

Naturlig nedbrytning av klorerade lösningsmedel i grundvatten

Natural attenuation of chlorinated solvents
in groundwater

Kaisa Nugin

Referat

Naturlig nedbrytning av klorerade lösningsmedel

Kaisa Nugin

Klorerade lösningsmedel är vanligt förekommande föroreningar i mark och vatten. Under anaeroba förhållanden kan mikrober omvandla klorerade kolväten till eten vilket leder till rening av det förorenade området. För att kunna använda denna naturliga nedbrytning som saneringsmetod krävs bevis för att nedbrytning fortskrider i tillräcklig utsträckning för att rena området och därefter krävs kontinuerlig provtagning till dess målen för saneringen har uppnåtts. En fallstudie utfördes utifrån data från en kemtvättsfastighet förorenad av i första hand perkloreten. Syftet var att kartlägga förorenings-situationen med avseende på spridning och nedbrytning av de klorerade föreningarna för att undersöka om naturlig nedbrytning var en möjlig framtida saneringsmetod. Nedbrytning av perkloreten sker stegvis genom att klor avspjälkas, under bildande av produkterna trikloreten, dikloreten, vinylklorid och etengas. Nedbrytning av förorening har konstaterats ske på fastigheten fram till vinylklorid men huruvida nedbrytning avstannat där eller fullföljts till etengas är ej klarlagt. Datormodellen Biochlor användes för att simulera spridning och nedbrytning av utsläppet. Fältplatsen har en komplex hydrogeologi och befintliga fältdata var inte tillräckliga för att särskilja nedbrytningens effekt från faktorer såsom spridning av förorening mellan olika jordlager. Eftersom nedbrytningen inte kunde kvantifieras kan naturlig nedbrytning inte rekommenderas som säker saneringsmetod på denna fältplats utan kompletterande analyser.

Nyckelord: Klorerade lösningsmedel, Perkloreten, Naturlig nedbrytning.

Abstract

Natural attenuation of chlorinated solvents

Kaisa Nugin

Chlorinated solvents are common contaminants in soil and water. Under anaerobic conditions microbes are capable of transforming chlorinated solvents into ethylene which would result in a remediation of the contaminated area. In order to use natural attenuation as a remediation method evidence of continuous degradation is required. Furthermore, the degradation must occur at a sufficient rate and continuous monitoring of the site is needed until the demanded levels are achieved. A field study was performed on the basis of data from a dry-cleaning facility contaminated mainly by perchloroethylene. The purpose of the study was to define the existing situation regarding distribution and transformation of contaminant in order to evaluate the possibilities of using natural attenuation as a method of remediation. Degradation of perchloroethylene proceeds through successive removal of chlorine, with the formation of trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride and ethylene. There exists evidence of degradation as far as vinyl chloride on the site but whether transformation continues to ethylene is not established. The computer model Biochlor was used to simulate distribution and degradation of the contaminants. The site possesses a complex hydrogeology and the existing data are not sufficient to distinguish the effect of degradation from other factors such as spreading of contaminant between different layers of soil. Since degradation failed to be quantified, natural attenuation can not be recommended as a safe remediation method at the considered site without further investigations.

Keywords: Chlorinated solvents, Perchloroethylene, Natural attenuation

Handledare: Johan Ericsson, Carl Bro miljömanagement, Linköping.
Ämnesgranskare: Roger Herbert, Institutionen för geovetenskaper, Luft- och vattenlära,
Uppsala universitet.

Tackord

Ett stort tack till Roger Herbert vid Uppsala universitet för en engagerad och utmärkt vägledning under arbetets gång. Jag vill även tacka Johan Ericsson, Carl Bro för stöd och hjälp under mina vistelser i Linköping.

TACK!

1 BAKGRUND	1
1.1 EXAMENSARBETETS MÅLSÄTTNING	1
1.2 RAPPORTENS UPPBYGGNAD	1
2 TEORI	2
2.1 KLOREDADE LÖSNINGSMEDEL.....	2
2.1.1 Kemiska egenskaper hos klorerade lösningsmedel.....	2
2.1.2 Svenska riktvärden	3
2.2 SPRIDNINGSMEKANISMER.....	3
2.2.1 NAPLs –Non Aqueous Phase Liquids.....	3
2.2.2 Volatilisering	4
2.2.3 Sorption	5
2.2.4 Dispersion.....	6
2.2.5 Utspädning / infiltration.....	7
2.2.6 Spridningsmekanismernas effekt på föroreningsituationen	7
2.3 ABIOTISK NEDBRYTNING AV KLOREDADE LÖSNINGSMEDEL.....	7
2.3.1 Reaktionsvägar	7
2.3.2 Abiotisk nedbrytning – dess effekt på föroreningsituationen.....	8
2.4 MIKROBIELL NEDBRYTNING AV KLOREDADE LÖSNINGSMEDEL.....	8
2.4.1 Oxidationer -elektrongivande reaktioner	8
2.4.2 Kometabolism.....	9
2.4.3 Reduktioner - elektronmottagande reaktioner	9
2.4.4 Påvisande av nedbrytning.....	10
2.5 UTVÄRDERING AV FÖRUTSÄTTNINGAR FÖR SANERING GENOM NATURLIG NEDBRYTNING	10
2.5.1 Syreförhållanden.....	10
2.5.2 Omgivande redoxförhållanden och närvaro av konkurrerande elektronacceptorer	11
2.5.3 Tillgång på kol.....	11
2.5.4 Tillgång på väte som elektronkälla.....	12
2.5.5 pH och temperatur	12
2.5.6 Koldioxid, alkalinitet och förekomst av nedbrytningsprodukter	13
2.5.7 Nedbrytning av en föroreningsplym	15
2.5.8 Påskyndande av nedbrytningsförloppet	16
2.5.9 Förändring av förutsättningarna för nedbrytning med tiden	16
3 METODER	17
3.1 SANERINGSMETOD –NATURLIG NEDBRYTNING.....	17
3.1.1 Fördelar	17
3.1.2 Nackdelar.....	17
3.2 METODENS UPPBYGGNAD	17
3.2.1 Utvärderande fas.....	17
3.2.2 Övervakande fas	18
3.3 MODELLEN BIOCHLOR.....	19
3.3.1 Modellens uppbyggnad.....	19
3.3.2 Modellens inbyggda begränsningar och osäkerheter	19
3.3.3 Data	20
3.3.3.1 Hydrogeologiska data	20
3.3.3.2 Nedbrytningskonstanter	20
3.3.3.3 Simuleringens utbredning.....	21
3.3.3.4 Föroreningskällan	21
3.3.3.5 Simuleringar	21
4 FALLSTUDIE STARTVÄTTEN	22
4.1 FASTIGHETEN	22
4.2 UPPKOMST AV FÖRORENING	22
4.3 FÄLTUNDERSÖKNINGAR.....	22
4.3.1 Geotekniska undersökningar	23
4.3.2 Reaktiv barriär	23
4.3.3 Kontrollprogram	24

4.3.4 Befintlig fältutrustning	24
4.4 GEOLOGISKA FÖRHÅLLANDEN	26
4.5 HYDROGEOLOGISKA FÖRHÅLLANDEN	27
4.5.1 Grundvattenytans nivå	27
4.5.2 Grundvattnets hastighet	29
4.6 TILLGÄNGLIGA DATA FÖR ANALYS AV NATURLIG NEDBRYTNING	30
4.7 FÖRORENINGENS UTBREDNING	31
4.7.1 Föroreningskällan	31
4.7.2 Horisontell och vertikal spridning	31
4.7.3 Olja	34
4.8 EFFEKTEN AV OLJANS NÄRVARO	34
4.9 MARK	35
4.10 RÅDANDE FÖRHÅLLANDEN PÅ FASTIGHETEN	36
4.10.1 Omgivande redoxförhållanden och närvaro av konkurrerande elektronacceptorer	38
4.10.2 Kolkälla	38
4.10.3 Existerande mikrobkultur och nedbrytningsprodukter	38
4.11 ANALYS AV FÖRUTSÄTTNINGARNA FÖR NATURLIG NEDBRYTNING	38
4.12 FÖRÄNDRING AV FÖRORENINGSSITUATIONEN MED TIDEN	39
5 BIOCHLOR	39
5.1 DATA	39
5.1.1 Hydrogeologiska data	39
5.1.2 Nedbrytningskonstanter	40
5.1.3 Föroreningskällan	40
5.2 RESULTAT OCH KÄNSLIGHETSANALYS	40
6 SLUTDISKUSSION	44
7 REFERENSLISTA	45
7.1 INTERNETREFERENSER	45
7.2 LITTERATUREFERENSER	45

1 BAKGRUND

Klorerade lösningsmedel har länge använts som avfettningsmedel och reningsmedel för metaller inom industrin och som tvättvätska inom kemtvätsindustrin. Det breda användningsområdet för dessa kemikalier och hanteringen av dem har resulterat i stora utsläpp till mark och vatten och de utgör idag en av de vanligaste organiska föroreningarna på industritomter spridda över världen. Med tanke på den omfattande spridningen av denna typ av förorening är det värdefullt att studera hur dessa kemikalier sprids genom mark, luft och vatten samt hur de bryts ned. Djupgående kunskaper om nedbrytningsprocesserna och under vilka omständigheter de sker utgör grunden för insikt i hur en specifik föroreningsituation förändras med tiden. Förändringar av föroreningshalter på en specifik plats kan bero på abiotiska processer (avsnitt 2.2) vars effekter måste bedömas för att fastställa om och i vilken utsträckning naturlig nedbrytning sker. Genom att utarbeta säkra och utförliga utredningar möjliggörs användandet av naturlig nedbrytning som saneringsmetod av existerande utsläpp.

1.1 EXAMENSARBETETS MÅLSÄTTNING

Målsättningen med examensarbetet är att sammanställa de processer som ligger bakom nedbrytningen av ett utsläpp bestående av klorerade lösningsmedel under naturliga förhållanden. Många faktorer påverkar förutsättningarna för nedbrytning och styr om nedbrytning kommer att ske och i vilken omfattning. Data från en fältplats förorenad av klorerade lösningsmedel ska utvärderas med hjälp av en modell, Biochlor, som tar hänsyn både till spridnings- och nedbrytningsmekanismer vid simulering av föroreningsituationens förändring med tiden. Fallstudien görs med syftet att undersöka möjligheterna att i framtiden rena fastigheten med naturlig nedbrytning som saneringsmetod.

1.2 RAPPORTENS UPPBYGGNAD

Rapporten är strukturellt indelad i tre huvudpartier. Först behandlas den bakomliggande teorin för spridning och nedbrytning av klorerade lösningsmedel i en teoridel. Därefter följer metoddelen som redogör för naturlig nedbrytning som saneringsmetod och Biochlor som modell. Avslutningsvis tillämpas kunskaperna i en fallstudie av en kemtvätt baserat på tillgängliga data från fastigheten.

2 TEORI

2.1 KLORERADE LÖSNINGSMEDEL

Klorerade lösningsmedel är kolväten där ett antal väteatomer ersatts av kloratomer. De klorerade lösningsmedel som kommer att behandlas i denna uppsats är klorerade etenföreningar som tillhör gruppen omättade alifatiska kolväten (fig.2). Av dessa föreningar är det framförallt de högst klorerade föreningarna perkloreten (PCE) och trikloreten (TCE) som har använts inom olika industrier och släppts ut till den omgivande miljön. Vid mikrobiologisk nedbrytning frigörs klor och perkloreten (PCE) omvandlas stegvis till trikloreten (TCE), dikloreten (DCE) och som sista klorerade förening vinylklorid (VC). Vid naturlig nedbrytning kan slutligen vinylklorid brytas ned till etengas som ej innehåller klor, vilket innebär en fullständig destruktion av de klorerade föreningarna.

2.1.1 Kemiska egenskaper hos klorerade lösningsmedel

Klorerade lösningsmedel är toxiska och kan skada lever, njurar och nervsystem och även framkalla cancer (Internetreferens 1,2004). Klorerade lösningsmedel kan existera som *fri fas*, *vattenfas*, *residualfas* i marken eller i *gasfas* vilket påverkar spridningen. Vid nedbrytning ändras föroreningens sammansättning och därmed även dess kemiska egenskaper vilka påverkar fördelningen mellan de olika faserna. Förändring av föroreningens sammansättning förändrar även dess nedbrytningshastigheter och spridningsmekanismer. Några av föreningarnas kemiska egenskaper presenteras i tabell 1.

Tabell 1 Kemiska egenskaper hos klorerade lösningsmedel
¹ (Internetreferens 1, 2004), ² (Internetreferens 2, 2004), ³ (Sander,1996)

Förening med dess vanligt förekommande namn och förkortningar.	Perkloreten, Perkloretylen, Tetrakloreten PCE	Trikloreten, Trikloretylen TCE	1,2 <i>cis</i> -dikloreten, <i>cis</i> -DCE <i>c</i> -DCE	1,2 <i>trans</i> -dikloreten, <i>trans</i> -DCE <i>t</i> -DCE	1,1-dikloreten	Vinylklorid Kloreten VC
CAS nummer	127-18-4	79-01-6	156-59-2	156-60-5	75-35-4	75-01-4
Densitet [kg/l] vid 20 ° C ⁽¹⁾	1,62	1,465	1,26	1,28	1.213	0,91
Vattenlöslighet [mg/l] vid 25 ° C ⁽²⁾	150	1100	3500	6300	2250	2763
Henry´s konstant [M/atm] ⁽³⁾	0,057	0,11	0,24	0,11	0,039	0,038

2.1.2 Svenska riktvärden

De riktvärden som presenteras i tabell 2 är hämtade från Naturvårdsverkets rapport för tillståndsbedömningar av vatten och mark. Tillståndsbedömningar gällande klorerade lösningsmedel i grundvatten finns ej utan de värden som presenteras gäller ytvatten.

Tabell 2 Bedömningsgrunder förorenat ytvatten, klorerade lösningsmedel (Internetreferens 3, 2004)

Tillstånd	Mindre allvarligt	Måttligt allvarligt	Allvarligt	Mycket allvarligt
PCE [$\mu\text{g/l}$]	< 110	110-330	330-1100	> 1100
TCE [$\mu\text{g/l}$]	< 20	20-60	60-200	> 200

Gränsvärden för dricksvatten i Sverige är för en sammanlagd halt av tetrakloreten och trikloreten på 10 $\mu\text{g/l}$ och för vinylklorid* 0,5 $\mu\text{g/l}$ (Internetreferens 4,2004).

2.2 SPRIDNINGSMEKANISMER

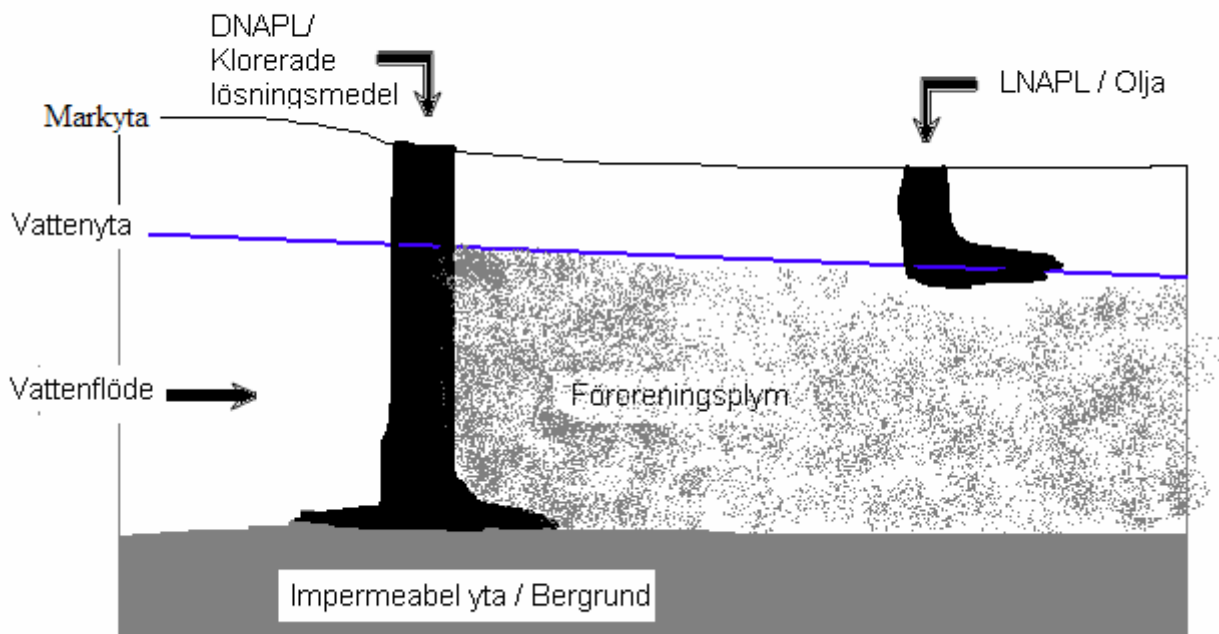
En förorening sprider sig från utsläppskällan både vertikalt och horisontellt. Hur långt eller djupt den vandrar beror bland annat på utsläppets omfattning, geologin i området och grundvattenflödets riktning och hastighet.

2.2.1 NAPLs –Non Aqueous Phase Liquids

NAPLs är ett samlingsnamn för kolväten med så låg vattenlöslighet att de, om de är närvarande i en tillräckligt stor mängd, kvarstår i vattnet som en separat *fri fas*. Klorerade lösningsmedel, undantaget vinylklorid, tillhör gruppen **DNAPLs (Dense Non Aqueous Phase liquids)** vilket innebär att de har en högre densitet än vatten (tabell 1). Gravitationen får vätskan att vandra nedåt genom marken. Denna transport motverkas av kapillärkrafter som får en viss mängd att hållas kvar i markens porer vilket betecknas *residualfas*. Hur stor mängd som hålls kvar i marken påverkas av jordmaterialets kornstorlek och även av dess vatteninnehåll. Kapillärkraften ökar med minskad kornstorlek så ett lerlager har högre kapacitet att kvarhålla förorening än vad ett silt- respektive sandlager har. Vid stort vatteninnehåll i marken minskar det tillgängliga porutrymmet för DNAPLs och en mindre mängd kvarhålls än i en torr jord. DNAPLs närvarande i fri fas kommer fortsätta att vandra nedåt genom mark och vatten tills den möter en ogenomtränglig yta. Spridning sker därefter horisontellt utefter denna yta beroende på dess lutning som kan skilja sig från den övre topografin vid markytan. Sprickor i berggrunden eller jordlager med hög genomsläpplighet kan medföra en extensiv och snabb spridning av DNAPLs som är svår att förutse. Under grundvattenytan kommer DNAPLs att lösa sig i vattnet och transporteras som *vattenfas* med grundvattnet. Trots att vattenlösligheten är låg hos klorerade lösningsmedel överskrider den avsevärt de riktvärden som finns för dricksvatten (avsnitt 2.1.2).

* Parametern skall undersökas genom teoretisk beräkning utgående från data om halt i och migration från polymer i kontakt med dricksvattnet.

Detta innebär att en liten mängd förorening kan kontaminera stora volymer vatten. **LNAPLs (Light Non Aqueous Phase Liquids)** är lättare än vatten och lägger sig som ett flytande lager ovanpå grundvattenytan och sprider sig horisontellt längs denna yta. Detta spridningsförfarande gäller exempelvis för oljeutsläpp. När föroreningen löser upp sig i grundvattnet kommer den vattenburna föroreningen att sprida sig som en plym från utsläppskällan i den riktning som grundvattnet flödar. Denna transport av förorening med grundvattnet kallas *advektion*. Spridning av NAPLs åskådliggörs i figur 1.



Figur 1 Spridning av NAPLs med grundvattnet

Föroreningsplymens storlek, form och koncentrationer förändras, oberoende av mikrobiell nedbrytning, av abiotiska faktorer som exempelvis utspädning och adsorption. Det är viktigt att känna till och kvantifiera dessa processers påverkan för att kunna avgöra hur stor den mikrobiella nedbrytningen egentligen är.

2.2.2 Volatilisering

Klorerade lösningsmedel tillhör även gruppen Volatile Organic Compounds vilket innebär att de är lättflyktiga och kan evaporera till atmosfären. Volatilisering av förorening som tillhör VOC-gruppen kan vara en stor spridningsmekanism från grundvatten och den omättade zonen över grundvattenytan till luften. Däremot minskar betydelsen av volatilisering med avståndet under grundvattenytan som står i kontakt med atmosfären och anses ha en försumbar inverkan redan en meter under vattenytan (Rivett, 1995).

Förhållandet mellan hur mycket av ämnet som existerar i gas eller vätskeform styrs av Henrys lag, vars konstant H bestäms av följande jämvikt (Sanders, 1996).

$$H = \frac{C_{aq}}{P_g} \quad (1)$$

H = Henrys konstant [mol/atm · m³]

C_{aq} = Koncentration av föreningen i vätskeform. [mol/m³]

P_g = Partialtrycket av föreningen i gasform. [atm]

Spridningen av klorerade lösningsmedel från vattenytan till porluften i marken leder till plynmer av ånga som kan stanna kvar i den omättade zonen och återigen lösa sig i infiltrerande vatten. Klorerade lösningsmedel, framförallt vinylklorid, kan i gasform läcka in i byggnader vilket utgör en stor exponeringsrisk.

2.2.3 Sorption

Föreningar som är lösta i vatten kan komma att adsorberas till material i marken, sorption, vilket leder till lägre halter av förorening i vattnet. Sorption uppstår på grund av ett flertal interagerande krafter som uppstår mellan den upplösta föreningen och jordmaterialet. Vilka krafter som utgör den starkaste bindningen varierar med föreningens och jordmaterialets egenskaper. Vad gäller klorerade lösningsmedel som är opolära utgör hydrofobiska, vattenavvisande, bindningar den starkaste kraften bakom sorption. Klorerade lösningsmedel adsorberas till material som är mindre polära än vatten framförallt till organiskt material och lermineral. Sorption beskriver fördelningen av förening mellan vatten och mark vilket kan beskrivas med hjälp av en fördelningskonstant K_d enligt ekvation 2 (U.S. EPA, 1998).

$$K_d = \frac{C_a}{C_l} \quad (2)$$

K_d = Fördelningskoefficient [ml/g]

C_a = Koncentration av förening adsorberad till marken [µg/g]

C_l = Koncentration av förening löst i vattnet [µg/ml]

Ekvationen ovan beskriver linjär sorption vilket innebär att adsorption är direkt proportionell mot och ökar med mängden förorening löst i vattnet. Linjär sorption tar inte hänsyn till att antalet positioner i marken som är lämpliga för adsorption kommer minska med ökad koncentration och markens kapacitet att adsorbera nytt material därmed att minska. Antalet möjliga adsorptionspositioner ökar med markens ler- och kolinnehåll och därmed sorptionens totala effekt. Förorening som är adsorberad till marken kan återigen lösa sig i vattnet från marken om koncentrationerna i vattnet minskar vilket kallas desorption. Sorption avlägsnar ej föroreningen permanent från vattnet utan bromsar snarare dess framfart i förhållande till grundvattnets hastighet

vilket benämns retardation. För att bestämma effekten av sorption på spridning av en förorening kan en retardationskoefficient beräknas. Retardationskoefficienten R är kvoten av grundvattnets hastighet och föroreningens hastighet. Retardationskoefficienten kan uppskattas genom kännedom om föroreningens fördelningskoefficient och markens sammansättning enligt ekvation 3 (U.S.EPA,1998).

$$R = 1 + \frac{K_d \rho_b}{n} \quad (3)$$

K_d = fördelningskoefficient [ml/g]
 ρ_b = Bulkdensitet [g/ml]
 n = Flödesporositet

Typiska värden för retardationskoefficienter för klorerade lösningsmedel är mellan 1 och 6 där 1 betyder att föreningen inte bromsas utan färdas med grundvattnets hastighet och 6 att den rör sig med en sjättedel av grundvattnets hastighet enligt ekvation 4 (U.S. EPA, 1998).

$$V_f = \frac{V_g}{R} \quad (4)$$

V_f = Den retarderade föreningens hastighet [m/s]
 V_g = Grundvattnets hastighet [m/s]
 R = Retardationskoefficient

När föreningen ej bryts ned genom biologiska processer kan retardationsfaktorn uppskattas genom att jämföra hur långt en adsorberad förening har vandrat med hur långt en konservativ förening som ej adsorberas har vandrat (U.S. EPA, 1998). Olika föreningar har olika benägenhet att retarderas vilket innebär att de kommer att färdas med olika hastighet.

2.2.4 Dispersion

Dispersion är den process som får föroreningsplymen att breda ut sig både horisontellt och vertikalt utöver transporten med grundvattnet vilket leder till att förorening sprids till okontaminerade områden samt leder till utspädning. Dispersion uppkommer på grund av två fenomen: *mekanisk dispersion* och *molekylär diffusion*. *Mekanisk dispersion* uppkommer på grund av heterogeniteter i marken som gör så att vattnet på sin väg genom akvifären kommer att färdas olika vägar med olika hastighet. Detta leder till att vattenmassan som innehåller förorening splittras upp och även blandas med nya vattenmassor. De heterogena skillnaderna kan storleksmässigt variera från skillnad i porstorlek till regionala skillnader i markens sammansättning. *Molekylär diffusion* uppstår på grund av koncentrationsskillnader och leder till att förorening rör sig från områden med hög koncentration till områden med lägre koncentration oberoende av grundvattenflödets riktning. Molekylär diffusion har en spridningseffekt vid låga grundvattenhastigheter vilken dock ofta anses vara försumbar i förhållande till den mekaniska dispersionen (U.S. EPA, 1998).

2.2.5 Utspädning / infiltration

Tillförsel av nytt vatten, oavsett om det kommer från nederbörd eller genom vattenflöden i marken, leder till en utspädning av föroreningen. Tillförseln av nytt vatten kan även innebära tillförsel av nytt material vilket kan förändra de geokemiska förutsättningarna för nedbrytning av klorerade lösningsmedel.

2.2.6 Spridningsmekanismernas effekt på föroreningsituationen

Effekten av spridningsmekanismerna kan uppskattas genom att använda ett så kallat spårämne som är konservativt och ej deltar i eller påverkas av biologiska processer och påverkas därmed enbart av de ovan nämnda mekanismerna. Genom att jämföra detta spårämnets koncentrationsförändring mellan två punkter kan man kvantifiera den minskning av föroreningshalter som beror av abiotiska effekter och på så vis särskilja den från nedbrytning (U.S.EPA, 1998).

2.3 ABIOTISK NEDBRYTNING AV KLORERADE LÖSNINGSMEDEL

Genom nedbrytningen förändras effekterna av de olika mekanismer som påverkar spridningen genom mark och vatten. Vattenlösligheten hos nedbrytningsprodukterna är högre än för PCE vilket innebär att föroreningen retarderas mindre med fortskridande nedbrytning. Nedbrytning leder till föreningar med andra toxiska egenskaper och vad gäller PCE är vinylklorid, vilken är en av de sista föreningarna vid nedbrytning, dokumenterat cancerogen (Internetreferens 1, 2004). Nedbrytning av klorerade föreningar kan utföras av aktiva mikroorganismer men kan även ske genom reaktioner som ej utförs av levande bakterier så kallad abiotisk nedbrytning.

2.3.1 Reaktionsvägar

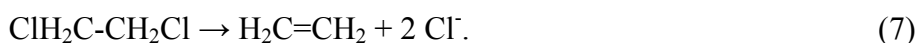
De abiotiska reaktionerna som beskrivs nedan sker under anaeroba och reducerande förhållanden. Trots att abiotisk nedbrytning inte utförs av mikrober kan den indirekt vara beroende av mikrobiell aktivitet eftersom den genererar reducerande förhållanden och därmed skapas förutsättningar för de abiotiska reaktionerna. Abiotisk nedbrytning av dessa klorerade föreningar sker antingen genom substitution- eller genom eliminationsreaktioner. *Hydrolys* och *dehydrohalogenation* är de vanligast förekommande reaktionsvägarna och de har därmed störst inverkan på nedbrytning av klorerade lösningsmedel under naturliga förhållanden. Övriga reaktioner, *dikloroelimination* och *hydrogenolys*, leder till en reducerad förening. *Hydrolys* är en substitutionsreaktion där en kloratom byts ut mot en hydroxylgrupp (Ferguson och Pietari, 2000)



Dehydrohalogenation är en eliminationsreaktion där både en kloratom och en väteatom avlägsnas samtidigt och ersätts av en dubbelbindning (Ferguson och Pietari, 2000).



Reduktion av en klorerad förening kan ske genom *dikloreeliminering* eller *hydrogenolys*. *Dikloreeliminering* är en eliminationsreaktion där två kloratomer avlägsnas och en dubbelbindning skapas (Ferguson och Pietari, 2000)



Hydrogenolys är en substitutionsreaktion där en kloratom byts ut mot en väteatom vilket leder till en reduktion av föreningen (Ferguson och Pietari, 2000)



Hydrogenolys kan katalyseras av metaller vilket nyttjas som saneringsmetod genom att tillföra metallen i form av en reaktiv barriär se avsnitt 4.3.2. Reaktionen kan även utföras av mikrober och kallas då reduktiv deklorering vilket beskrivs i avsnitt 2.4.3.

2.3.2 Abiotisk nedbrytning – dess effekt på föroreningsituationen

Abiotisk nedbrytning behöver ej resultera i fullständig nedbrytning av föroreningen utan kan ge upphov till intermediära föreningar som är lika toxiska som ursprungsprodukten. Under normalt förekommande vattentemperaturer fortskrider de abiotiska reaktionerna långsammare än mikrobiell nedbrytning men kan under långa tidsperioder ha en effekt på föroreningsituationen. Det är svårt att finna bevis för abiotisk nedbrytning och även kvantifiera effekten av den ute i fält. Då abiotisk och mikrobiell nedbrytning sker samtidigt är effekten av abiotisk nedbrytning svår att särskilja från mikrobiell nedbrytning vilken ofta har en betydligt större effekt.

2.4 MIKROBIELL NEDBRYTNING AV KLORERADE LÖSNINGSMEDEL

Klorerade lösningsmedel kan brytas ned genom olika processer beroende på de omgivande förhållandena vilket skapar olika förutsättningar för abiotisk och mikrobiell nedbrytning. Mikrober utviner energi ur termodynamiskt gynnsamma redoxreaktioner. Redoxreaktioner bygger på elektrontransporter där den molekyl som avger elektroner oxideras och den som upptar elektroner reduceras. Om en organisk förening befinner sig i ett oxiderat eller reducerat tillstånd beror av de atomer utöver kol som den är uppbyggd av. Generellt ökar den organiska föreningens oxiderade tillstånd med antalet kloratomer föreningen innehåller medan det motsatta förhållandet gäller antalet väteatomer. Detta innebär att om en kloratom byts ut mot en väteatom minskar föreningens oxiderade tillstånd och föreningen reduceras. Beroende på de omgivande förhållandena, framförallt tillgången till syre, utnyttjas klorerade alifatiska kolväten antingen som elektrongivare, elektronacceptor eller utnyttjas inte alls av det existerande mikrobiotsamhället.

2.4.1 Oxidationer -elektrongivande reaktioner

Oxidation av klorerade lösningsmedel sker främst under aeroba förhållanden men kan även ske under aneroba förhållanden då Fe (III) reduceras istället för syre och de klorerade föreningarna fungerar som elektrongivare. De föreningar som består av ett högt antal kloratomer befinner sig i ett starkt oxiderat tillstånd och är varken termodynamiskt gynnsamma eller möjliga att oxidera. Detta gäller framförallt PCE och TCE medan vinylklorid är en mer reducerad förening som mikroberna kan nyttja som

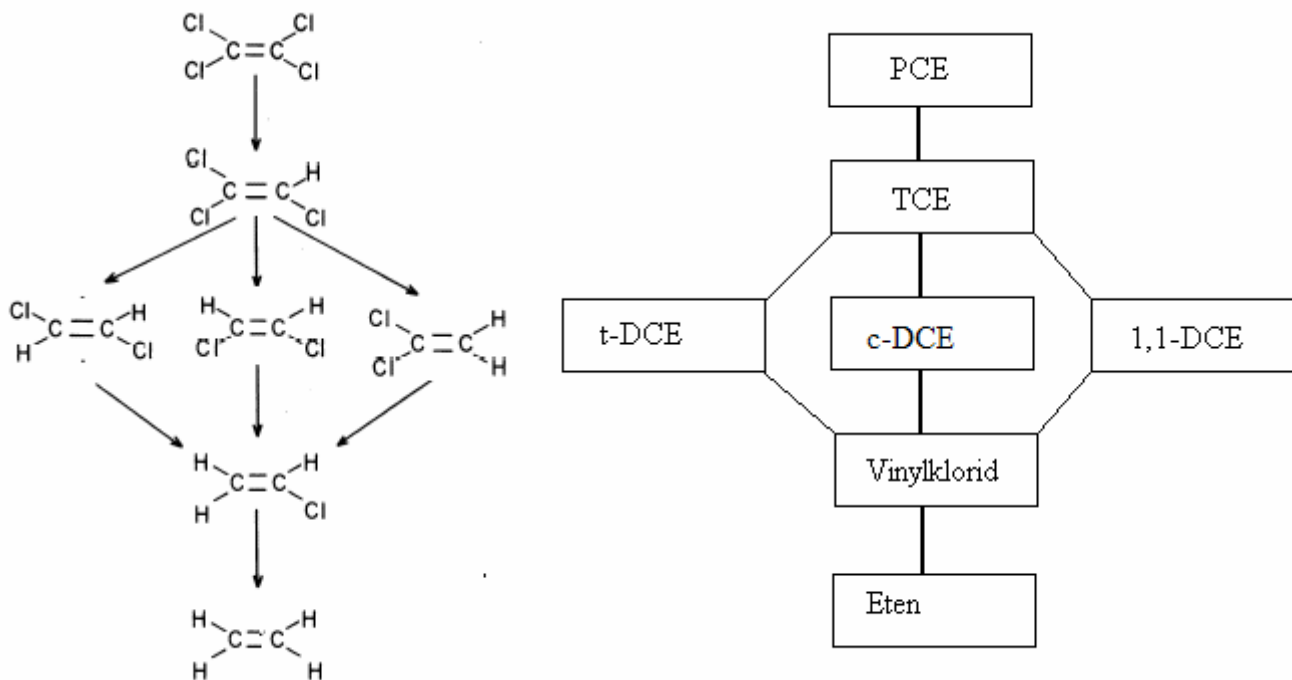
energi och kolkälla genom att oxidera den till koldioxid under aeroba förhållanden (McCarty och Semprini, 1994).

2.4.2 Kometabolism

Kometabolism har dokumenterats under syresatta förhållanden men kan eventuellt även inträffa under anaeroba förhållanden. Kometabolism beskriver processen då klorerade alifatiska kolväten bryts ned utan att det var det egentliga syftet för de mikrober som producerade det katalyserande enzymet eller verksamma kofaktorn. Mikroberna vinner ingenting på denna process, tvärtom kan den vara skadlig för dem (U.S.EPA, 1998). En undersökning med metanoxiderande bakterier påvisade att den resulterande nedbrytningsprodukten var toxisk för bakterien genom att skada dess cellmaterial. Generellt sett ökade toxiciteten för bakterierna med föreningens klorinnehåll hos de föreningar som kunde brytas ned. Undersökningen påvisade nedbrytning genom kometabolism av alla klorerade etener förutom PCE (Chang och Alvarez-Cohen, 1996). Inte bara toxiciteten utan även nedbrytningshastigheten genom kometabolism är beroende av klorinnehåll och nedbrytningshastigheten var högre hos de lägre klorerade föreningarna (U.S.EPA, 1998).

2.4.3 Reduktioner - elektronmottagande reaktioner

Den reaktionsväg som nyttjar de klorerade föreningarna som elektronmottagare kallas reaktiv deklorering vilken innebär att kloratomerna stegvis byts ut mot väte och lägre klorerade föreningar skapas enligt figur 2.



Figur 2 Reaktionsvägar för reaktiv deklorering (U.S.EPA, 1998)

Dikloreten existerar i tre olika former, 1,2-cis-DCE (c-DCE), 1,2 –trans-DCE (t-DCE) och 1,1-DCE varav 1,2 cis-DCE är den vanligast förekommande vid mikrobiell nedbrytning (Bouwer, 1994). Reduktiv deklorering är den viktigaste nedbrytningsprocessen av högklorerade kolväten som PCE och TCE. Detta beror på att de är de högst oxiderade föreningarna och följaktligen termodynamiskt mest gynnsamma för bakterierna att reducera. Ju starkare reducerat tillstånd en förening befinner sig i desto mindre energi kan bakterierna utvinna genom ytterligare reduktion. Däremot gäller det omvända förhållandet vid oxidation av föreningar. Varje nedbrytningssteg i processen skapar en mer reducerad nedbrytningsprodukt vilket får till följd att nedbrytningsprocessen fortskrider långsammare och en ansamling av nedbrytningsprodukter sker, framförallt av vinylklorid.

2.4.4 Påvisande av nedbrytning

Föroreningssituationen påverkas av många faktorer som inte leder till nedbrytning av föroreningen (avsnitt 2.2) utan bara till en omfördelning av förorening till andra faser och spridning till nya områden. Enbart minskande halter bevisar inte i sig att nedbrytning sker vilket däremot minskande halter av den ursprungliga föroreningen i samband med förekomst av nedbrytningsprodukter gör. Sanering av ett område kräver att slutprodukten inte längre utgör någon hälsorisk och att en sådan mängd förorening bryts ned att halterna minskar till godkända nivåer. Stökiometriska samband mellan halterna av ursprunglig förorening och nedbrytningsprodukter påvisar fullständig rening vilket kan vara svårt att fastställa om nedbrytningsprodukterna är svåra att mäta eller provta tex vinylklorid och etengas som är flyktiga föreningar. Nedbrytning kan ske på olika sätt och de kan pågå parallellt på olika platser inom föroreningsplymen (avsnitt 2.5.7). Nedbrytningsprodukter säger dock inget om huruvida nedbrytning fortfarande fortskrider eller om den avstannat på grund av att omgivande förhållanden har förändrats.

2.5 UTVÄRDERING AV FÖRUTSÄTTNINGAR FÖR SANERING GENOM NATURLIG NEDBRYTNING

Nedbrytning av klorerade lösningsmedel sker under vissa betingelser och påverkas därmed av de förhållanden som råder på platsen. Genom att undersöka de parametrar som påverkar nedbrytningen på den aktuella fältplatsen kan man bedöma förutsättningarna för nedbrytning av föroreningen genom reductiv deklorering. Här följer en beskrivning av de parametrar som har en stor inverkan på mikrobiell nedbrytning och även de indikatorer som påvisar nedbrytning som slutligen sammanfattas i tabell 4.

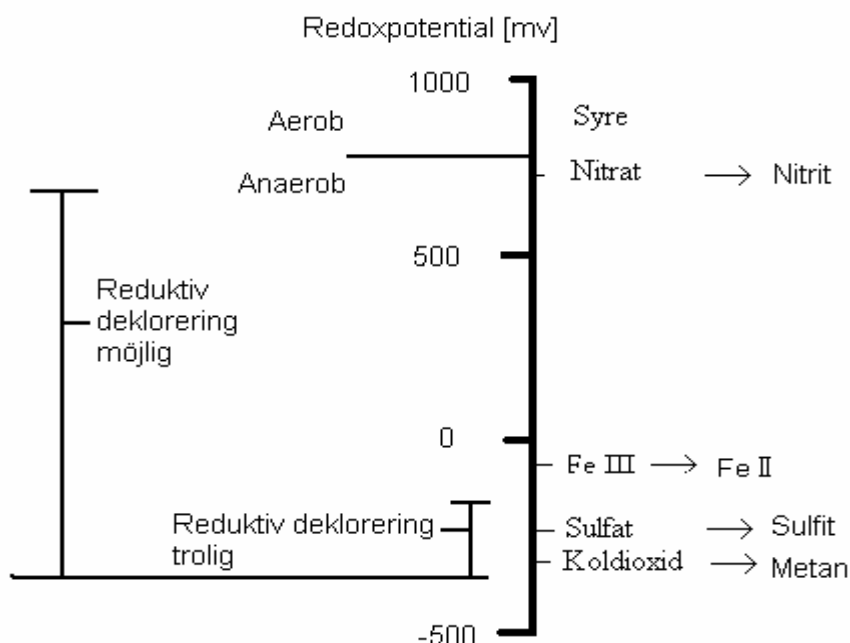
2.5.1 Syreförhållanden

Syrehalterna styr vilka mikrober som är närvarande och aktiva. Reduktiv deklorering utförs av anaeroba bakterier som inte överlever vid för höga syrehalter och processen avstannar om halten överskrider 0,5 mg/l. Medan syrgas förhindrar reductiv deklorering kan däremot höga syrehalter leda till att vinylklorid oxideras (U.S.EPA, 1998). Tillgången på syre styr även de omgivande redoxförhållandena vilket behandlas nedan.

2.5.2 Omgivande redoxförhållanden och närvaro av konkurrerande elektronacceptorer

Vid mikrobiell nedbrytning av kol nyttjar olika mikrosamhällen olika ämnen som elektronacceptorer. Vilka ämnen som är närvarande styr vilka mikrober som är aktiva och vilka redoxreaktioner som är mest termodynamiskt gynnsamma att utföra.

I första hand utnyttjas syre som elektronacceptor av aeroba bakterier. I takt med att syreförrådet töms tar mikrober som reducerar nitrat över, sk denitrifierare. Därefter reduceras Fe (III) till Fe (II) och sedan sulfat till sulfid i form av vätesulfid. Vid pågående nedbrytning, utan att kolkällan tar slut eller området kontinuerligt syresätts, drivs markens redoxpotential till lägre, mer negativa, värden och olika mikrosamhällen tar över efter varandra. Ju lägre redoxpotentialen är desto bättre är förutsättningarna för att reductiva reaktioner såsom reductiv deklorering ska ske. När alla reserver av dessa ämnen är uttömda tar metanogena bakterier över och bl.a. acetat bryts ned till koldioxid och metangas eller så reduceras koldioxid till metan. Metangas är indikativt för starkt reducerande förhållanden i marken under vilka reductiv deklorering kan ske. Olika redoxreaktioner sker vid olika redoxpotentialer (fig.3) som kan mätas i grundvattnet. Reduktiv deklorering av klorerade lösningsmedel är möjlig då nitralthalterna börjar sjunka under 1.0 mg/l medan det optimalt sker under starkare reducerande betingelser då sulfat och framförallt koldioxidreduktion sker (U.S.EPA, 1998).



Figur 3 Samband mellan redoxpotential och redoxreaktioner (U.S.EPA, 1998)

2.5.3 Tillgång på kol

Vid reductiv deklorering fungerar det klorerade kolvätet som elektronacceptor och elektronerna kommer från oxidation av organiska föreningar och överförs från elektronkällan till elektronacceptorn med vätgas. De klorerade föreningarna nyttjas inte som kolkälla och därför behövs en extern kolkälla för att möjliggöra mikrobernas tillväxt och därmed fortsatt nedbrytning (U.S.EPA,1998).

2.5.4 Tillgång på väte som elektronkälla

Reduktiv deklorering är beroende av en konstant tillförsel av vätgas som fungerar som elektrongivare i processen. Vätgas är en viktig elektrontransportör mellan fermenterande och respirerande bakterier i anaeroba miljöer. Under anaeroba förhållanden bildas vätgas genom oxidation av organiska föreningar som laktat, acetat, butyrat, etanol eller andra primärsubstrat. Vätgasen nyttjas sedan som elektrongivare i mikrobiella elektronaccepterande reaktioner då reduktion av nitrat, järn, sulfat och koldioxid sker. Bakterierna har varierande kapacitet att utnyttja den tillgängliga vätgasen och beroende av vilken redoxreaktion som pågår kommer koncentrationen av vätgas att hållas på olika nivåer. Nitratreducerande bakterier nyttjar vätgasen effektivt med låga koncentrationer som följd. De järnreducerande bakterierna är inte lika effektiva på att ta tillvara vätgasen och koncentrationen ökar. Detsamma gäller för sulfatreducerande och metanogena bakterier varvid koncentrationen av väte kontinuerligt stiger när omgivningarna närmar sig metanogena förhållanden. I de fall där det är av vikt att fastställa vilken som är den övervägande reaktionen som pågår under anaeroba förhållanden kan detta urskiljas genom att mäta vätekoncentrationen som är specifik för varje reaktion vars värden presenteras i tabell 3. Detta måste dock beaktas mot existerande halter av elektronaccepterande föreningar (sulfat, koldioxid) och reducerad produkt (sulfid, metan). Exempelvis skulle en vätgashalt av 4 nanomol/l tillsammans med höga halter av sulfat påvisa att sulfatreduktion är den dominerande redoxreaktionen.

Tabell 3 Samband mellan vätgashalt och redoxreaktioner (U.S.EPA, 1998)

Elektronaccepterande process	Vätgas koncentration [nanomol/l]
Denitrifikation, nitratreduktion	<0,1
Fe(III) reduktion	0,2-0,8
Sulfatreduktion	1-4
Reduktiv deklorering	> 1
Metanproduktion	> 5

Reduktiv deklorering har fastslagits ske ute i fält vid vätekoncentrationer som stödjer sulfat-eller koldioxidreduktion och om halten av tillgängligt väte är så hög äger reductiv deklorering troligtvis rum trots att geokemiska indikatorer inte pekar på det (U.S.EPA, 1998).

2.5.5 pH och temperatur

Markens pH-värde har stor påverkan på existerande mikrosamhällen och deras aktivitet. Det pH-intervall där mikrober kan genomföra reductiv deklorering ligger mellan 5-9 (U.S.EPA, 1998). Den omgivande temperaturen är också viktig för mikrobernas metabolism vilken ökar med ökad temperatur. Grundvattentemperaturer under 5 °C leder istället till långsamma nedbrytningshastigheter. Vattentemperaturen påverkar också gasers vattenlöslighet som generellt ökar med lägre temperatur.

2.5.6 Koldioxid, alkalinitet och förekomst av nedbrytningsprodukter

Mikrobiell aktivitet påverkar omgivningen. Vid mikrobiell metabolism produceras koldioxid som har en viss upplösande effekt på berggrunden vilket i sin tur ökar vattnets alkalinitet. Vid nedbrytning av PCE frigörs klor vilket leder till en ökad kloridhalt i området. Högre alkalinitet och halter av klor och koldioxid inuti föroreningsplymen än utanför tyder på mikrobiell aktivitet i detta område. Emellertid kan det vara andra föreningar än klorerade lösningsmedel som bryts ned och höga halter av klor komma från vägsalt.

Närvaro av föreningar som enbart kan komma från nedbrytning av den ursprungliga föroreningen är dock bevis för att nedbrytning har skett men däremot inte för att den fortfarande pågår.

Tabell 4 Parametrar för utvärdering av förutsättningarna för naturlig nedbrytning (U.S.EPA, 1998)

Parameter	Riktvärden	Parameterns inverkan på nedbrytningen
Syrehalt	< 0,5 [mg/l]	För höga syrehalter försvårar nedbrytning genom reduktion
Syrehalt	>5 [mg/l]	Nedbrytning genom reduktion förhindrad däremot kan vinylklorid oxideras
Nitrat	< 1 [mg/l]	Vid högre koncentrationer kan reduktion ske av nitrat istället för av klorerade lösningsmedel
Fe (II)	> 1 [mg/l]	Reduktion möjlig, vinylklorid kan oxideras under järn (III) reducerande förhållanden
Sulfat	< 20 [mg/l]	Vid högre koncentrationer kan reduktion ske av sulfat istället för av klorerade lösningsmedel
Sulfid	> 1 [mg/l]	Nedbrytning genom reduktion möjlig
Metan	< 0,5 [mg/l] > 0,5 [mg/l]	Vinylklorid oxideras Vinylklorid ackumuleras
Redoxpotential		Ju lägre redoxpotential desto bättre förutsättningar för nedbrytning genom reduktion
Uppmätt mot Ag/AgCl elektrod	< 50 millivolt [mv] < - 100 [mv]	Nedbrytning genom reduktion möjlig Nedbrytning genom reduktion trolig
pH	5 < pH < 9	Inom detta pH intervall är mikrobiell aktivitet möjlig
Organiskt kol	> 20 [mg/l]	Kol och energikälla som driver reduktionsprocessen.
Temperatur	En temperatur över 20°	accelerar biokemiska processer.
Koldioxid	> 2×bakgrundsvärde	Produkt vid mikrobiell metabolism
Alkalinitet	> 2×bakgrundsvärde	Ökar genom koldioxidens påverkan på akvifärens bergmaterial
Klorid	> 2×bakgrundsvärde	Produkt vid nedbrytning av klorerade lösningsmedel
Väte		Indikator på vilken redoxprocess som aktivt sker
	> 1 [nM/l]	Nedbrytning genom reduktion möjlig.
	< 1 [nM/l]	Vinylklorid oxideras
Flyktiga fettsyror	> 0,1 [mg/l]	Intermediär förening vid nedbrytning av komplexa föreningar, kol och energikälla
BTEX (Bensen, Toluen, Etylbensen, Xylener).	> 0,1 [mg/l]	Kol och energikälla som driver den reduktiva processen
Trikloreten	Förekomst av dessa produkter som	Nedbrytningsprodukt av perkloreten
Dikloreten	resultat av	Nedbrytningsprodukt av trikloreten
Vinylklorid	nedbrytning, ej som	Nedbrytningsprodukt av dikloreten
Kloretan	del av ursprungligt	Nedbrytningsprodukt av vinylklorid eller dikloretan under reducerande förhållanden
Eten / Etan	utsläpp.	Nedbrytningsprodukt av vinylklorid / eten

2.5.7 Nedbrytning av en föroreningsplym.

Beroende av de rådande förhållandena på platsen kommer föroreningsplymen att brytas ned inom olika tidsperioder eller kvarstå. Förenklat finns det tre olika typsätt för föroreningsplymens nedbrytning vilka främst är beroende av tillgången på kol.

Typ 1

Sker då primär substrat, mikrobernas energikälla, består av antropogent kol (kol producerat av människor). Mikrobiologisk nedbrytning av denna kolkälla driver reduktiv deklorering. Frågeställningar att beakta är då följande:

- 1 Är tillgången på kol (elektrondonatorer) tillräcklig för att en fullständig nedbrytning av de klorerade organiska föreningarna ska fullföljas?
- 2 Vilka konkurrerande elektronacceptorer finns närvarande och vilken påverkan har de?
- 3 Sker reduktion eller oxidation av vinylklorid?

Typ 1 kännetecknas av en snabb och omfattande nedbrytning av de högre klorerade föreningarna PCE, TCE och DCE. Det kan däremot bildas en ansamling av vinylklorid som ej bryts ned i samma takt under anaeroba förhållanden.

Typ 2

Sker då tillgång finns av en naturlig källa som fungerar som primär substrat och driver reduktiv deklorering. Samma frågeställningar ska beaktas som under Typ1. Generellt sett sker en långsammare nedbrytning av de högklorerade föreningarna när reaktionen drivs av naturligt förekommande kol än antropogent kol men vid god tillgång av kol kan även den resultera i snabb nedbrytning av de högre klorerade föreningarna.

Typ 3

Sker både i områden med höga syrehalter över 1,0 mg/l och/eller för låga kolhalter för att reduktiv deklorering ska kunna ske och i grundvatten där mikrober med förmågan att bryta ned klorerade lösningsmedel ej existerar. Detta innebär att halterna av PCE, TCE och DCE kommer att minska enbart på grund av abiotiska faktorer som advektion, dispersion och sorption. Däremot kan vinylklorid oxideras till koldioxid.

Olika förutsättningar kan uppstå i skiljda delar av föroreningsplymen och leda till längre eller kortare tidsperioder för fullständig nedbrytning samt resultera i olika slutprodukter. Om enbart reduktiv deklorering sker kommer vinylklorid att ansamlas innan det slutligen bryts ned till eten. Om reduktiv deklorering sker nära källan med ackumulering av vinylklorid till följd leder aeroba förhållanden nedströms i plymen till att vinylklorid snabbt kan oxideras till koldioxid.

2.5.8 Påskyndande av nedbrytningsförloppet

På grund av den långa tidsperiod som ofta krävs för sanering genom naturlig nedbrytning blir det av intresse att försöka stimulera nedbrytningen för att uppnå tillfredsställande rening inom en rimlig tidsperiod. Hur man på effektivast sätt åstadkommer detta beror på vad som begränsar de pågående nedbrytningsreaktionerna på den specifika fältplatsen.

Reduktiv deklorering begränsas oftast av tillgången på organiska föreningar som energi och kolkälla. Tillsats av enklare organiska föreningar såsom laktat, bensoat, acetat, metanol, etanol, butyrat och glukos ger vid nedbrytning det kol och väte som behövs vid nedbrytning. De mikrober som utför reduktiv deklorering konkurrerar om vätegasen med sulfatreducerande och metanogena bakterier. Vid nedbrytning av substrat som snabbt ger en hög vätehalt gynnas sulfatreducerande och metanogena bakterier framför deklorerande bakterier. Reduktiv deklorering sker i större utsträckning då väte kontinuerligt tillförs i lägre koncentrationer genom mikrobiell nedbrytning. Detta innebär att de inte bara är tillgången av substrat som är avgörande för om reduktiv deklorering sker utan även substratets nedbrytningshastighet vilket påverkar mängden nedbrutet föroreningsmaterial. Detta gäller på de platser där metanogena och deklorerande bakterier samexisterar (U.S.EPA, 1998).

2.5.9 Förändring av förutsättningarna för nedbrytning med tiden

Som beskrivits ovan är de rådande förhållandena inom ett område av stor vikt för hur föroreningssituationen kommer att utvecklas. Om förhållandena är stabila med en konstant källa kan föroreningsplymen nå ett jämviktsläge där nedbrytning sker med samma hastighet som nytt material tillförs från källan och den fortsätter då inte att sprida sig till nya områden. Förhållanden som varierar på grund av yttre faktorer eller till följd av nedbrytningen kan få både positiv och negativ effekt på nedbrytningsprocessen och därför krävs kontroll för att säkerställa att kraven för sanering uppfylls. Detta innebär att även om saneringen inte drivs aktivt utifrån kräver den aktiv övervakning och då nedbrytning konstaterats ske i tillfredsställande takt har saneringsarbetet bara inletts.

3 METODER

3.1 SANERINGSMETOD –NATURLIG NEDBRYTNING

Naturlig nedbrytning som saneringsmetod nyttjar områdets inneboende kapacitet till rening. Minskning av förorening sker framförallt genom *mikrobiologisk* och *abiotisk* nedbrytning men halterna i grundvattnet minskar även genom de abiotiska processerna *dispersion, utspädning, adsorption* och *volatilisering*. Saneringsmetoden kan behöva kompletteras av en aktiv åtgärd innan naturlig nedbrytning blir en godtagbar lösning, exempelvis borttransport av förorening vid föroreningskällan eller stimulering av mikrobiell tillväxt. För att naturlig nedbrytning ska vara en tillförlitlig metod måste föroreningshalterna reduceras till acceptabla nivåer som inte utgör risker för människors hälsa och områdets miljö, inom en rimlig tidsperiod.

3.1.1 Fördelar

Sanering av ett förorenat område på plats utan krav på installation och drift av större teknisk apparatur är oftast ett enklare och mer ekonomiskt alternativ än andra metoder. Området kan under pågående sanering fortsätta att nyttjas som tidigare, såvida inga risker för exponering föreligger, och lägre krav på mekanisk utrustning ställs. Sanering genom nedbrytning resulterar i destruktion av den farliga föreningen och inte bara i en förflyttning av denna till ett annat medium vilket en del saneringsmetoder bygger på. Vid tekniska saneringsmetoder kan en större risk för exponering finnas på grund av spridning till atmosfären.

3.1.2 Nackdelar

Naturlig nedbrytning är utsatt för de förändringar som kan ske i området vilka kan förhindra nedbrytning det krävs därför kontinuerlig kontroll så att saneringsprocessen fortskrider som planerat och uppnår de resultat som krävs. Saneringsprojektet kan vara tidskrävande och bygger på utförliga undersökningar som kan vara kostsamma. Intermediära nedbrytningsprodukter kan vara mer toxiska än det ursprungliga utsläppet vilket medför större hälsorisker.

3.2 METODENS UPPBYGGNAD

Naturlig nedbrytning som saneringsmetod kan indelas i två huvudfaser; en utvärderande fas och en övervakande fas.

3.2.1 Utvärderande fas

Naturlig nedbrytning bygger i lika stor utsträckning på utredande arbete och har samma krav på effektivitet och uppnådda resultat som andra saneringsmetoder. Innan naturlig nedbrytning kan väljas som saneringsmetod måste det konstateras att nedbrytning sker i tillräckligt hög grad genom vetenskapliga undersökningar.

Inledningsvis krävs kännedom om utsläpets storlek och utbredning. Därefter krävs kännedom om rådande geologiska och geohydrologiska förhållanden på platsen för att kunna kartlägga spridningsmönster och lokalisera eventuella platser där risk för

exponering föreligger. Data i form av föroreningshalter och andra parametrar som listats i tabell 4 behövs som underlag för bedömning av rådande förutsättningar för nedbrytning på fältplatsen. Åtminstone två av de tre följande punkterna för naturlig nedbrytning måste kunna demonstreras som bevis för att naturlig nedbrytning ska kunna rekommenderas som saneringsmetod (U.S. EPA, 1998).

- 1 Minskande föroreningshalter längs flödeslinjen nedströms föroreningskällan.
- 2 Dokumenterad minskning av föroreningsmassa genom att använda
 - a, kemiska och geokemiska analytiska data såsom minskande koncentration av ursprunglig förorening, ökande koncentrationer av nedbrytningsprodukter, förbrukning av elektronacceptorer och elektrongivare och ökande koncentrationer av metaboliska biprodukter och /eller
 - b, en noggrann uppskattning av uppehållstid längs flödeslinjen för att dokumentera minskning av föroreningsmassa och beräkna biologiska nedbrytningshastigheter i fält
- 3 Mikrokosm studier i laboratorium eller fältdata som stödjer förekomsten av biotransformation och ger nedbrytningshastigheter.

Den första punkten i kombination med någon av de följande två ger bevis för att nedbrytning sker samt nedbrytningshastigheter vilket är nödvändigt för att kunna bedöma effektivitet och exponeringsrisker nedströms källan. I denna fas kan en spridningsmodell användas för att simulera föroreningssituationens förändring beroende av spridning och nedbrytning.

Om naturlig nedbrytning konstaterats vara tillräcklig för att kunna uppnå de krav på sanering av området som ställs går arbetet in i den övervakande fasen.

3.2.2 Övervakande fas

Upprättandet av ett provtagnings- och analysprogram av grundvattnet fastställer att nedbrytning fortskrider i en godkänd takt och att föroreningsplymen inte sprider sig till utsatta områden. För att åstadkomma detta placeras provtagningspunkter i och utanför föroreningsplymen och grundvattnet inhämtas från en och samma hydrogeologiska enhet där föroreningen transporteras. Vattnet från provtagningspunkterna vilka är placerade omkring föroreningsplymen analyseras för föroreningshalter för att kontrollera dess spridning och undvika risk för exponering. Utöver föroreningskoncentrationerna bestäms halterna av syre, nitrat, Fe (II), sulfat och metan för att bedöma om föroreningsplymens beteende kommer att förändras beroende av de omgivande förhållandena. Provtagning ska ske kontinuerligt med ett tidsintervall som bestäms av områdets egenskaper tills dess saneringen är slutförd.

3.3 MODELLEN BIOCHLOR

Den matematiska modellen Biochlor kan vara ett hjälpmedel för att utvärdera om naturlig nedbrytning är en lämplig saneringsmetod utifrån fältplatsens egenskaper. Nyckelfrågan som Biochlor behandlar är följande;

Hur långt kommer en föroreningsplym bestående av klorerade lösningsmedel att färdas med grundvattnet om inga saneringsåtgärder vidtas?

I modellens beräkningar används en del förenklingar och antaganden vilket gör att den exempelvis inte är lämplig att använda för utvärdering av områden med komplex hydrogeologi. För att bedöma resultatens tillförlitlighet måste kunskap om modellens uppbyggnad finnas för en korrekt tolkning av resultaten.

3.3.1 Modellens uppbyggnad

Biochlor är en matematisk modell som bygger på Domenicos analytiska lösning (Aziz et al, 2000) av transport av klorerade lösningsmedel med grundvatten. Biochlor tar hänsyn till grundvattnets flöde i en dimension, dispersion i tre dimensioner, linjär adsorption och biologisk nedbrytning via reduktiv deklorering vid beräkningarna. Biochlor kan behandla nedbrytning av antingen klorerade etaner eller klorerade etener men inte nedbrytning av utsläpp som består av båda sorters föreningar. Modellen kan simulera följande tre scenarion.

1 Transport av förorening som inte bryts ned. Minskande halter beror av dispersion och adsorption.

2 Transport av förorening med sekventiell nedbrytning av första ordning i en zon. Förutom dispersion och adsorption undergår även föroreningsplymen nedbrytning. Nedbrytningen förutsätts ske med första ordningens kinetik vilket innebär att nedbrytningshastigheten beräknas vara proportionell mot koncentrationen av ämnet. Eftersom nedbrytningen är en stegvis process innebär det för de intermediära produkterna att de både bildas och bryts ned parallellt. Med en zon menas att verkligheten förenklas genom att samma parametrar antas gälla inom hela det modellerade området.

3 Transport av förorening med sekventiell nedbrytning av första ordningen i två zoner. En förutsättning för att kunna variera parametrarna inom det modellerade området är att föroreningsplymen nått ett jämviktsläge vilket innebär att plymen inte fortsätter att vandra och där nedbrutet material kontinuerligt kompenseras av transport av material från källan.

3.3.2 Modellens inbyggda begränsningar och osäkerheter

Modellen har genom sin uppbyggnad en del begränsningar som gör att den inte alltid är lämplig att använda beroende på de antaganden som görs i beräkningarna. Det område som Biochlor simulerar antas vara enhetligt vad gäller hydrogeologiska och biologiska egenskaper (Aziz et al, 2000). Detta betyder att samma parametervärden antas vara giltiga inom hela området, med undantag för om föroreningsplymen uppnått jämviktsläge då två distinkta zoner kan modelleras. Det är inte bara akvifären som antas

vara homogen utan också grundvattenflödet genom det. Dessa antaganden gör att modellen inte klarar av att simulera områden där komplexa flödesmönster existerar på grund av pumpanordningar eller de fall där en vertikal flödesgradient påverkar föroreningstransporten. Modellen kan inte heller simulera föroreningstransport i områden med stora hydrogeologiska variationer. För områden med komplexa spridningsmönster av förorening krävs mer avancerade modeller för att erhålla användbara resultat. En sak har dock alla modeller gemensamt och det är att resultaten aldrig kan bli säkrare än de indata som används vid beräkningarna. De data som krävs av Biochlor för att utföra simuleringar beskrivs i avsnitt 3.3.3.

3.3.3. Data

Simuleringarna bygger på data om fältplatsens hydrogeologiska förhållanden, områdets kapacitet till mikrobiell nedbrytning och föroreningsskällans storlek. Uppmätta föroreningshalter inom det simulerade området kan användas för att jämföra de simulerade resultaten med verkliga fältdata. Ju fler indata som kommer från fältundersökningar desto tillförlitligare resultat uppnås. Det är viktigt att de värden som används speglar verkligheten så långt som möjligt antingen genom att de bestämts i fältundersökningar eller att rimliga uppskattningar gjorts.

3.3.3.1 Hydrogeologiska data

Grundvattnets hastighet per år anges vilket avgör med vilken hastighet föroreningen transporteras. Dispersion av föroreningen beräknas ske i horisontellt och vertikalt led, dock antas vattenflödet vara tillräckligt snabbt för att dispersion på grund av molekylär diffusion kan bortses ifrån. Denna förenkling är inte alltid lämplig vid transport genom leror. Adsorption av förorening sammanfattas i en enda retardationskoefficient och Biochlor tar i sina beräkningar inte hänsyn till att olika föreningar retarderas i olika hög grad. Vanliga värden på retardationskonstanten för klorerade lösningsmedel ligger mellan 1-6. Adsorptionen förutsätts vara en reversibel process och beskrivs som ett linjärt samband (ekv.2, avsnitt 2.2.3).

3.3.3.2 Nedbrytningskonstanter

Nedbrytningsreaktionen antas vara av första ordningens kinetik vilket innebär att nedbrytningshastigheten är proportionell mot koncentrationen av ämnet. Den totala effekten av alla faktorer som påverkar nedbrytningens hastighet summeras i nedbrytningskonstanten λ som uttrycks i tid med enheten [1/år]. Förändring av den ursprungliga föroreningens koncentration beror av den ursprungliga koncentrationen och nedbrytningskonstantens värde (ekv.9). De intermediära föreningarnas koncentrationsförändringar beror av både sin egen och den ursprungliga produktens nedbrytningskonstant (ekv.10).

$$\text{Förändring av [PCE]} = -\lambda_{\text{PCE}} [\text{PCE}] \quad (9)$$

$$\text{Nettoförändring av [TCE]} = \lambda_{\text{PCE}} [\text{PCE}] - \lambda_{\text{TCE}} [\text{TCE}] \quad (10)$$

Genom att sätta alla nedbrytningskonstanterna till noll simuleras det fall då spridning av förorening bara påverkas av abiotiska faktorer. Värdet på nedbrytningskonstanterna har stor påverkan på resultaten och för höga eller låga värden kommer att ge en över-

respektive underskattning av den pågående biotransformationen. Fältspecifika nedbrytningskonstanter är att föredra framför litteraturvärden eftersom förutsättningarna för nedbrytning varierar i hög grad från plats till plats. Nedbrytningskonstanter som passar det simulerade området kan genereras genom att för varje förening variera nedbrytningskonstanterna tills simulerade halter överensstämmer med värden uppmätta i fält.

3.3.3.3 Simuleringens utbredning

Simuleringens utbredning gäller både i tid och rum. I modellen anges hur många år framåt simuleringarna ska pågå. Området som simuleringarna kommer att inbegripa definieras med avseende på längd och bredd.

3.3.3.4 Föroreningskällan

Källans storlek och utbredning kan varieras i modellen. Källans föroreningshalter anges och även om dessa minskar med tiden eller om mängden förorening som tillförs grundvattnet är konstant.

3.3.3.5 Simuleringar

Resultaten kan beräknas över hela området eller längs en flödeslinje utgående från källan.

4 FALLSTUDIE STARTVÄTTEN

Inom kemtvättsindustrin har kemikalierna PCE och TCE använts sedan länge och idag kvarstår föroreningar i mark och vatten på ett flertal platser i samband med kemtvättverksamhet. En sådan plats är belägen i Linköping där kemtvätten Startvätten AB varit i drift sedan 50 –talet och fortfarande är aktiv. Vid miljötekniska markundersökningar på fastigheten inför en utbyggnad av den befintliga byggnationen upptäcktes 1998 föroreningar i grundvattnet bestående av PCE och dess nedbrytningsprodukter samt olja. Eftersom nedbrytningsprodukter existerar på fastigheten har bevisligen nedbrytning av utsläppet skett. Den aktuella frågeställningen är om nedbrytning pågår och i så fall om den kommer att fortskrida i en sådan omfattning att den kan reducera mängden förorening i mark och vatten till acceptabla nivåer.

4.1 FASTIGHETEN

Kemtvätten är belägen inom Steninge industriområde centralt inom Linköpings kommun. Fastigheten utgörs av en hörntomt med en area av ca 1500 (25X60) m² (Carl Bro Tellus Miljömanagement AB, 2003). Området omges av gatorna Industrigatan, Timmermansgatan, Sveagatan och på dess östra sida gränsar den mot en bebyggd fastighet Innan kemtvättsverksamheten startades nyttjades lokalerna av en bilverkstad. En karta över fastigheten presenteras i figur 4.

4.2 UPPKOMST AV FÖRORENING

De klorerade lösningsmedel som använts på fastigheten är huvudsakligen PCE men även TCE har ingått i kemtvättsprocessen. Enligt Startvättens VD Hans-Guy Heneståhl existerade det en maskin som var avsedd för tvätt med TCE då han började arbeta vid kemtvätten år 1963 medan resten av maskinerna tvättade med PCE. Bruket av TCE ersattes i mitten av 1960-talet helt av PCE (Carl Bro Tellus Miljömanagement AB, 2003) varför hantering av TCE på fastigheten har varit i väldigt liten skala. På grund av detta anses TCE som existerar på fastigheten vara en produkt från nedbrytning av PCE och ej vara del av den ursprungliga föroreningen. Tidsmässigt har läckage av PCE inträffat från det att kemtvätten startades 1955 fram till 1997 då ett slutet system för hanteringen av tvättvätska infördes. Utsläpp av förorening till mark och grundvatten har till största delen uppstått vid påfyllning av PCE till förvaring i tank utanför den dåvarande kemtvättsbyggnaden. Förutom klorerade lösningsmedel är området även förorenat av stora mängder olja. Källan till denna oljeförorening har ännu inte uppdagats trots flertalet undersökningar utförda både på kemtvättsfastigheten och på grannfastigheten belägen öster om kemtvätten.

4.3 FÄLTUNDERSÖKNINGAR

Studien syftar till att analysera data med avseende på den spridning och nedbrytning som sker av förorening. Det är av stor vikt att ha kännedom om vad som undersökts på och i närheten av fastigheten för att veta vilken sorts data som finns tillgängliga. Här följer en sammanfattande redogörelse för vad fältundersökningarna har haft för syfte och vilka mätningar som genomförts.

4.3.1 Geotekniska undersökningar

De geotekniska undersökningarna påbörjades inför en planerad utbyggnad av kemtvättens lokaler varvid förorening upptäcktes vilket därmed ledde till ytterligare utredningar i samband med installation av en reaktiv barriär (avsnitt 4.3.2). Geotekniska undersökningar utfördes under hösten/vintern 1998-1999 i syfte att få kunskap om föroreningshalter samt geotekniska och geohydrologiska förhållanden inom fastigheten.

Totalt utfördes viktsondering i 8 punkter, jord- och bergsondering till berg i 5 punkter och jordprov med skruvborr för jordarts- och kornstorleksbestämning i 12 punkter. För provtagning av grundvattnet installerades elva grundvattenrör på olika platser och olika djup inom fastigheten. Rören består av ofärgad, härdad polyetenplast (PEH) och har en intagsdel på en meter med 0,3 mm breda slitsar. Eftersom vatten därmed hämtas in över ett intervall av en meter kommer det mest vattenförande jordlagret att tillföra mer vatten och därmed utgöra en större del av det totala provet. Vattenprov inhämtades vid ett eller två tillfällen från varje grundvattenrör och föroreningshalterna fastställdes. Vatten från sju av provtagningspunkterna analyserades dessutom för ett antal oorganiska parametrar såsom syre och sulfatinnehåll. Grundvattenytans nivå registrerades och i fem av rören genomfördes även slugtest* för att bestämma akvifärens hydrauliska egenskaper (VBB VIAK AB, 1999).

4.3.2 Reaktiv barriär

Inom ett forskningsprojekt installerades en reaktiv barriär på fastigheten (fig.4) med syftet att utvärdera saneringsmetoden under svenska förhållanden. Projektet uppfördes i pilotskala och barriären dimensionerades inte för en fullständig rening av utsläppet. Barriären innehåller nollvärt järn i form av järnspån som reagerar med de klorerade föreningarna i grundvattnet som passerar genom den. Resterande produkter efter rening utgörs av tvåvärt järn, klor och etengas. Vid installationen av den reaktiva barriären installerades tjugo grundvattenrör varav tolv stycken var placerade i direkt kontakt med barriären och resterande fördelades jämnt uppströms respektive nedströms barriären. I likhet med de tidigare installerade rören utgjordes intagsdelen av en meter, vilket ger ett slags medelvärde av föroreningshalten över detta intervall (Envipro miljöteknik AB, 2001). Utöver dessa provtagningar inhämtades vattenprov i ytterligare två punkter (SU1, SU2) belägna uppströms respektive nedströms barriären (Bohman, 2001). Dessa prov togs med syftet att utvärdera ett annat tillvägagångssätt vid provtagning av lättflyktiga klorerade organiska föreningar. Proven pumpades upp genom tunna teflonslangar till speciella flaskor för att minimera kontakt med luft och på så sätt minska avdunstningen av förorening. Generellt dokumenterades även högre halter av klorerade föreningar i dessa prov i jämförelse med de resterande proven; exempelvis mer än fördubblades den högsta halten vinylklorid från 0,069 mg/l till 0,15 mg/l. Metoden möjliggjorde även provtagning på ett specifikt djup och inte över ett intervall vilket gav en mer detaljerad bild av föroreningsens variation med djupet (Bohman, 2001). Provtagning ägde rum under hösten 2000 och våren 2001. Grundvattennivåer registrerades och i samband med detta dokumenterades även förekomst av olja (VBB

* Testet utförs genom att vattenytan höjs genom påfyllning av vatten eller nedsänkning av en kropp (slug) och återgången till den ursprungliga nivån studeras.

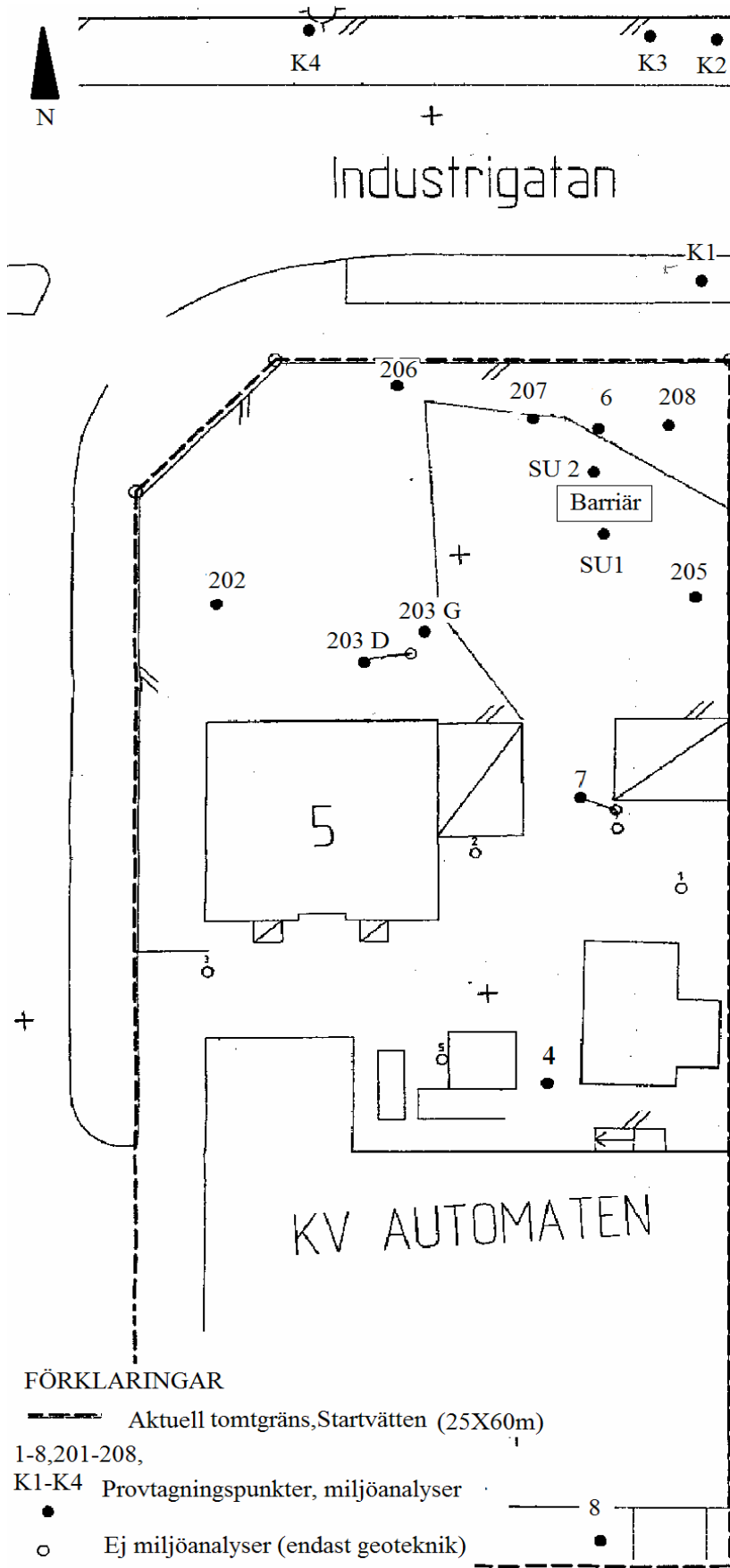
VIAK AB, 1999). Till vilken grad barriären renade grundvattnet var svårt att fastslå på grund av att grundvattnet inte passerade genom barriären som beräknat.

4.3.3 Kontrollprogram

De senaste provtagningarna har tagits inom kontrollprogrammet vars syfte var att bevaka och kontrollera eventuell förorenings-spridning från tomten. Fyra kontrollpunkter, K1-K4, upprättades utanför fastigheten nedströms utsläppet (fig.4). Rören installerades på ett djup av fyra till fem meter under markytan med ett undantag, K3, som installerades grundare vid uppskattad grundvattenyta för att möjliggöra provtagning av ytligare grundvatten. Mätningar utfördes vid tre olika tillfällen under hösten 2000 och våren 2001. Provtagningspunkterna reviderades under programmets gång och två rör i den nordöstra delen av fastigheten inkluderades, rör 6 och rör 208. Proverna analyserades för klorerade föroreningar och vid varje tillfälle bestämdes även koncentrationen olja i ett av vattenproven (VBB VIAK AB, 2000).

4.3.4 Befintlig fältutrustning

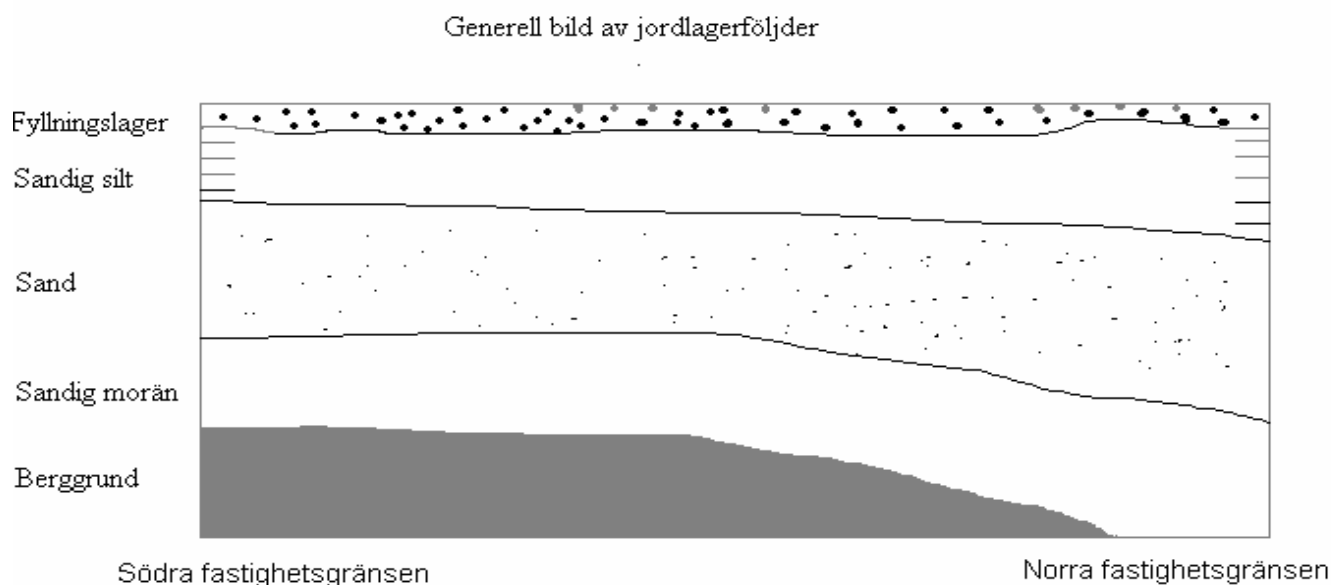
Under hösten 2000 skedde en utbyggnad av de befintliga lokalerna och idag är större delen av fastigheten bebyggd och i princip hela tomten är belagd med asfalt. Efter ombyggnaden är nu enbart fyra grundvattenrör åtkomliga inom fastigheten. Tre av dessa grundvattenrör (207, 6, 208) är belägna i fastighetens nordöstra hörn och det fjärde (8) är beläget söder om kemptvätten (fig. 4). De fyra grundvattenrör som installerades inom kontrollprogrammet är alla satta ur funktion. Provtagningspunkterna SU1 och SU2 är numera överasfalterade men de är täckta med metallock vilket innebär att de kan lokaliseras under asfalten med hjälp av en metalldetektor.



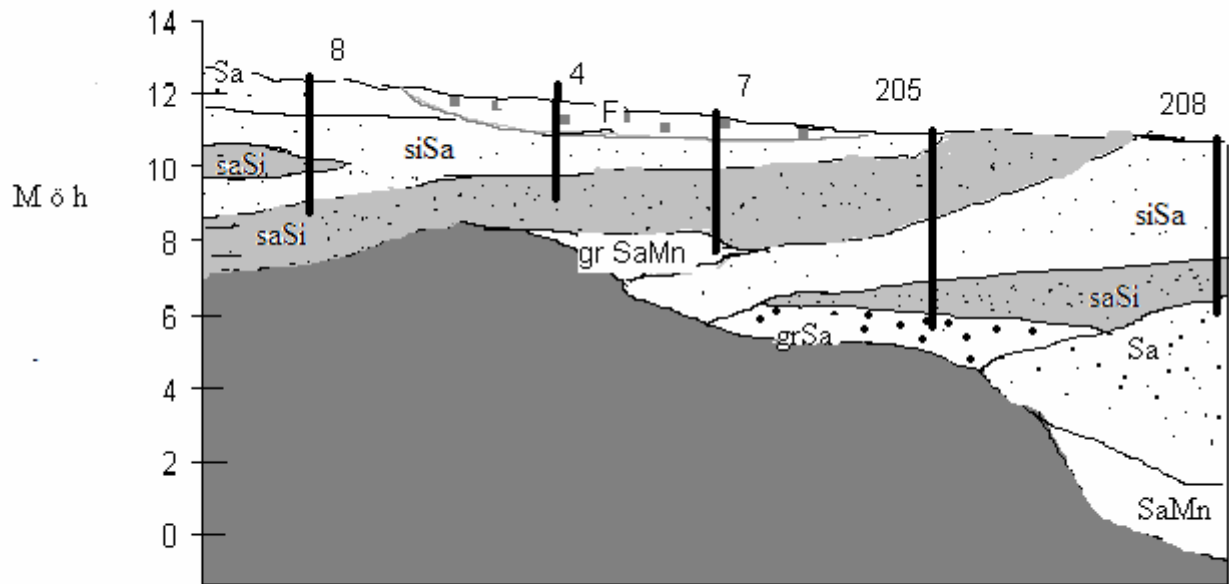
Figur 4 Karta över Startvätten

4.4 GEOLOGISKA FÖHÅLLANDEN

I dagsläget är i stort sett hela fastigheten bebyggd eller täckt av asfalt. Därunder följer ett fyllningslager, 0,2-0,5 m, som huvudsakligen består av sand och/eller grus men även lera, silt och mull kan förekomma. I några punkter har ett så tjockt fyllningslager som 1,5 m uppmätts. Inom de översta 1,5 m har inslag av torrskorpelera påträffats. Efter fyllningslagret följer ett lager av sandig silt med en tjocklek på 1 till 5 meter. Under detta lager ligger det generellt sett ett lager sand, i vissa fall blandat med grus, under detta lager men det kan även vara sandlagret som överlagrar silten och ibland förekommer flera skikt varvade om vartannat. Sandlagrets tjocklek varierar mellan 0,5 till 4 meter. Ovanför berggrunden ligger ett lager av sandig morän som är mellan 0,5 till 6 meter tjockt. I vissa fall har ett lager av silt påträffats mellan berggrunden och den sandiga moränen. Den fasta berggrunden lutar generellt sett norrut. Djupet till berg varierar mellan 5 till 12 meter och även jordlagrens tjocklek skiftar inom fastigheten. Jordens relativa fasthet är hög till mycket hög undantaget fyllningslagret (VBB VIAB AB, 1999). I figur 5 A och B presenteras en generell bild av de olika jordlagerföljderna som sedan följs av en mer realistisk genomskärning av jordprofilen längs fastighetens hela östra sida baserad på geotekniska profiler från punkterna 8, 4, 7, 205 och 208. Dessa punkter ligger inte längs en linje och av de geotekniska profilerna som använts är det enbart i punkt 205 som berggrundens nivå fastslagits. På grund av detta är bilden ingen exakt avbildning utan enbart en tolkning av verkligheten.



Figur 5A Generell bild av jordlagerföljder



Jordprofil längs fastighetens östra gräns

saSi= Sandig silt siSa = Siltig sand Sa = Sand grSa = Grusig sand
 SaMn = Sandig morän gr SaMn = Grusig sandig morän F= Fyllning

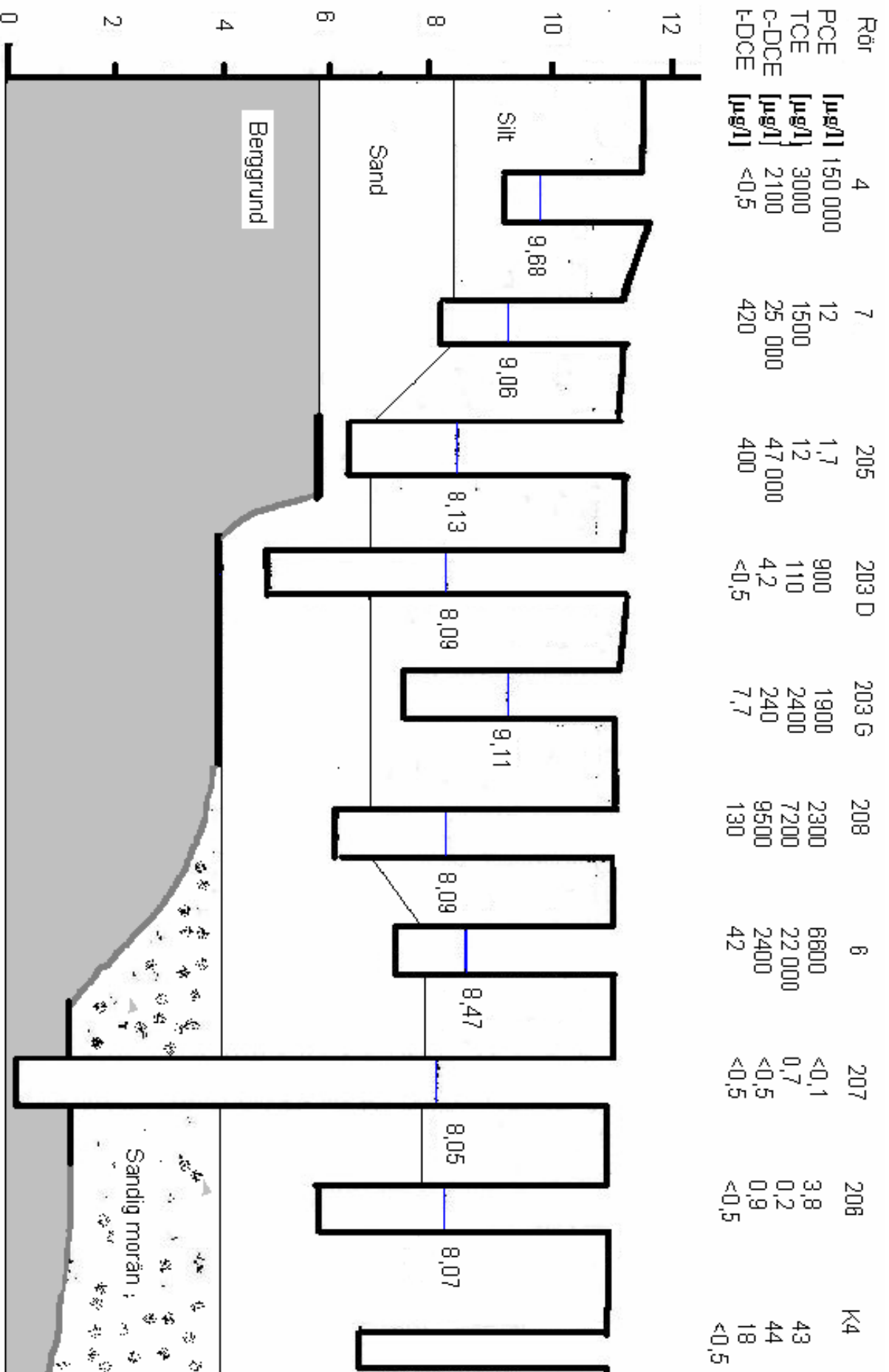
Figur 5B Jordprofil längs fastighetens östra gräns

4.5 HYDROGEOLOGISKA FÖRHÅLLANDEN

Transport av förorening kommer framförallt att ske med grundvattnet. Föroreningsituationen påverkas därmed i hög grad av grundvattnets flöde i form av dess riktning och storlek.

4.5.1 Grundvattenytans nivå

Grundvattenytans nivå varierar mellan två till tre meters djup beroende på i vilket jordlager mätningen utfördes. I de grundvattenrör som tillfördes vatten från lagret med sandig silt låg grundvattnet cirka två meter under markytan medan den låg en meter djupare i de rör som var installerade i sanden. Det höga vattentrycket i silten visar på att den utgör ett tätt lager som begränsar den vertikala strömningen ner till det underliggande sandlagret vilket helt skulle ha utjämnat skillnaderna i grundvattnets nivå. De porösare lagren har en högre permeabilitet och större förmåga att leda undan vatten. Detta innebär att sanden och silten utgör två skilda dock inte helt åtskilda, system inom vilka förutsättningar för spridning av förorening är olika. De rör som uppvisar liknande vattentryck tillhör samma hydrogeologiska enhet. I figur 6 presenteras en förenklad bild av rörens position i jordlagren utifrån vattenytans nivå och uppmätta föroreningshalter i dessa rör. För rörens placering på fastigheten se figur 4.



Figur 6 Grundvattnenivåer och föroreningshalter.

4.5.2 Grundvattnets hastighet

Horisontellt är grundvattenflödet i huvudsak riktat norrut. Vattnets hastighet beror på den hydrauliska konduktiviteten, jordens porositet* och grundvattenytans lutning, gradient se ekvation...

$$Vg = K \frac{D_h}{n}$$

Vg = Grundvattnets hastighet [m/s]

K= Hydraulisk konduktivitet [m/s]

$\frac{D_h}{D_x}$ = Grundvattenytans vertikala lutning per meter, gradient [m/m]

n = flödesporositet

Hydraulisk konduktivitet är ett mått på markens kapacitet att leda vatten. På fastigheten har den hydrauliska konduktiviteten undersökts i fem olika punkter vilket huvudsakligen gav värden mellan $1 \cdot 10^{-5}$ och $5 \cdot 10^{-5}$ m/s vilka presenteras i tabell 5. Jordens porositet antas vara 30 % (VBB VIAK AB, 1999).

Tabell 5 Hydraulisk konduktivitet (VBB VIAK AB, 1999)

Rör	Djup [plushöjd]	Jordart	Medelvärde hydraulisk konduktivitet [m/s]
202	-1,3	Siltig sand	1,0 E-5
203G	7,3	Sand	9,6 E-6
206	5,9	Grusig sand	Svårt att mäta, uppskattat till 1,0 E -3
207	0,3	SaF	4,2 E -5
208	6,0	Sand	1,4 E-5

Värdet av den hydrauliska konduktiviteten påverkas av vilka vattenförande lager som ligger inom det intervall av en meter som rörens intagsdel skär igenom. Ju tätare packad jorden är desto lägre blir genomsläppligheten vilket leder till att silt har lägre konduktivitet än sand som i sin tur har lägre värde än grus. Eftersom de olika jordmaterialen ligger varvade i skikt finns det linser med högre respektive lägre genomsläpplighet på olika djup inom fastigheten. De översta marklagren består av silt eller sand men även av blandningar utav dessa två material. Den hydrauliska konduktiviteten i dessa lager kommer att anta värden som är högre än för ren silt men lägre än för ren sand. Grundvattnets hastighet beror även på den existerande gradienten i jordlagret. Generellt gäller att grundvattengradienten är liten i området, vilket tillsammans med den täta jorden resulterar i en låg strömningshastighet. Eftersom silt utgör det tätaste materialet bör grundvattnets hastighet här vara lägst, däremot har detta lager högre gradienter varierande mellan 2,5-5 % vilket ökar hastigheten.

* Porositet är den andel av marken som utgörs av hålrum uttryckt i procent.

Sanden har högre hydraulisk konduktivitet men en mycket lägre, i vissa fall ingen mätbar, gradient. Exempel på grundvattenhastigheter som kan existera på fastigheten presenteras i tabell 6.

Tabell 6 Beräknade grundvattenhastigheter
⁴ (Freeze & Cherry, 1979)

Jordart	K [m/s]	Gradient [-]	Grundvattenhastighet [m/år]
Siltig sand	$1 \cdot 10^{-5}$	0,048	50
Sand	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,004	5,3
Silt	$1 \cdot 10^{-7}$ ⁽⁴⁾	0,048	0,5
Sandig silt	$1 \cdot 10^{-6}$	0,048	5

Dessa lager ligger på vissa platser tätt varvade ned till omkring 6 meters djup i jordprofilen vilket skapar ett komplext strömningsmönster.

4.6 TILLGÄNGLIGA DATA FÖR ANALYS AV NATURLIG NEDBRYTNING

Målsättningen är att kvantifiera den nedbrytning av utsläppet som sker naturligt baserat på de data som finns tillgängliga. Fältdata har däremot inte inhämtats med detta som ursprungligt syfte och följden blir att trots tillgången till en stor mängd data kvarstår osäkerheter.

Provtagningspunkterna är utspridda inom fastigheten vilket innebär att de ej är tagna längs någon bestämd flödeslinje från källan. Proverna är inhämtade från olika djup och därmed även från olika jordlager som har tillförts en varierande mängd förorening. På grund av att provtagningsdjupet varierar samt att flödesriktningen resulterar i att vissa mätpunkter tillförs mer material försvåras uppskattning av hur föroreningens sammansättning förändras med horisontellt och vertikalt avstånd från utsläppskällan. Vattenprover hämtade från olika jordlager klarlägger spridning till de olika lagren men kan ej jämföras för att fastställa effekten av nedbrytning eftersom förutsättningarna för transport, utspädning och nedbrytning inte är desamma. För att bedöma förutsättningarna för kontinuerlig mikrobiell nedbrytning är det av vikt att känna till de omgivande förhållandena. En del av de faktorer som har stor påverkan på reduktiv deklorering, (tabell 4, avsnitt 2), dokumenterades men inte vad gäller alla rör. Den största delen av data är från åren 1998 och 1999 vilket beskriver den föroreningssituation som rådde då och inte dess förändring med tiden. De senaste provtagningsarna har utförts inom kontrollprogrammet då även två grundvattenrör som installerades 1998 återigen nyttjades. Dessa prover visar föroreningshalternas förändring under denna tidsperiod i just dessa två punkter men samma utveckling behöver inte ha skett över hela fastigheten. Ju fler faktorer som skiljer provtagningspunkter åt desto svårare är det att utvärdera data eftersom förändringar i föroreningshalter beror på fler faktorer än enbart naturlig nedbrytning. Den aktuella fältplatsens naturliga variationer gör föroreningssituationen mer svårtolkad.

4.7 FÖRORENINGENS UTBREDNING

Först diskuteras förekomsten av klorerade lösningsmedel och olja i grundvattnet och därefter presenteras föroreningshalter i jord.

4.7.1 Föroreningskällan

Den största delen av utsläppet antas ha skett i området där påfyllning och förvaring av PCE ägde rum utanför den dåvarande kemtvättsbyggnaden. Den mätpunkt som befinner sig i detta område är rör 4 (fig.4) och det är här de högsta halterna av PCE påvisats. Under geotekniska undersökningar år 1998 dokumenterades de halter som presenteras i tabell 7. Vattenprovet är taget ca 3 meter under markytan vid grundvattenytan i sandig silt, rör 4.

Tabell 7 Föroreningshalt rör 4 och vattenlöslighet
⁵(VBB VIAK AB, 1999), ⁶(Internetreferens 2, 2004)

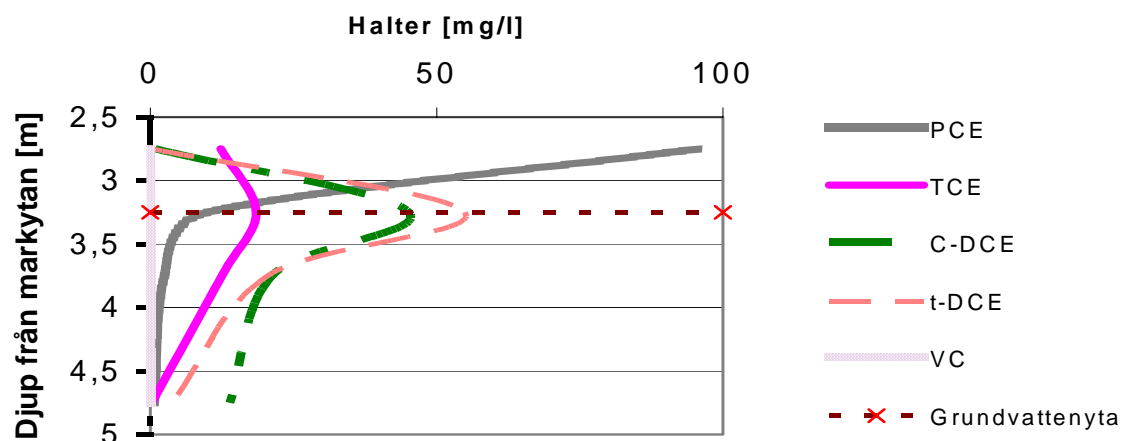
Förorening	PCE	TCE	c-DCE	t-DCE
Uppmätt halt [mg/l] ⁽⁵⁾	150	3	2,1	< 0,0005
Löslighet i vatten [mg/l H ₂ O] 25 ° C ⁽⁶⁾	150	1100	3500	6300

Genom att jämföra koncentrationerna med ämnenas löslighet i vatten ser man att den uppmätta halten av PCE är så hög att vattnet är mättat. Detta pekar på att det fanns och eventuellt fortfarande finns PCE i marken vid och under grundvattenytan som löser upp sig i grundvattnet. Exakt hur djupt föroreningskällan sträcker sig är ej dokumenterat eftersom inga undersökningar eller provtagningar utförts invid den dåvarande kemtvättsbyggnaden djupare än tre meter under markytan.

4.7.2 Horisontell och vertikal spridning

Klorerade lösningsmedel i grundvattnet finns spridda över i stort sett hela fastigheten i varierande halter. De högsta halterna PCE är uppmätta nära kemtvättsbyggnaden och på tomtens nordöstra hörn invid grannfastigheten och mot Industrigatan medan halterna uppströms kemtvätten och på tomtens västra del är låga (VBB VIAK AB, 1999). Denna fördelning kan förklaras av föroreningsens spridning med grundvattnet som flödar norrut från kemtvättsbyggnaden. Trots att höga halter klorerade lösningsmedel existerar i grundvattnet nära fastighetsgränsen mot Industrigatan visar analyser (VBB VIAK AB, 2000) på låga halter (<0,1 –100 µg/l) norr om fastigheten. Analysresultaten visar dock att de högklorerade föreningarna PCE och TCE ej har brutits ned utan fortfarande är närvarande på ett avstånd av omkring 50 meter från den ursprungliga kemtvättsbyggnaden. Nedbrytningsprodukter förekommer i höga halter och fördelningen mellan PCE och dess nedbrytningsprodukter skiftar mellan olika mätpunkter och med djupet.

I samband med utvärdering av den reaktiva barriären togs prover på varierande djup men på samma plats (Bohman, 2001). Detta gjordes i punkterna SU1 och SU2 vilka är belägna uppströms respektive nedströms barriären (fig.4). Vattenproven togs mellan 2,75 och 4,75 meters djup med en halvmeters mellanrum, dock fungerade det bara att få vatten från 3,75 meter under markytan och nedåt i SU2. Resultaten från rör SU1 presenteras i figur 7 men även SU 2 visade samma variation med djupet från de mätresultat som erhöles. Den högsta halten PCE uppmättes kring grundvattenytan för att sedan avta med djupet. Med minskad halt PCE ökade successivt halterna av nedbrytningsprodukter vilket påvisar biologisk nedbrytning. Under djupet 3,25 meter i SU1 minskade samtliga halter vilket tyder på en utspädningseffekt (Bohman, 2001). Förändringen kan bero av övergång till ett nytt jordlager. Mikrobiell nedbrytning förändrar sammansättningen av utsläppet både i horisontellt och vertikalt led.



Figur 7 Förändring av föroreningshalter med djupet (Bohman, 2001)

Uppmätta värden på fastigheten tyder på att den största mängden klorerade lösningsmedel är belägen på ett djup av 3-5 meter vilket är invid och under grundvattenytan. Generellt består jordlagren på detta djupintervall av sandig silt eller sand. Utsläpp har skett till de övre liggande lagren och transporteras i högre grad horisontellt inom dessa lager än vertikalt.

Den högsta halten av PCE, förutom invid källan (rör 4) uppmättes i det nordöstra hörnet av fastigheten i rör 6 som till största del är installerad i siltig sand. Halten TCE är även den högst uppmätta på fastigheten i detta rör. Rör nummer 208 och 207 är också placerade i det nordöstra hörnet men på andra djup och i andra jordlager. Rör 208 når ner i sandlagret medan 207 sitter ännu djupare i det lager sandig morän som överlagrar bergrunden. För rörens placering se karta, figur 4. I tabell 8 presenteras föroreningshalterna som erhöles vid undersökningarna från 1998/99 utförda av VBB VIAK AB.

Tabell 8 Föroreningshalter (VBB VIAK AB, 1999)

Provtagningspunkt och datum	Djup under markytan [m]	PCE [µg/l]	TCE [µg/l]	c-DCE [µg/l]	t-DCE [µg/l]
6 980925	4,02	6600	22000	2400	42
208 981216	5,2	2300	7200	9500	130
207 981216	10,86	<0,1	0,7	< 0,5	<0,7
207 990118	10,86	2,3	38	14	<0,5

Klorerade lösningsmedel har transporterats från källan och trots avståndet är halterna av PCE och framförallt av TCE höga i rör 6. Halterna i rör 207 visar att föroreningen är närvarande i silten och sanden ned till ett djup av 5 meter men att den vandrar inom silt- och sandlagren och inte sjunker till det djupare belägna lagret av sandig morän som här överlagrar berggrunden. Förorening har inte heller tillförts horisontellt från källan på detta djup. Ytterligare provtagning av grundvattnet i den sandiga moränen har skett i det djupast belägna röret, 202, som är placerat på 12,5 meters djup på fastighetens västra del. Den högsta halten som här dokumenterades var 190 µg/l PCE.

Klorerade lösningsmedel tenderar att sjunka vilket väcker funderingar om förorening spridit sig ända ner till berggrunden. Enligt resultaten ovan förefaller det som att berggrund som överlagras av sandig morän inte nås av stora mängder förorening. Djupet till berggrunden varierar däremot och den överlagras inte alltid av sandig morän. Utöver de två djupa undersökningspunkterna 207 och 202 har berggrundens exakta nivå fastställts i ytterligare två mätpunkter, 203 och 205. Berggrunden påträffades i dessa punkter 5 till 7 meter under markytan där den står i kontakt med sandlagret. Vid punkt 203 har två grundvattenrör installerats på olika djup. Jordprofilen består här av ett övre lager av sandig silt ner till ett djup av 4 meter som sedan följs av ett lager ren sand ned till berggrunden på ca 7 meters djup. Både rör 203 D och 205 är belägna cirka en halvmeter ovanför berggrunden. Rör 205 är installerad i ett lager av grusig sand. I dessa rör uppmättes högre föroreningshalter (tabell 9) än i de djupare belägna rören. Uppmätta värden är dock för låga för att bevisa att förorening i fri fas skulle ha nått ner till berggrund. PCE-halten i rör 205 är låg medan halten c-DCE är den högst uppmätta på fastigheten. Det område där den största risken föreligger för spridning av förorening i fri fas till berggrunden är vid föroreningskällan. Här har berggrundens exakta position inte fastställts men geotekniska undersökningar tyder dock på att berggrunden i detta område kan vara grundare belägen. Inga prover har tagits i området djupare än 3 meter under markytan, rör 4.

Tabell 9 Föroreningshalter (VBB VIAK AB, 1999)

Provtagningspunkt och datum	Djup under markytan [m]	PCE [µg/l]	TCE [µg/l]	c-DCE [µg/l]	t-DCE [µg/l]
203G 981216	3,9	1900	2400	240	7,7
203 D 981216	6,7	900	110	4,2	< 0,5
203G 990118	3,9	580	330	19	< 0,5
203 D 990118	6,7	2400	78	1,7	< 0,5
205 981216	5	1,7	12	47000	400

I provpunkt 203 påvisas även de skillnader i halter som kan existera i de olika jordlagren samtidigt. Sammanfattningsvis verkar förorening främst tillföras de övre lagren av silt och sand och vandrar horisontellt inom dessa jordlager.

4.7.3 Olja

Källan till oljeutsläppet är ej fastställd. Olja är spridd över fastigheten och har påträffats som fri fas och i förhöjda halter i grundvattnet. I tabell 10 presenteras de halter som påträffats vid analys av grundvattnet i ett antal punkter.

Tabell 10 Föroreningshalter ⁷ (VBB VIAK AB, 1999), ⁸ (VBB VIAK AB, 2000)

Provtagningspunkt och datum	Opolära alifater [µg/l]	Tot extraherbara alifater [µg/l]	Tot extraherbara Aromater [µg/l]
203 G 990118 ⁽⁷⁾	<100	<100	<200
203 D 981216/ 990118 ⁽⁷⁾	<100	<100	<200
4 980925 ⁽⁷⁾	290000	340000	32000
K1 001005 ⁽⁸⁾	2300	1200	<100
6 010207 ⁽⁸⁾	70000	42000	500

Dessa värden är att jämföra med Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för miljö kvalitet (tabell 11).

Tabell 11 Bedömningsgrunder olja (Internetreferens 3, 2004)

Tillstånd	Mindre allvarligt	Måttligt allvarligt	Allvarligt	Mycket allvarligt
Opolära alifatiska kolväten [µg/ l]	< 100	100-300	300-1000	> 1000
Totala extraherbara aromater [µg/ l]	< 100	100-300	300-1000	> 1000

Beträffande opolära alifatiska kolväten är halterna i tabell 10 mycket höga och tillståndet bedöms vara mycket allvarligt i alla mätpunkter förutom i punkt 203. De uppmätta halterna av aromater är lägre och det är enbart halten i rör 6 som bedöms ge upphov till ett tillstånd som klassas som allvarligt.

4.8 EFFEKTEN AV OLJANS NÄRVARO

Klorerade lösningsmedel löser sig lättare i opolära organiska faser än i vatten vilket innebär att vid kontakt med olja kan de klorerade lösningsmedlen gå över i oljefasen. Klorerade lösningsmedel kommer i sådana fall transporteras med oljeskiktet ovanpå grundvattenytan med en annan hastighet än den del av föroreningen som transporteras med djupare grundvatten. Från detta lager kan klorerade lösningsmedel med tiden läcka tillbaka ut till grundvattnet vilket då utgör en sekundär källa till kontamination under en längre period. Eftersom oljan ligger ovanpå vattenytan har den större kontakt med luft

vilket kan leda till ökad avdunstning av klorerade lösningsmedel till luften. Om klorerade lösningsmedel finns lösta i oljan skulle det leda till minskad vertikaltransport genom att en mindre mängd existerar i fri fas som kan fortsätta sin vandring nedåt till djupare skikt. De uppmätta halterna av klorerade lösningsmedel är höga vid grundvattenytan vilket leder till att de båda föroreningarna står i kontakt med varandra på de platser där de samexisterar. Om olja var närvarande då utsläppen ägde rum så har fri fas av klorerade lösningsmedel kommit i kontakt med oljeskiktet på sin väg nedåt genom marken. Oljan kan medföra positiva effekter på den naturliga nedbrytningen i den omgivande marken genom att den tillför det kol som bakterierna behöver för att kunna tillväxa eller genom att nedbrytningen förbrukar syre och skapar mer reducerande förhållanden. Oljans spridning är väldigt godtycklig över fastigheten vilket gör det svårt att bedöma dess påverkan på nedbrytning och spridning men provtagning och analys av oljan skulle fastställa om den innehåller klorerade lösningsmedel.

4.9 MARK

Analys av jorden i närheten av den dåvarande kemtvättsbyggnaden utförda år 1999 (VBB VIAK AB,1999) redovisade värden under detektionsgränsen 0,1 [mg/kg TS]* av klorerad förorening ner till en meter under markytan och enbart oljeförorening i det översta jordlagret (tabell 12).

Tabell 12 Föroreningshalter av olja och klorerade lösningsmedel mark.
(VBB VIAK AB, 1999)

Punkt och djup	PCE [mg/kg TS]	TCE [mg/kg TS]	c-DCE [mg/kg TS]	Tot ext alifater[mg/kg TS]	Opolära alifater [mg/kg TS]	Tot ext aromater [mg/kg TS]
Punkt 3 0-0,5 [m]	-	-	-	220	110	16
Punkt 4 0-0,5 [m]	-	-	-	45	29	3
Punkt 4 1-2 [m]	3200	4,3	<0,1	-	-	-
Punkt 5 1-1,5 [m]	-	-	-	190	150	18
Punkt 5 1,5-2 [m]	250	5,4	0,1	-	-	-

Vid installationen av den reaktiva barriären konstaterades låga halter av förorening i jorden ovanför grundvattenytan och denna jord kunde därmed användas för återfyllning ovanför barriärens reaktiva del. Vid installationen av den reaktiva barriären omhändertogs sammanlagt 48 ton förorenad jord och 6 ton förorenat vatten/slam (SWECO VBB VIAK AB,2001).

I samband med schaktning inför utbyggnad av kemtvättbyggnaden år 2000 utfördes miljökontroll av jordmassorna. Förorenad jord av PCE och olja återfanns vid den östra tomtgränsen norr om den dåvarande kemtvättsbyggnaden och olja påträffades precis norr om den dåvarande kemtvättsbyggnaden där oljetankar förut var placerade, se karta.

* TS anger torrsubstans.

All schaktning utfördes ovanför grundvattenytan och ingen förorening i form av PCE upptäcktes norr om byggnaden där höga halter tidigare konstaterats. Sammanlagt omhändertogs 55 ton förorenad jord från fastigheten(VBB VIAK AB, 2001).

4.10 RÅDANDE FÖRHÅLLANDEN PÅ FASTIGHETEN

Inom fastigheten varierar de rådande förhållandena mellan olika mätpunkter. Sammanlagt har grundvatten från sju rör analyserats med avseende på ett antal av dessa faktorer medan förhållandena är okända i resterande punkter. I tabell 13 presenteras variationen som uppmätts inom fastigheten och även specifika värden från två rör. För en utförligare förklaring av parametrarnas effekt se även (tabell 4, avsnitt 2.5). De två rören är utvalda för att åskådliggöra skillnaden i de rådande omständigheterna och därmed förutsättningar för nedbrytning genom reduktiv deklorering på olika platser inom fastigheten. Alla data är från fältundersökningarna utförda under 1998/99 (VBB VIAK AB, 1999).

Tabell 13 Uppmätta värden inom fastigheten (VBB VIAK AB, 1999)

Parameter som påverkar förutsättningarna för reduktiv deklorering	Värden som påvisar gynnsamma förhållanden för reduktiv deklorering	Variation inom Fastigheten	Rör 208 Sand	Rör 203G Sandig silt
Syrehalt [mg/l]	< 0,5	0,4 - 3,8	0,4	1,3
Nitrat [mg/l]	< 1	< 0,01 - 1,1	<0,01	<0,01
Fe (II) [mg/l]	> 1	< 0,05	<0,05	<0,05
Sulfat [mg/l]	< 20	19 -179	19	65
Sulfid [mg/l]	> 1	Ingen uppgift		
Metan [mg/l]	> 0,5			
Redoxpotential [mv] Uppmätt mot Ag/AgCl elektrod	< 50 millivolt	Osäkra värden 61 -226	122	80
pH	5 < pH < 9	6,93-7,5	6,95	7,12
Organiskt kol [mg/l]	> 20	12- 44	19	13
Temperatur ° C	En temperatur över 20° C accelererar biokemiska processer	Normal grundvattentemperatur		
Koldioxid	>2×bakgrundsvärde	Ingen uppgift		
Alkalinitet mg HCO ₃ /l	>2×bakgrundsvärde	Inga bakgrundsvärden, analyserat 300-400		
Klorid [mg/l]	>2×bakgrundsvärde	Inga bakgrundsvärden, analyserat 38-75		
Väte [nM/l] (nanomol/liter)	> 1	Ingen uppgift.		
Flyktiga fettsyror BTEX	> 0,1	Ingen uppgift		
Bensen, Toluen, Etylbensen, Xylener. [mg/l]	> 0,1	< 0,0002 / 0,19	Ingen uppgift	
Trikloretan	Förekomst av dessa produkter som resultat av nedbrytning ej som del av ursprungligt utsläpp.	JA		
Dikloretan		JA		
Vinylklorid		JA	Ingen uppgift	
Kloretan		JA	Ingen uppgift	
Eten / Etan		Ingen uppgift		

4.10.1 Omgivande redoxförhållanden och närvaro av konkurrerande elektronacceptorer

De uppmätta värdena på redoxpotential som finns tillgängliga är osäkra. Värdena varierar mycket mellan mätpunkterna men även mellan de olika mättillfällena. Överlag är de väldigt höga och ligger över rekommenderade värden (tabell 13). Halten av syre varierar utan att något samband mellan ytligare och djupare beläget vatten och grad av syresättning kan ses. De lägsta värden på 0,4 mg/l har uppmätts i vatten från sandlager vilket skulle gynna reduktiv deklorering. Dock har även sex gånger så höga halter dokumenterats i silten vilket skulle bromsa aktiviteten hos de anaeroba bakterier som genomför nedbrytningen. Halterna av nitrat är låga, de flesta mindre än 0,01 mg/l, vilket innebär att mikrosamhället övergått till att reducera järn eller sulfat. Halterna av Fe (II) är låga vilket indikerar att det eventuellt kan finnas Fe (III) som ännu ej reducerats. Sulfat är vid de flesta mätningarna närvarande i hög halt. Närvaro av metan har inte dokumenterats.

4.10.2 Kolkälla

Halterna av kol ligger mellan 12-19 mg/l med undantag för rör 205 som uppvisar den höga halten på 44 mg/l. Mängden BTEX (Bensen, Toluen, Etylbensen, Xylener) har analyserats i rör 6 och 8. Rör 8 visade väldigt låga halter, mindre än 0,2 µg/l av alla föreningar, medan den sammanlagda halten BTEX i rör 6 blev totalt 0,19 mg/l. Mängden tillgängligt kol verkar enligt uppmätta värden vara begränsad vilket i sin tur kan begränsa den totala nedbrytningen med tiden.

4.10.3 Existerande mikrobkultur och nedbrytningsprodukter

Den mikrobkultur som existerar har bevisligen varit kapabel att reducera PCE ända till vinylklorid eftersom denna nedbrytningsprodukt är närvarande på fastigheten. Om sedan vinylklorid fortsätter att brytas ned, antingen genom reduktiv deklorering eller aeroba processer, är ej dokumenterat.

4.11 ANALYS AV FÖRUTSÄTTNINGARNA FÖR NATURLIG NEDBRYTNING

De värden som redovisas i tabellen speglar olika förutsättningar för reduktiv deklorering att ske. Variationerna gör det svårare att fastslå allmängiltiga förutsättningar för nedbrytning på fastigheten men i de flesta punkter påvisar dokumenterade värden inte så gynnsamma förhållanden för reduktiv deklorering. Grundvattnet från rör 203 G uppvisar höga halter av konkurrerande elektronacceptorer i form av både syre och sulfat medan tillgången på kol är låg. Den mätpunkt som uppvisar de ur nedbrytningssynpunkt bästa förhållandena på fastigheten är 208 vilken är belägen i fastighetens nordöstra hörn. Denna mätpunkt analyserades igen inom kontrollprogrammet vilket visar hur föroreningshalterna förändrats under en tidsperiod av två år just i denna punkt. Data presenteras i avsnitt 4.12.

4.12 FÖRÄNDRING AV FÖRORENINGSSITUATIONEN MED TIDEN

De rör som har provtagits under längst tidsperiod är rör nr 6 och 208 i fastighetens nordöstra hörn. Uppmätta föroreningshalter presenteras i tabell 14.

Tabell 14 Föroreningshalter
⁹(VBB VIAK AB, 1999), ¹⁰(VBB VIAK AB, 2000)

Provtagningspunkt och datum		PCE [mg/l]	TCE [mg/l]	c-DCE [mg/l]	t-DCE [mg/l]
6	98-09-25 ⁽⁹⁾	6,6	22	2,4	0,042
6	01-02-07 ⁽¹⁰⁾	0,8	19	0,83	0,044
6	01-05-29 ⁽¹⁰⁾	1,8	19	1	0,052
208	98-12-26 ⁽⁹⁾	2,3	7,2	9,5	0,13
208	01-02-07 ⁽¹⁰⁾	0,034	4,1	14	0,2

I rör 6 syns en tydlig minskning av PCE medan halterna av TCE och c-DCE är mer konstanta. Nedbrytningen av dessa ämnen är inte lika tydlig eftersom de vid pågående nedbrytning samtidigt tillförs material från föregående nedbrytningssteg. I rör 208 utgör c-DCE den högsta och ökande halten medan halterna PCE och TCE är låga och avtagande. Det här är den utveckling med tiden som kan förväntas vid fortlöpande nedbrytning genom reduktiv deklorering d.v.s en minskning av högklorerade föreningar med en ökning av nedbrytningsprodukt som följd. Gemensamt för båda rören är en svag ökning av t-DCE. Huruvida installation av den reaktiva barriären hösten 2000 har påverkat tillförseln av förorening till de rör (208,6, 207) som är belägna nedströms barriären har ej studerats.

5 BIOCHLOR

Den matematiska modellen Biochlor kan vara ett hjälpmedel för att utvärdera om naturlig nedbrytning är en lämplig saneringsmetod utifrån fältplatsens egenskaper.

5.1 DATA

Så långt det är möjligt ska fältspecifika värden användas i modellen för att uppnå så relevanta resultat för området som möjligt. Här skildras vilka värden som använts i simuleringarna.

5.1.1 Hydrogeologiska data

De högsta halterna av förorening befinner sig till största delen i de övre skikten av silt och sand. Modellen simulerar en homogen hydrogeologisk enhet vilket innebär att transport av förorening med grundvattnet inom båda lagren samtidigt inte kan modelleras. Genom att simulera transport och nedbrytning inom ett lager bestående av sandig silt omfattar simuleringarna den största mängden förorening. En grundvattenhastighet för detta lager på 5 m/år antas i detta lager (tabell 5). Effekten av dispersion är okänd och dispersionskoefficienterna antogs vara låga, nära noll, i både

horisontella och vertikala riktningar. Detta kan få som effekt att nedbrytningen överskattas. Retardationskoefficienten sattes till värdet ett vilket innebär att föreningarna vandrar genom marken utan att adsorberas.

5.1.2 Nedbrytningskonstanter

Fältspecifika nedbrytningskonstanter finns ej tillgängliga. En svårighet med att anpassa nedbrytningskonstanterna efter fältdata är att alla mätvärden inte ligger längs den flödeslinje som simuleras och inte heller inom samma geohydrologiska lager. Nedbrytningskonstanter kan uppnås genom att variera nedbrytningskonstanter tills simuleringsresultaten överensstämmer med fältdata från denna punkt. Provtagningspunkt 6 är den punkt belägen närmast fastighetsgränsen som är installerad i ett skikt med en grundvattennivå som motsvarar det övre skiktet av silt (figur 6). De nedbrytningskonstanter som anpassats efter fältdata från rör 6 uppmätta 980925 (VBB VIAK AB, 1999) presenteras i tabell 15. Nedbrytning av vinylklorid är inte dokumenterad och nedbrytningskonstanten sätts därmed till noll.

Tabell 15 Anpassade nedbrytningskonstanter

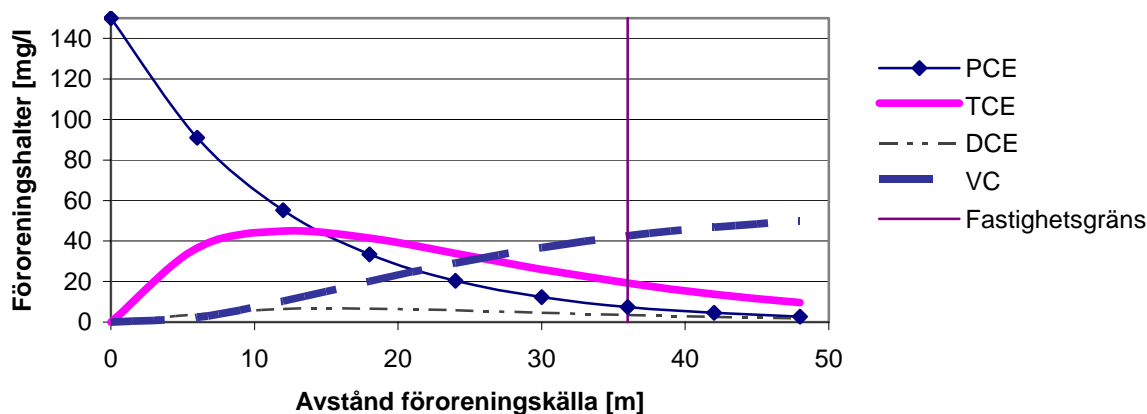
Förening	PCE	TCE	DCE	Vinylklorid
Nedbrytningskonstant λ [1/år]	0,40	0,38	1,8	0,00

5.1.3 Föroreningskällan

Utsläppet förutsätts breda ut sig en halv meter i djupled och vara två meter brett. Förorening består av PCE i den halt som uppmättes i rör 4 på 150 000 $\mu\text{g/l}$. Eftersom föroreningskällans totala volym av residualfas inte är känd är även tidsperioden som PCE kommer att tillföras grundvattnet okänd. Inom simuleringarna kommer antas att källan är konstant vilket simulerar ett 'värre' scenario än det verkliga där föroreningskällan minskar med tiden. Det "verkliga" scenariot har således ej simulerats vilket dock skulle möjliggöras genom kompletterande utredningar.

5.2 RESULTAT OCH KÄNSLIGHETSANALYS

Simulering med de parametrar som beskrivs i 5.1 ger den bild av föroreningssituationen som presenteras i figur 8. Föroreningsplymen når efter cirka 20 år ett jämviktsläge där den inte förändras med tiden utan är statisk med undantag av vinylklorid. Detta beror på att nytt material konstant tillförs från föroreningskällan som antagits vara konstant (5.1.3) och att nedbrytning av vinylklorid inte antas ske (5.1.2).



Figur 8 Simulerad föroreningssituation vid uppnått jämviktsläge

De halter som enligt modellering skulle existera på olika avstånd från föroreningskällan presenteras i tabell 16.

Tabell 16 Simulerade föroreningshalter

Avstånd föroreningskällan [m]	PCE [mg/l]	TCE [mg/l]	DCE [mg/l]	VC [mg/l]
36	7,5	19,2	3,5	42,5
50	2,7	9,7	1,8	49,9
90	0,083	0,6	0,12	56,3
150	0	0	0	0

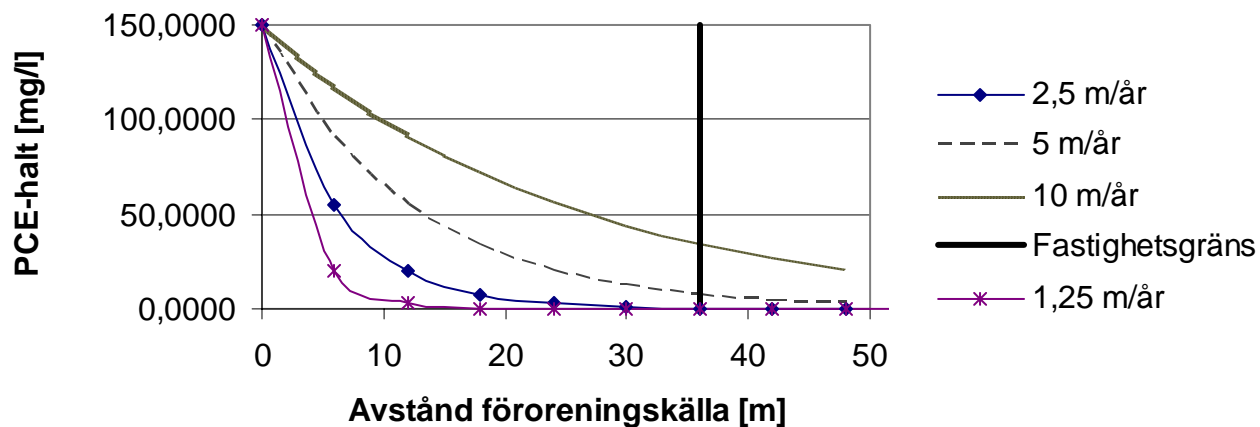
Enligt modelleringarna sträcker sig föroreningssplymen kortare än 150 meter där samtliga simulerade halter är lika med noll.

För att bedöma olika parametrars effekt på föroreningssituationen kan man utföra en känslighetsanalys. Detta innebär att man håller alla parametrars värden fixerade med undantag för den parameter vars effekt ska undersökas. Genom att dubblera och halvera värdet på denna variabel kan man se hur stor den resulterande effekten blir. Detta är framförallt viktigt att veta gällande de parametrar vars värden är hämtade ur litteraturen eller på annat sätt kan vara av hög osäkerhet. Känslighetsanalys utfördes för parametrarna grundvattenhastighet, nedbrytningskonstant och retardationskoefficient. Parametrarnas effekt visas genom de variationer av halter som enligt simuleringarna skulle existera vid fastighetsgränsen under de ovan beskrivna förhållandena.

Tabell 17 Grundvattenhastighetens inverkan på föroreningshalter vid fastighetsgränsen

Grundvattenhastighet [m/år]	PCE [mg/l]	TCE [mg/l]	DCE [mg/l]	VC [mg/l]
1,25	0	0	0	28,4
2,5	0,37	2,1	0,39	55,3
5	7,5	19,2	3,46	42,5
10	35,0	42,0	6,7	19,1

Grundvattenhastighetens inverkan på föroreningssituationen



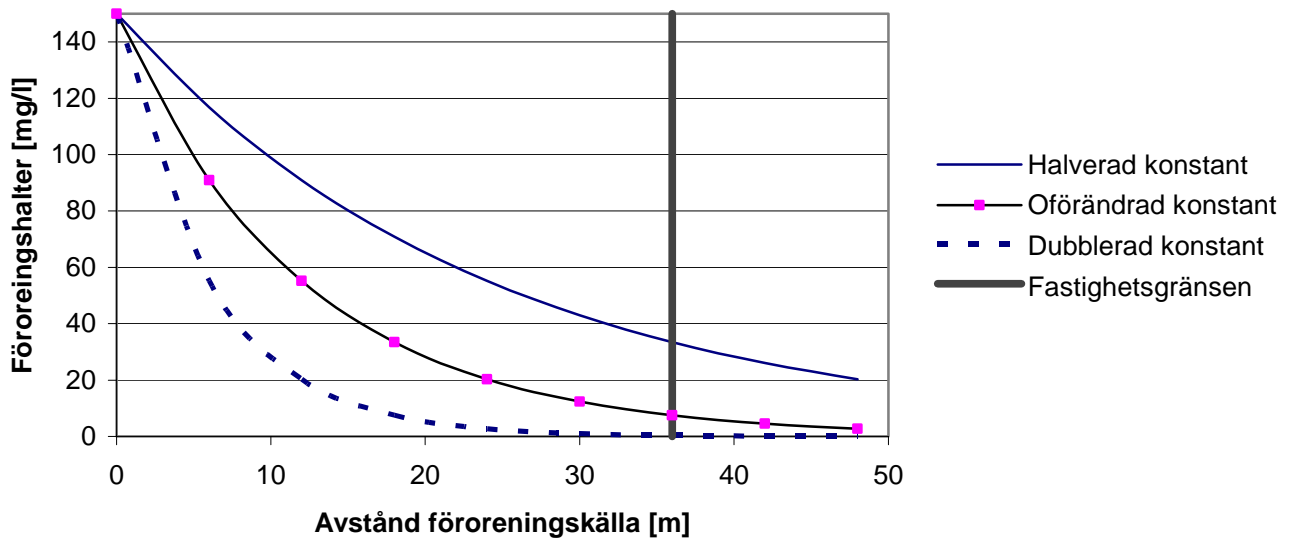
Figur 9 Grundvattenhastighetens inverkan på föroreningssituationen

Som framgår av tabell 17 och figur 9 får värdet på grundvattnets hastighet en stor inverkan på spridning av förorening.

De λ -värden som simulerades fram (tabell 15) halveras ($\frac{1}{2} \lambda$) respektive dubblas (2λ) och tabell 18 presenterar de föroreningshalter som simuleras fram vid fastighetsgränsen.

Tabell 18 Nedbrytningskonstantens inverkan på föroreningshalter vid fastighetsgränsen

Nedbrytningskonstanter λ [1/år]	PCE [mg/l]	TCE [mg/l]	DCE [mg/l]	VC [mg/l]
$\frac{1}{2} \lambda$	33,5	41,4	6,7	20,0
λ	7,5	19,2	3,5	42,5
2λ	0,37	2,1	0,39	55,3



Figur 10 Nedbrytningskonstantens inverkan på föroreningssituationen

Nedbrytningskonstanternas värden påverkar nedbrytningen och är helt avgörande för om naturlig nedbrytning kan sanera marken. Förändring av dessa värden får en stor effekt vid simuleringarna.

Tabell 19 Retardationskoefficienten inverkan på föroreningshalter vid fastighetsgränsen

Retardationskoefficient [-]	PCE [mg/l]	TCE [mg/l]	DCE [mg/l]	VC [mg/l]
1	7,5	19,2	3,5	42,5
2	7,5	19,2	3,5	42,5
4	3,7	9,6	1,7	21,3
6	0	0	0	0

Förändring av retardationskoefficienten har den effekten att föroreningen bromsas upp. Dubbling av koefficienten från ett till två får ingen effekt på simulerade föroreningshalter vid fastighetsgränsen (tabell 19). Däremot minskar mängden förorening som når fastighetsgränsen då koefficienten får värdet 4 och når överhuvudtaget inte fram till fastighetsgränsen då koefficienten sätts till sitt högsta rimliga värde 6.

Känslighetsanalys påvisar de stora skillnader variationer av dessa parametrar får. Eftersom inga av dessa parametrars värden är fastställda ger simuleringarna väldigt osäkra resultat. De många antaganden som görs vid simuleringarna gör att det inte går att dra några tillförlitliga slutsatser utifrån de simulerade resultaten.

6 SLUTDISKUSSION

Mikrobiell nedbrytning av klorerade lösningsmedel under naturliga förhållanden kan erbjuda en metod att sanera utsläpp om de rådande förutsättningarna på platsen är lämpliga. Nedbrytning resulterar alltid i en förändring av föroreningsituationen genom att föreningar med andra egenskaper, både beträffande toxicitet samt spridning, än det ursprungliga utsläppet produceras. Kunskap om nedbrytning blir därmed relevant i riskbedömningar av utsläpp för planering av framtida åtgärder även om dessa inte berör sanering genom naturlig nedbrytning. Naturlig nedbrytning som saneringsmetod kräver bevis för att nedbrytning fortskrider i tillräcklig utsträckning för att kunna rena området och därefter krävs kontinuerlig provtagning ända tills målen för saneringen har uppnåtts. En fallstudie av data från Startvätten, en kemptvättsfastighet som kontaminerats av PCE, syftade till att undersöka om naturlig nedbrytning av utsläppet skulle kunna rena området. Många fältundersökningar har utförts som tillfört kunskaper om fastigheten men tillgängliga data ger ändå inte ett konkret svar på denna komplexa problemställning. Genom undersökningarna har kännedom erhållits om fältplatsens hydrogeologiska variationer vilka gör föroreningsituationen än mer komplex. Här presenteras i punktform tolkningar av föroreningsituationen utifrån tillgängliga data.

- ◆ Marken består av jordlager av silt, sand eller morän med varierande tjocklek, djup och antal skikt. Inslag av grus och lera ökar variationen och skapar ett komplext geohydrologiskt system med olika förutsättningar för transport och nedbrytning av förorening.
- ◆ Utsläppet har framförallt spridits med grundvattnet i de övre skikten av silt och sand där de högsta halterna av förorening uppmätts. Vertikal spridning av förorening till de djupare jordlagren eller berggrund har inte påvisats i någon högre grad av de analyser som gjorts av djupt grundvattnet.
- ◆ Eventuell spridning kan ske med oljeskiktet. Detta skulle klargöras vid analys av oljan med avseende på klorerade lösningsmedel.
- ◆ Generell grundvattenströmning är i nordlig riktning. Höga föroreningshalter har även dokumenterats i fastighetens nordöstra hörn. Störst risk för spridning utanför fastighetsgränsen föreligger i områden norr och öster om Startvätten.
- ◆ Förutsättningarna för reaktiv deklorering skiljde sig i hög grad åt mellan de provtagningspunkter som analyserades med avseende på rådande geokemiska förhållanden. Generellt påvisades inte optimala förhållanden för nedbrytning.
- ◆ Nedbrytning av utsläppet har bevisligen ägt rum eftersom höga halter av nedbrytningsprodukter är närvarande på fältplatsen, dock är nedbrytning av vinylklorid ej dokumenterad.

Den sista punkten avslutas med en stor osäkerhet beträffande fullständig nedbrytning. Osäkerheter finns också om rådande geokemiska förhållanden kan upprätthålla mikrobiell nedbrytning eller om den kommer att avstanna med tiden. Utifrån de data som finns tillgängliga i dagsläget går det ej att kvantifiera nedbrytningen och därmed inte heller att rekommendera naturlig nedbrytning som säker saneringsmetod utan kompletterande analyser.

7 REFERENSLISTA

7.1 INTERNETREFERENSER

- 1 <http://www.epa.gov/safewater>, 2004-08-22
- 2 <http://www.syrres.com/esc/chemfate.htm>, 2004-08-22
- 3 <http://www.naturvardsverket.se/bokhandeln/pdf/620-4918-6.pdf> 2004-09-06
- 4 http://www.slv.se/upload/dokument/Lagstiftning/2000-2005/2001_30.pdf 2004-09-13

7.2 LITTERATUREFERENSER

Aziz, C.E., Newell, C.J., Gonzales, J.R., Haas, P., Clement, T.P., Sun, Y., 2000. BIOCHLOR—Natural attenuation decision support system v1.0. User's Manual, U.S. EPA Report, EPA 600/R-00/008.

Bohman, M., 2001. Nedbrytning av klorerade lösningsmedel i grundvatten med hjälp av reaktiv, permeabel barriär. Examensarbete Stockholms Universitet, Institutionen för Geologi och Geokemi.

Bouwer, E.J., 1994. Bioremediation of chlorinated solvents using alternate electron acceptors, Handbook of bioremediation, Lewis publishers, Boca Raton, FL, s.149-175.

Carl Bro Tellus Miljömanagement AB, 2003. Förorenad mark-miljöstatus och åtgärdsförslag, Linköping.

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.

Envipro miljöteknik AB, 2001. Utvärdering av pilotdemonstration -Reaktiv barriär med järnfilsspån för nedbrytning av klorerade lösningsmedel, Linköping.

Ferguson, J.F., Pietari, J.M.H., 2000. Anerobic transformations and bioremediation of chlorinated solvents: Environmental Pollution 107: 209-215.

Freeze, R.A. & Cherry, J.A., 1979. Groundwater. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs. 604s.

Naturvårdsverket, ..., 4918 Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, Förorenade områden.

McCarty, P.L., Semprini, L., 1994. Bioremediation of chlorinated solvents using alternate electron acceptors, Handbook of bioremediation, Lewis publishers, Boca Raton, FL, s.149-175.

Rivett, M.O., 1995. Soil-gas signatures from volatile chlorinated solvents: Borden Field experiments : Ground Water, 3(1): 84-98.

Sander Rolf, 1996, Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, Centre for Atmospheric Chemistry, Kanada.

SWECO VBB VIAK AB, 2001. Startvätten AB Förorenad mark-dagslägesrapport, Linköping.

U.S. EPA, 1998. Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water. EPA/600/R- 98/128, USA.

VBB VIAK AB ,1999. Delrapport 2 – Fältundersökningar, Linköping.

VBB VIAK AB, 2000. Startvätten kontrollprogram, Linköping.

VBB VIAK AB, 2001. Startvätten miljökontroll av jord vid schaktningsarbeten i samband med byggnation, Linköping.