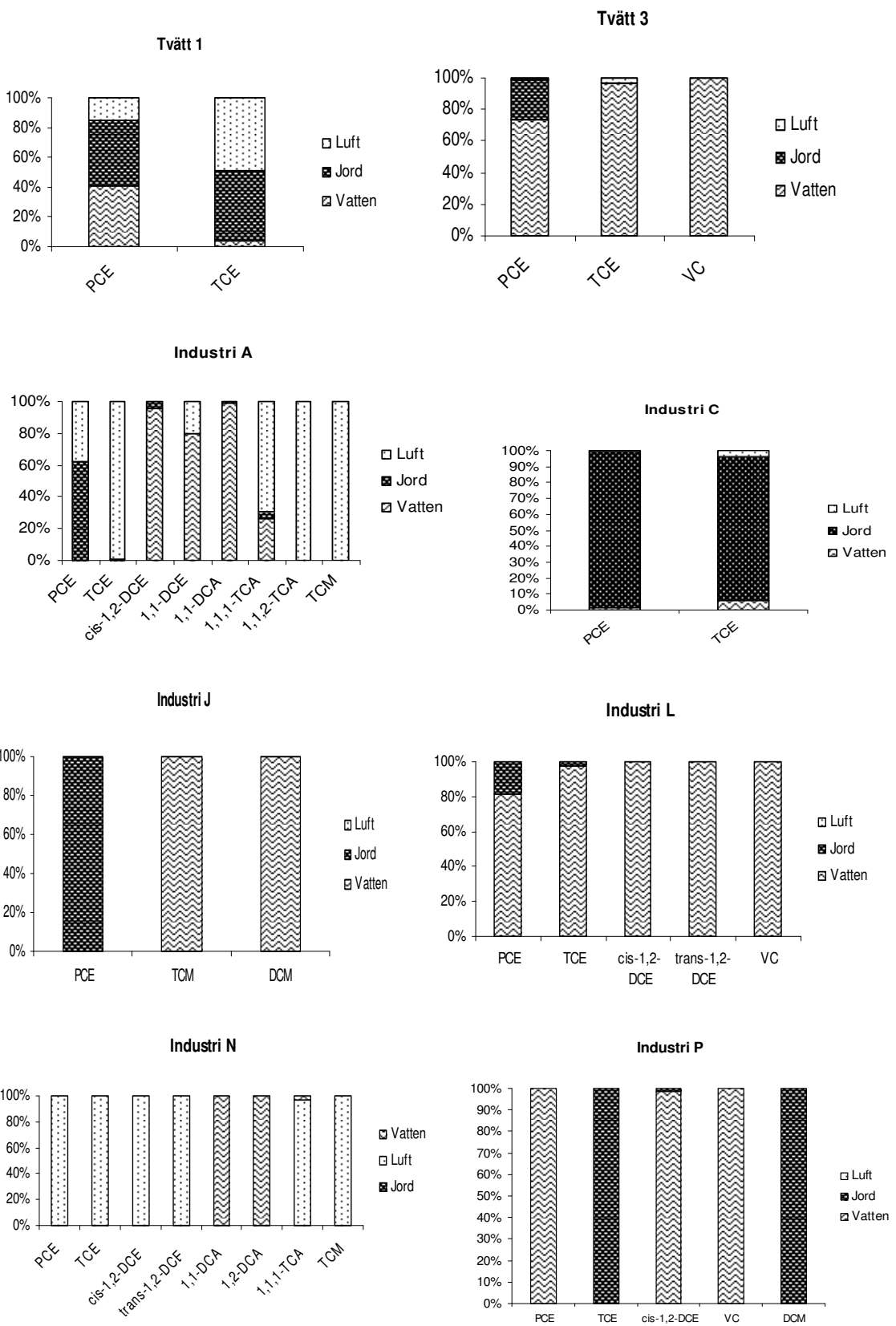
Exempel på modeller och program som lämpar sig för simulering av grundvattentransport, föroreningstransport och nedbrytning:

- **GoldSim**: objektorienterat datorprogram för att utföra dynamisk sannolikhets simulering. Modellerar dynamisk masstransport i komplexa naturliga system.
- **Biochlor**: simulerar spridning och nedbrytning av klorerade lösningsmedel. Kan simulera 1D eller 3D dispersion, adsorption och biotisk nedbrytning via reduktion.
- **Modflow**: numerisk tredimensionell modell för mättat grundvattenflöde. Visual modflow är GIS kompatibelt och simulerar grundvattenflöde och transport. Kan kompletteras med till exempel Modpath för partikelspårning eller MT3D för ämnestransport.
- **Geoan**: En modell som är baserad på en numerisk metod med finita differenser. Geoan skapar flödeslinjer genom att låta simulerade partiklar följa grundvattenflödet. (partikelspårning)
- **T2VOC**: tredimensionell modell, kan modellera flerfasflöde. Kan simulera NAPL i mättad och omättad zon samt adsorption, diffusion, nedbrytning, överföring mellan faserna.
- **TMVOC**: en tredimensionell modell som kan modellera flerfasflöde, kan simulera NAPL i mättad och omättad zon. Adsorption, diffusion, nedbrytning, överföring mellan faserna kan inkluderas. Kan hantera flera olika NAPL
- **MIKE SHE**: Modelleringsystem för simulering av hydrologiska processer ovan och i mark.
- **Bioplume**: En tvådimensionell simuleringsmodell av transport men naturlig utspädning.
- **TWODAN**: numerisk modellering av tvådimensionellt grundvattenflöde.
- **3DFATMIC**: 3D flödes- och transportmodell.
- **3DFEMFAT**: 3D finit elementmetods modell för flöde och transport genom mättad och omättad media. Även densitetsberoende flöde.
- **AQUA3D**: löser kortvariga grundvattenflöden och transporter.
- **BIOF&T**: Modellerar bionedbrytning, flöde och transport i mättad och omättad zon i 2D eller 3D i heterogen, porös media eller sprickigt berg.
- **Bioslurp**: Ariell finit element modell för att simulera trefasflöde och transport i grundvattnet
- **ChemFlux**: Modelleringspaket för modellering av masstransport, föroreningskoncentration och plymutbredning.
- **FEFLOW**: 2D/3D finit element modell för densitetsberoende grundvattenflöde, värmetransport och föroreningstransport.
- **GMS** (Groundwater Modeling System): grundvattenmodeller i 2 och 3 dimensioner inklusive Modflow, Modpath mfl.
- **Groundwater Vistas**: Grundvatten modelldesign och analys för modflow, modpath mfl.
- **Hydrogeochem**: Hydrologisk transport och geokemiska reaktioner i mättad och omättad zon.
- **MARS 2-D/3-D**: multifasgrundvatten areall simulator för modellering av vatten och LNAPL.
- **MODFLOW SURFACT**: grundvatten flöde samt transportmodell.
- **MODFLOWT**: Utökad variant av modflow som kan simulera advektiv-dispersiv, multiämnestransport.
- **MODTECH**: 3D grundvattenflödes och masstransportmodell. GIS kompatibel.

-
- **MOFAT**: Finit elementprogram som simulerar multifasflöde och transport.
 - **MOVER**: Ariell trefas finitelement modell som simulerar flöden.
 - **MS.VMS**: Mångsidigt grundvattenmodellsystem som baseras på MODFLOW SURFACT.
 - **MT3D99**: Tredimensionell numerisk modell för simulering av väsketransport (advection, dispersion, 1:a ordningens nedbrytning, sorption) i komplexa hydrologiska områden.
 - **PMWIN** (Processing modflow pro): grafisk mellanhand Modflow mfl.
 - **SLAEM/MLAEM**: Analytiska Element Modeller- modellerar regionalt grundvattenflöde.
 - **SVFlux 2D/3D**: finit element modell för läckage. Flöden i mättad och omättad zon.
 - **VAM2D**: (Variably Saturated Analysis Model) finit element grundvattensmodell som simulerar grundvattensflöde och transport i porösa medier.
 - **Visual MODFLOW**: Standard 3D grundvattenflödes och föroreningstransport modell som använder Modflow2000, Modpath, mfl.
 - **GIS**: med olika extensions som Geomodel kan användas för visualisering, tolkning och presentation av till exempel geologiska modeller från undersökningar och modelleringar.
 - **Naturvårdsvekets modeller**: Analytiska modeller för spridning, utspädning, med mera.

Bilaga B

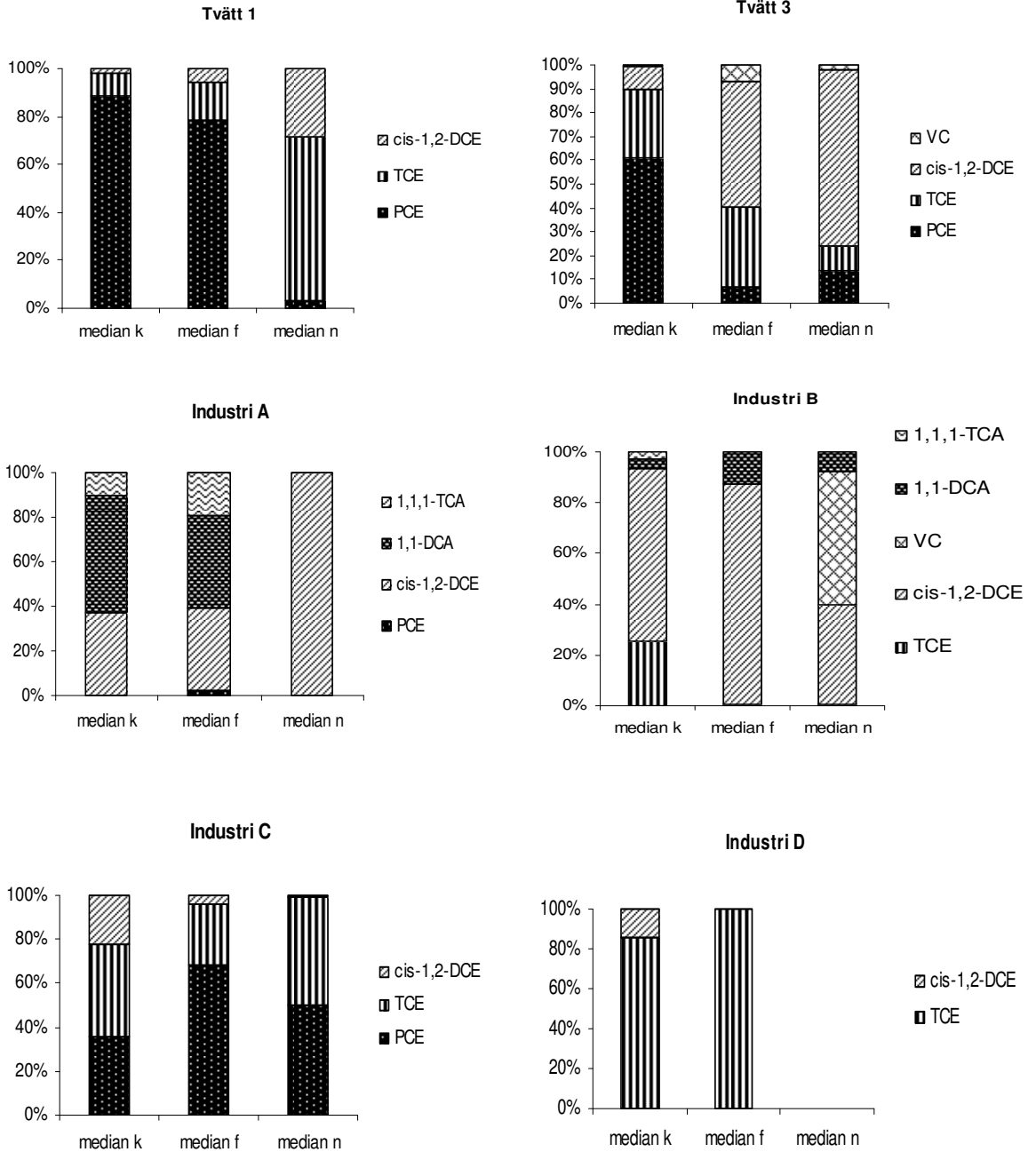
Massfördelning av ämnen i olika medier vid olika områden.

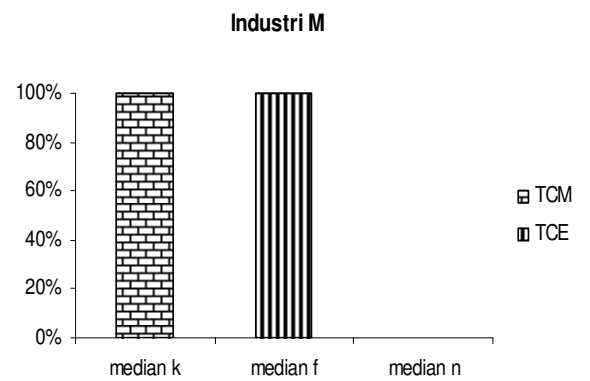
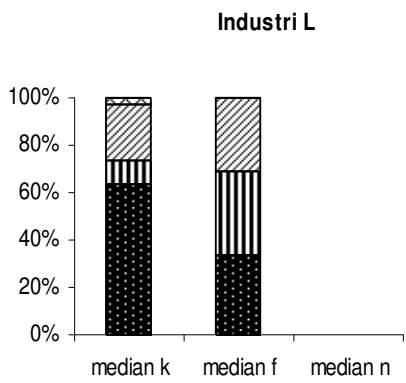
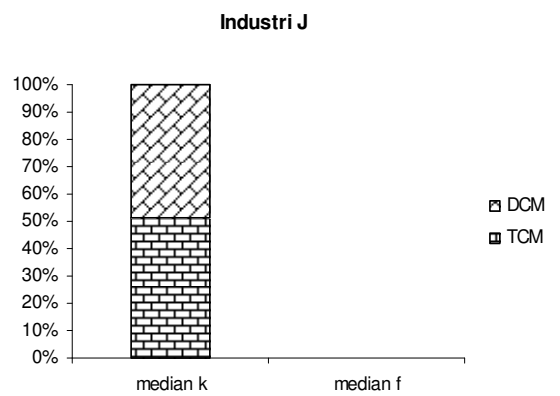
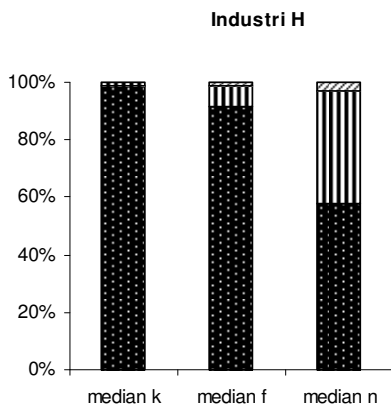
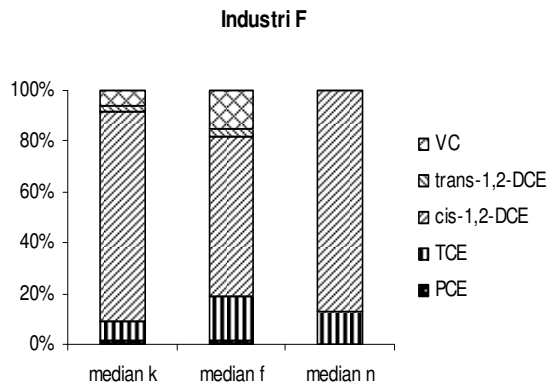
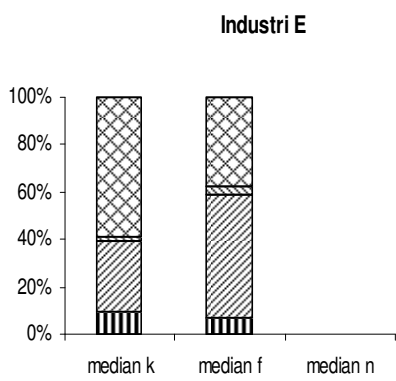


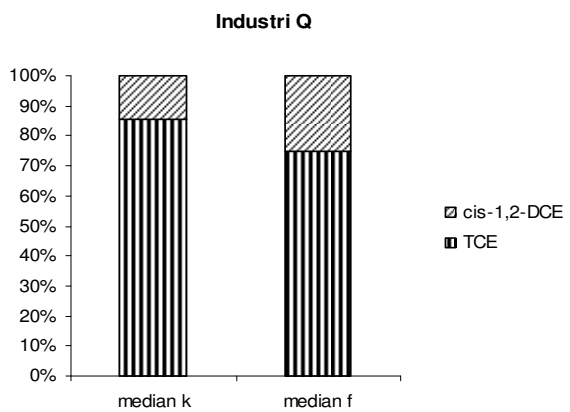
Bilaga C

Massfördelning av ämnen i grundvattnet: Medianvärden vid olika områden för olika avstånd från källan.

k = 0-10 meter, f = 10-40 meter, n > 40 meter.







Bilaga D

Fördelning av nedbrytningsprodukter vid Tvätt 1.

