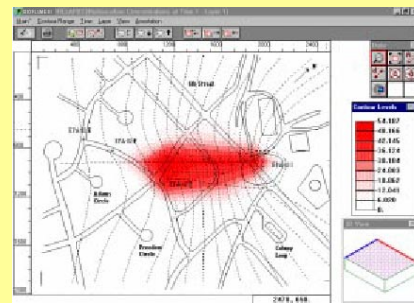




STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT
SWEDISH GEOTECHNICAL INSTITUTE



Naturlig självrening av petroleum- förorenade markområden

– Vägledning

LENNART LARSSON
Bo LIND

Varia 541:1

LINKÖPING 2004



STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT
SWEDISH GEOTECHNICAL INSTITUTE

Varia **541:1**

**Naturlig självrening av petroleum-
förorenade markområden**
– Vägledning

LENNART LARSSON
BO LIND

LINKÖPING 2004

Varia	Statens geotekniska institut (SGI) 581 93 Linköping
Beställning	SGI Litteraturtjänsten Tel: 013-20 18 04 Fax: 013-20 19 09 E-post: info@swedgeo.se Internet: www.swedgeo.se
ISSN	1100-6692
ISRN	SGI-VARIA--04/541--SE
Projektnummer SGI	10801
Dnr SGI	4-0005-0324
©	Statens geotekniska institut

FÖRORD

Framtagandet av föreliggande vägledning ingår som del i ett projekt avseende naturlig självrening, utfört av Statens geotekniska institut. Inom projektet har utförts fullskaleutförande avseende naturlig självreningsundersökning vid två nedlagda bensinstationsområden, i Brånshult respektive Sollentuna. Projekt har till lika delar finansierats av Formas och Statens geotekniska institut. Fältundersökningarna i Brånshult delvis finansierats av SPIMFAB.

Föreliggande vägledning ger förslag till genomförande av naturlig självreningsundersökning i Sverige. Förslaget är baserat på de praktiska erfarenheter som erhållits från undersökningarna i Brånshult och Sollentuna samt information från internationella vägledningar, främst från USA som är ledande inom området. I projektet har också medverkat Johan Nordbäck SGI, Anna Gabrielsson fd SGI, Gunnel Nilsson SGI, Charlotta Tiberg SGI samt William Mahaffey (Pelorus Inc., USA). Civ.ing. Lennart Larsson, SGI, är huvudförfattare till vägledningen.

Göteborg, februari 2004

Lennart Larsson

Bo Lind

Författare

Projektledare

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Förord	3
Sammanfattning	7
1 Inledning	11
2 Naturlig självrening	12
2.1 Naturlig självreningsundersökning (NS), kontrollerad naturlig självrening (KNS) och förstärkt naturlig självrening (FNS)	12
2.2 Mål med NS och KNS	12
2.3 Fördelar med KNS	14
2.4 Begränsningar / nackdelar med KNS	15
2.5 Grundpelare i KNS	15
2.5.1 Biologiska processer (aerob och anaerob nedbrytning)	15
2.5.2 Fysikaliska och kemiska processer	17
3 Delmoment i NS / KNS och inledande arbetsgång	18
3.1 Genomgång av tillgängliga platsspecifika data	21
3.2 Konceptuell modell	22
4 Bevis på naturlig självrening	25
4.1 Generella fältåtgärder för framtagande av NS-bevis	26
4.1.1 Provpunktspacering	26
4.1.2 Provtagningsfrekvens	28
4.1.3 Hydraulisk konduktivitet, hydraulisk gradient samt effektiv porositet	29
4.1.4 Indikatorföreningar och parametrar	30
4.2 Primärt bevis	30
4.2.1 Plymstatus	31
4.2.2 Analys av löst syre	32
4.2.3 Fysikaliska parametrar	33
4.2.4 Tabellerad sammanfattning av primärt bevis	34
4.3 Sekundärt bevis	34
4.3.1 Reduktionstider och prognoserad plymstatus	35
4.3.2 Geokemiska indikatorer (elektronacceptorer) och metaboliserade elektronacceptorer	35
4.3.3 Tabellerad sammanfattning av det sekundära beviset	37
4.4 Tertiärt bevis	38
4.4.1 Intermediärer	38
4.4.2 Mikrobiella studier	39
4.4.3 Geokemiska tilläggsindikatorer	40
4.4.4 Tabellerad sammanfattning av det tertiära beviset	42
5 Förslag till kriterium för acceptans eller omvärdering av KNS	43
5.1 Specifikt Kriterium 1. Efterbehandling KNS	43
5.2 Specifikt Kriterium 2. Efterbehandling generellt	44
5.3 Generellt Kriterium 1 och Kriterium 2	44

6	Beräkning av bionedbrytning, total reduktion, massflöden, assimilativ kapacitet och ändligt utsläpp	47
6.1	Nedbrytningskonstant med avseende på biologisk nedbrytning av BTEX	48
6.1.1	Fältbaserad uppskattning av mikrobiell nedbrytningskonstant för BTEX baserat på biologiskt inert förening	48
6.1.2	Fältbaserad uppskattning av biologisk nedbrytningskonstant för BTEX under ”steady state” förhållanden	54
6.1.3	Litteratordata avseende mikrobiella nedbrytningskonstanter och halveringstider för BTEX	57
6.1.4	Laborariebaserad bestämning av biologisk nedbrytningskonstant för BTEX	58
6.2	Total reduktionskonstant med avseende på BTEX	58
6.2.1	Total reduktionskonstant baserad på tidsberoende haltdifferenser	59
6.2.2	Total reduktionskonstant baserad på transporttidsberoende haltdifferenser	61
6.3	Uppskattning av total reduktionshastighet baserad på massbalanser	64
6.4	Beräkning av områdets mikrobiella assimilativa kapacitet	66
6.5	Förändring av BTEX halter som indikation på utsläpps upphörande	69
7	Beräkning av saneringstid	71
7.1	Saneringstid prognoserad utifrån reduktionskonstanter	71
7.2	Saneringstid prognoserad med datorbaserade modelleringsprogram	74
7.2.1	Bioscreen, version 1.4	74
7.2.2	Bioplume III	76
7.2.3	GMS	76
8	Provtagningsmetodik för geokemiska parametrar	78
8.1	Löst syre	78
8.2	Temperatur	78
8.2.1	Temperatursond nedsänkt i grundvattenröret	79
8.2.2	Temperatursond i flödescell	79
8.2.3	Termometer i prov	79
8.3	pH	79
8.4	Specifik konduktivitet	79
8.5	Nitrat	80
8.6	Löst mangan (Mn^{2+})	80
8.7	Löst järn (Fe^{2+})	80
8.8	Sulfat	81
8.9	Metan	82
8.10	Redoxpotential	82
8.11	Alkalinitet	83
8.12	Kvalitetskontroll för fältmätningar	83
8.13	Mikrobiella tester	83
8.14	Näringsämnesanalyser	84
8.15	Flödescell	84
	Referenser	85

SAMMANFATTNING

Föreliggande vägledning ingår som del i projektet ”Naturlig självrening av oljeprodukter i mark och grundvatten – metodutveckling för svenska förhållanden”, som samfinansierats av FORMAS och Statens geotekniska institut. Projektet har bedrivits under perioden 2001 – 2003 inom FORMAS insatsområde ”Mark och vatten i stadsmiljön”. Projektnummer hos FORMAS har varit 25.0/2001-0453.

Utöver denna vägledning har pilotstudier av naturlig självrening vid två nedlagda bensinstationer i Brånshult och Sollentuna utförts inom projektet. Erfarenheter från framför allt Brånshult har ingått som väsentlig del i det föreslagna praktiska utförandet i denna vägledning.

En grundläggande del i vägledningen är dess indelning i primärt, sekundärt och tertiärt bevis för naturlig självrening. Dessa är indelade i delbevis med målsättning att visa att den naturliga självreningsprocessen till avsevärd del består av biologisk nedbrytning samt är tillräcklig ur risksynpunkt.

Förutsatt att antal mättillfällen, och till dessa kopplade mätvärden, är tillräckliga ur statistisk synvinkel kan föroreningsituationen relativt enkelt prognoseras med tillfredställande sannolikhet. Vägledningen innehåller flertal exempel på hur sådan prognos kan utföras.

I vägledningen ges förslag till metodik för provtagning av de parametrar som normalt ingår i en naturlig självreningsundersökning. En avsevärd del av dessa parametrar är sådana som indirekt indikerar pågående biologisk nedbrytning av förorening.

Vägledningen fokuserar på naturlig självrening av de petroleumprodukter som anses ha störst potential att utgöra risk genom spridning med grundvattnet, samt har stor potential att kunna brytas ned biologiskt med tillfredställande hastighet. Härvid har tyngdpunkten lagts på BTEX och inte på tillsatsprodukter som t ex MTBE. Principiellt sett kan dock delar av vägledningen även nyttjas för i grundvatten transportbenägna men svårnedbrytbara föroreningar, förutsatt att det kan godtas att andelen biologisk nedbrytning i den naturliga självreningsprocessen är liten samtidigt som att andra reduktionsprocesser är betydande.

Definitioner

Abiotiskt: Icke-biologiskt, baseras på andra processer än biologiska.

Advektion: Ett ämnes transport med ett strömmande medium, dvs här transport via konvektivt grundvattenflöde och är detsamma som halt gånger volymflöde.

Aerobt: Syrerikt.

Anaerobt: Syrefattigt.

Biotiskt: Biologiskt, baseras på biologiska processer.

BTEX: Bensen, Toluen, Etylbensen, Xylener är en grupp petroleumkolväten som valts som representanter utifrån deras relativt höga löslighet i vatten och därmed stor potential att spridas lösta med grundvattnet, samt att de har relativt hög toxicitet (t ex bensen cancerogen). Därtill är de biologisk nedbrytbara, både under aeroba som anaeroba förhållanden, samt att de tillsammans brukar utgöra majoriteten av de petroleumkolväten som föreligger lösta i grundvattnet vid ett petroleumutsläpp (dock lägre andel i gv om det gäller t ex diesel än bensin).

Dispersion: Dispersion är den sammantagna mekaniska mixningsprocess och kemiska diffusionsprocess som sker när pplymen sprider sig i tre dimensioner nedströms i grundvattenzonen genom poröst medium (jord), resulterande i haltminskning.

Elektronacceptorer: ämnen eller föreningar som reduceras genom erhållandet av elektroner som produceras genom oxidation av organiska föreningar genom mikrobiell metabolism eller abiotiska (icke-biologiska) kemiska oxidationsprocesser.

Expanderande pplym: Pplym av lösta föreningar vars yttre gräns med tiden rör sig utåt och nedströms föroreningskällan.

FNS: Förstärkt naturlig självrening. Aktiv saneringsmetod. Genom mänsklig inverkan förstärks den naturliga självreningssprocesserna (främst mikrobiella) genom tillförsel in situ av nedbrytningsstimulerande ämnen. Ingen uppumpning sker.

Föroreningspplym: volym av grundvatten i vilken föroreningarna föreligger.

Halveringstid: Den tid det tar för en föroreningskoncentration eller massa att halveras, uttryckt i mängd reduktion per tidsenhet.

Hot spot: Område med fri produkt eller med jord förorenad med områdets högsta föroreningshalt av aktuell förening.

KNS: Kontrollerad naturlig självrening. Passiv saneringsmetod. KNS har potential att utföras på hela eller del/-ar av förorenat område när man med NS har bevisat att aktuellt område har acceptabla förutsättningar att naturligt befintliga processer kunna nå uppsatta saneringsmål inom acceptabel tid. Metoden är passiv såttillvida att mänsklig aktivitet begränsas till provtagning, mätning, övervakning.

Källterm: Område av fri produkt i kontakt med vattenfas eller område med högsta föroreningshalten i jord med kontakt med grundvattnen/ytvatten etc. Används främst vid modellering som tot. mängd förorening med potential att lösas ut i gv.

MTBE: Metyl-*tert*-butyl-eter är ett sk additiv i drivmedel och tillhör gruppen oxygenater. Sådana förbättrar motorns förbränningseffektivitet. MTBE har mycket hög löslighet i vatten, är svårnedbrytbart (dock har man nyligen visat att det kan brytas ned främst under aeroba förhållanden, ofta emellertid med relativt låg hastighet) samt anses toxiskt över vissa koncentrationer. Dagens generella riktvärde för MTBE är främst baserat på att det ger vatten dålig lukt och smak. På grund av dess löslighet, mycket låga adsorption till naturligt organiskt material samt dåliga nedbrytbarhet kan MTBE spridas kilometervis i grundvattnet.

Målföreningar: Specifika organiska föreningar som kan utgöra potentiell risk för människa och miljö. För petroleumprodukter (innehållande föreningar av enbart kol och väte) är målföreningarna främst bensen, toluen, etylbensen och xylener (BTEX).

NS: Naturlig självrening. Undersökningsmetodik. Innefattar undersökning av ett brett register av naturligt förekommande biologiska, kemiska och fysikaliska processer, såsom t ex biologisk nedbrytning, dispersion, utspädning, sorption och förångning, dvs processer som reducerar föroreningsmassa eller halt och begränsar föroreningars transport i grundvattnet, ytvatten, jord, sediment, luft etc. För utsläpp av petroleumprodukter från underjordiska tanksystem fokuserar NS på grundvattnet.

Primärt NS-bevis: Fältdata av föroreningshalter ska visa en klar trend av minskande föroreningshalter av målföreningar i lämpliga mätpunkter. Data behöver samlas in i tillräckligt antal, med tillräcklig frekvens och under en tillräckligt lång tid så att det klart kan fastställas att föroreningsplymen expanderar, är stabil eller minskar. Dessa data kan vara historiska och/eller framtida. För att NS skall nå uppställda saneringsmål inom tid som normalt kan anses som rimlig måste plymens utbredning och massa med tiden minska i tillräcklig grad. Antal, frekvens typ och tid är delvis platsspecifikt, normalt 4-12 st, max 4 ggr/år under 1-3 år.

Sekundärt NS-bevis: Består dels av uppskattning av total saneringstid (främst via regressionsanalys), dels av framtagande av data (främst geokemiska) för utvärdering av biologisk nedbrytning. Minskning av föroreningshalter skall kunna korreleras till tillräckligt nyttjande av elektronacceptorer (indirekt bevis) och till produktion av intermediärer / nedbrytningsprodukter (direkt bevis). Normalt har konsumtion av löst syre (en av flera elektronacceptorer) ingått det sekundära beviset, men har på senare tid i vissa fall ansetts vara ett Primärt bevis.

Sorption: Samlingsnamn för kemiska processer som adsorption, absorption, kemisorption och jonbyte, ibland också inkluderande desorption.

”Steady state”/stabil föroreningsplym: Plymen är stabil, dvs varken expanderar eller signifikant retarderar med tiden, när den massa av BTEX i plymen som avlägsnas med NS är lika med den massa av BTEX som förs in och lösas ut i plymen från till exempel läckande tank. Stabil plym är ett starkt bevis på signifikant om-

fattning av NS i plymen. Stabil plym föreligger ofta för gamla utsläpp där källan ännu inte är borttagen.

Tertiärt NS-bevis: Tas fram som komplement till primära och sekundära delbevis när behov så föreligger. Tertiärt bevis innefattar främst kompletterande delbevis för mikrobiell nedbrytning av förorening. Sådana kan t ex vara i form mikrobiella nedbrytbarhetsstudier i labbskala (eller om möjligt ev. i fält) som visar de plats-specifika mikroorganismernas gemensamma kvantitativa förmåga att bryta ned föroreningen (direkt mikrobiellt bevis). Beviset kan alternativt innefatta framtagande av biologisk halveringstid baserat på fältdata. Med fokus på biologisk aktivitet gentemot förorening kan i beviset alternativet eller som komplement ingå kvantitativ analys av differenser i näringsämnen och av geokemiska indikatorer vilka inte ingår i det sekundära beviset. För petroleumprodukter räcker det normalt med det primära och sekundära beviset och att dessa kopplas till någon typ a modellering/prognosering av föroreningens öde.

1 INLEDNING

Föreliggande vägledning fokuserar på naturlig självrening av petroleumkolväten i grundvatten. Sådan rening sker naturligtvis även i omättad jord men fokus hos de allra flesta internationella undersökningar avseende naturlig självrening läggs på grundvattnet eftersom föroreningar kan spridas med grundvattnet och förorena viktiga recipienter nedströms. Därtill nyttjas över huvud taget inte naturlig självrening som en saneringsmetod om det föreligger fri produkt i jorden, den används endast efter att fri produkt, och ofta därtill högförorenad jord, avlägsnats.

Som underlag för framtagande av denna vägledning har flertal internationella vägledningar används, t ex Wisconsin DNR (2003), ASTM (1998), Wiedemeier m. fl. (1999) och US EPA (2002). Därtill har erfarenheter från två svenska testområden, Brånshult och Sollentuna, starkt påverkat dess innehåll.

Naturlig självrening har hittills inte nyttjas i någon nämnvärd utsträckning i Sverige. En av orsakerna bedöms vara att det inte funnits någon beskrivande vägledning. Både teknisk, miljömässig som ekonomisk potential föreligger dock, inte minst vad gäller flertal av de förorenade områden som Naturvårdverket har till uppgift att finansiera undersökning och sanering. Därtill borde potential föreligga för flertal av de nedlagda bensinstationsobjekt som skall saneras genom SPIMFAB. Det är härvid viktigt för alla parter att tillgängliga ekonomiska resurser nyttjas optimalt. Omfattande och kostnadskrävande aktiv sanering sätts naturligt in på områden som utgör akuta hot. Det finns därtill områden som måste saneras men som inte utgör akuta hot. För sådana områden bör det vara självklart att beakta naturlig självrening som ett av flera tänkbara och relevanta saneringsalternativ.

I övriga Europa synes nyttjandet av naturlig självrening heller inte kommit långt eller så är relaterad information avseende resultat starkt begränsad i sin tillgänglighet. I flertal EU-länder har dock någon typ av offentlig vägledning tagits fram (Rügner m. fl., 2003).

I USA däremot har nyttjas och nyttjats naturlig självrening i stor omfattning. Fram till år 2000 hade naturlig självrening av grundvatten används i totalt 22 % (164 st objekt) av alla statligt finansierade Superfund projekt, varav 12 % som enda metod och 10 % kopplat till någon eller några aktiva in situ saneringsmetoder. Föroreningarna var främst av typen VOC (både klorerade och icke-klorerade, det senare främst petroleumbaserade drivmedel) (US EPA, 2001). Detta gäller enbart Superfund projekt. Ett mycket stort antal platser med underjordiska tankar (bensinstationer, depåer etc), vars petroleumprodukter läckt ut i grundvattnet, har genomgått naturlig självrening i USA. Enligt US EPA (2002b) är naturlig självrening i det fallet det mest vanliga behandlingsalternativet för sådant grundvatten och har applicerats på 17 000 sådana områden! För att sätta detta i perspektiv, USA har idag ca 200 000 övergivna bensinstationer och liknande som läcker petroleumprodukter (US EPA, 2004). Man kan härav kanske förstå varför USA ligger så långt framme, jämfört med Sverige, vad gäller nyttjandet av naturlig självrening.

2 NATURLIG SJÄLVRENING

I detta inledande kapitel ges övergripande definitioner, mål, fördelar och begränsningar kopplade till naturlig självrening.

2.1 Naturlig självreningsundersökning (NS), kontrollerad naturlig självrening (KNS) och förstärkt naturlig självrening (FNS)

Naturlig självrening (NS) är en undersökningsmetodik som innefattar kartläggning av ett brett register av naturligt förekommande processer som bryter ned och begränsar föroreningars transport i marken. NS undersökning av petroleumprodukter fokuseras normalt på lösta, miljöfarliga och spridningsbenägna föroreningar i grundvattnet. Med NS undersöks platsspecifik potential att på ett säkert sätt reducera halter av dessa föroreningar och förhindra att föroreningarna når betydelsefulla recipienter nedströms.

Om undersökningen visar att området på ett säkert sätt och med fördel kan nyttja naturliga självreningsprocesser kan området tillåts genomgå *kontrollerad naturlig självrening* (KNS). KNS är en saneringsmetod som använder sig av undersökningsteknik desamma som används under själva NS undersökningen. I de fall de processer som ingår i en NS-undersökning nyttjas i saneringssammanhang övergår alltså NS undersökning i att vara KNS. Detta sker dock alltså först efter att NS visat att ett förorenat område har tillräckligt hög potential att kunna nå uppsatta saneringsmål, ofta inom acceptabel tid, med KNS. KNS är alltså en saneringsmetod medan NS är en undersökningsmetodik för att klargöra lämpligheten att applicera KNS. KNS innefattar alla de passiva (dvs ej av människan påverkade) miljöprocesser som resulterar i att saneringsmålen nås inom acceptabel tidsram. KNS är därtill endast lämplig då människa och miljö är adekvat skyddade under tiden som processerna pågår samt normalt då totala kostnaden för KNS understiger alternativa saneringsmetoder.

Mänsklig inverkan kan ske i en variant av KNS, sk *förstärkt naturlig självrening* (FNS) ("Enhanced natural attenuation"). Med FNS påskyndas de naturliga saneringsprocesserna (främst mikrobiella) genom tillförsel in situ av nedbrytningsstimulerande ämnen. Ingen uppumpning av grundvatten sker dock, annars blir metoden alltför påverkad av människan för att kunna kallas självrening. FNS är att betrakta som en "halvaktiv" saneringsmetod, i motsats till KNS som är en passiv dito.

2.2 Mål med NS och KNS

Det primära målet med all undersökning av naturlig självrening (NS undersökning) är att ta fram underlag som kan användas för beslut om naturlig självrening i form av saneringsmetod, sk kontrollerad naturlig självrening (KNS), är lämpad för det förorenade området eller ej. För att KNS skall kunna beaktas skall resultaten från NS undersökningen visa att de naturliga processerna reducerar föroreningshalterna med acceptabel hastighet till under de platsspecifika riktvärden som ansvarig miljömyndighet angivit. Därtill skall resultaten visa att föroreningen under processens gång inte kommer att utgöra oacceptabel risk för människa och miljö. Undersökningen kan utföras under en begränsad tid, vars längd beror på platsspecifika förhållanden, men resultaten skall vara av sådan art att de klart visar hur föroreningens framtida öde ter sig tills uppsatta riktvärden nås. Detta kräver att relevant modellering utförs utifrån erhållna platsspecifika

data som visar den framtida föroreningsituationen tills föroreningen är naturligt sanerad. Både modelleringsverktyget, dess indata och själva modelleringsutförandet måste väljas och utföras med omsorg så att resultaten ger relevanta bevis för förorenings framtida öde.

Med all modellering av framtida skeenden föreligger osäkerheter. Ju bättre underlag som föreligger desto större potential för att bedömning av framtida förorenings-situationer överensstämmer med verkligheten. Det är därför viktigt att ta fram tillräckligt underlag för att sådan bedömning skall kunna anses tillförlitlig. I detta ingår att utföra modellering baserat, förutom på platsspecifika data under de år den riktade provtagningen utförs, även på data registrerade dessförinnan i den mån de finns. Vid behov, inte minst då indata är förknippade med signifikanta osäkerheter, bör även känslighetsanalys genomföras för att klarlägga vilka faktorer eller parametrar som har störst påverkan på det modellerade slutresultatet.

I de fall NS visar att slutmålen inte kan uppnås inom en tidsperiod som accepteras av ansvarig miljömyndighet, är utförda undersökningar och erhållna resultat ändå till stor hjälp vid val av optimal aktiv saneringsmetod för det enskilda området. En avsevärd del av utförd provtagning och analys hade i vilket fall krävts som ett minimum för underlag för beslut av hur den aktiva saneringen utföres. Kostnaden för att utföra NS undersökning kan härav anses till avsevärd del även behöva läggas ned för val av alternativ saneringsmetod.

Det är framför allt den förlängning i tiden som krävs för NS undersökningen som inte kan tas igen om området inte visar sig lämpat för KNS. Potentialen för att KNS skall kunna användas för ett petroleumförorenat område är dock stor. Detta baseras på det faktum att majoriteten av alla petroleumprodukt förorenade grundvattenområden i USA, som har genomgått någon form av sanering, har utnyttjat KNS. Erfarenheten visar att alternativ aktiv sanering av grundvatten kan ta avsevärd tid och kosta mycket mer än KNS. I flertal fall har man till och med funnit att tiden för att nå uppsatta miljö- och hälsobaserade slutmål skulle bli så gott som lika lång med aktiva metoder som att alternativt låta naturen ha sin gång genom naturlig självrening. Det hela beror på vilka naturliga förutsättningar som råder.

Den tid det tar för KNS att nå uppsatta saneringsmål av i detta fall petroleumprodukter i grundvattnet, beror förutom av geohydrologiska förutsättningar bl a av tillgängligheten av elektronacceptorer, hur effektivt de platsspecifika mikroorganismerna bryter ned föroreningen samt den totala mobila föroreningsmassan. För det sistnämnda fallet krävs i de allra flesta fall, i avsikt att nå acceptabel saneringstid, avlägsnande av föroreningskälla med potential att läcka ut under lång tid. Detta innefattar t ex avlägsnande av fri produkt så långt det är möjligt, borttagande av läckande tankar, läckande rörsystem och avlägsnande eller aktiv behandling av högkontaminerad jord. Lämpligen utförs detta innan NS-undersökningen startar.

För att ansvarig miljömyndighet skall kunna beakta KNS som en möjlig saneringsmetod måste underlag tas fram som visar att aktuellt område har potential att genomgå KNS inom rimlig tid samtidigt som hälsa och miljö inte hotas. För detta krävs att noggrann, och för NS specifikt designad, provtagningsplan och analys genomförs i tillräcklig grad så att dessa resultat kan ge tillförlitlig modellerad prognosering av framtida förorenings-situation. Föreliggande vägledning har som målsättning att vara till hjälp vid framtag-

ning av sådant underlag. Som komplement till denna vägledning krävs som underlag normalt också bl a kriterium för framtida markanvändning, komplett beskrivning av exponeringsvägar och andra faktorer och data som ansvarig miljömyndighet kräver som kompletterande underlag inför beslut.

NS undersökning ska visa lämpligheten av att nyttja naturliga självreningsprocesser i grundvattenzonen för att kontrollera och rena petroleumförorenade grundvatten. Dessa naturliga självreningsprocesser är i sin natur både fysikaliska, kemiska och biologiska och inkluderar biotisk och abiotisk nedbrytning, biotisk och abiotisk transformation, dispersion, sorption, utspädning, utfällning och förångning. De allra flesta föreningar i petroleumbaserade drivmedel är mottagliga för sådana processer varför naturlig självrening i varierande grad kan förväntas ske på de allra flesta petroleumförorenade områden. Hastigheterna med vilka dessa processer sker beror av platsspecifika faktorer såsom jord- och grundvattenkemi, mikrobiologi, jorden och akvifärens fysikaliska egenskaper samt typ av petroleumprodukt.

2.3 Fördelar med KNS

Nedan ges några fördelar med att applicera KNS som saneringsmetod.

- 1/ Petroleumkolväten som är biologiskt nedbrytbara kan slutligt transformeras till harmlösa föreningar såsom koldioxid och vatten, i motsats till vissa andra metoder där förorening endast transformeras till en annan fas eller plats i miljön.
- 2/ Sanering med KNS orsakar minimal störning på mänskliga och miljömässiga aktiviteter ovan mark, både avseende det direkt berörda markområdet som närliggande markområden och tillåter fortsatt användande av områdets infrastruktur under saneringen.
- 3/ En del mer konventionella metoder än KNS kan utgöra större risk för potentiella receptorer på grund av t ex svårigheter att kontrollera metoderna (arbetsmiljörisker, gasavgång, damning, okontrollerad spridning etc)
- 4/ KNS kan användas i samspel med konventionella saneringsmetoder och/eller kan användas i områden som är så utformade att andra metoder inte är tekniskt möjliga att applicera för att nå uppställda saneringsmål.
- 5/ I många fall kan KNS vara mindre kostsam än andra tillgängliga saneringsmetoder.
- 6/ NS kan utvärderas genom att insamla lämpliga geologiska och hydrogeologiska data under markundersökningsfasen. Data kan erhållas med relativt billiga fält- och labbanalytiska metoder. Om NS visar att KNS inte ensam kan nå uppställda saneringsmål inom acceptabel tidsram är erhållna data ändå av stor nytta och av sådan art att de ofta ändå behöver ingå i underlaget för optimalt val och design av andra saneringsmetoder.
- 7/ Med KNS behövs inga fordon eller mekaniserad utrustning (och därmed ingen förknippad kostnad och eventuella svårigheter med arbetsutrymme på plats) och kan appliceras på föroreningar under byggnader och andra områden som är svårtillgängliga.
- 8/ De petroleumkolväten som normalt utgör störst risk för omgivning, främst BTEX, är i allmänhet också de som är mikrobiellt relativt lättnedbrytbara.

2.4 Begränsningar / nackdelar med KNS

Några av de potentiella begränsningar eller nackdelar som kan associeras med KNS är:

1/ Applicering av KNS kan ibland resultera i att uppställda saneringsmål inte nås inom acceptabel tidsram, speciellt m a p tyngre kolväten och i högförorenade områden.

2/ Möjligheten att med KNS nå uppsatta saneringsmål inom acceptabel tidsram kan påverkas av naturligt och/eller mänskligt inducerade förändringar i de lokala hydrogeologiska förhållandena. Sådana förändringar kan innefatta ändrade grundvattenhastigheter, regn, temperatur, pH, elektronacceptorhalter och oförutsedda nya föroreningsutsläpp. Dessa kan i sin tur bero på förändringar i markanvändandet, i lokal grundvattenpumpning, i borttagande eller utläggning av asfalt över området etc.

3/ I de fall NS visar att KNS kommer att ta lång tid för att nå uppsatta saneringsmål kan kontrollåtaganden generera signifikanta kostnader.

4/ Allmänhet som inte är insatt i KNS kan uppleva att metoden är att "inte göra någonting".

5/ KNS baseras på empiriska data från främst grundvattenundersökningar. I de fall NS-undersökningar baseras på icke-optimal placering av grundvattenrör (p g a byggnader etc) kan erhållna data ge missvisande svar avseende KNS lämplighet.

6/ En del petroleumprodukter kan innehålla tyngre polyaromatiska kolväten (tyngre PAH) och/eller tillsatskemikalier (t ex MTBE) som inte är lättnedbrytbara. Det är då inte sällan som andra saneringsmetoder än KNS primärt tillgrips för att området ska nå uppsatta riktvärden inom acceptabel tidsram.

2.5 Grundpelare i KNS

2.5.1 Biologiska processer (aerob och anaerob nedbrytning)

Generellt gäller att mikrobiell nedbrytning av petroleumprodukt är den primära mekanismen i KNS för att reducera petroleumproduktens massa och koncentration. För att transformera eller bryta ned föroeningen kräver mikroorganismerna, förutom lämpliga miljömässiga förhållanden, näringsämnen och elektronacceptorer. Näringsämnena finns vanligtvis tillgängliga i jorden/akvifären, de behövs enbart i relativt små mängder och är baserade på främst kväve, fosfor och kalium. Vad gäller elektronacceptorer så är det normalt förekomst av dessa som begränsar/kontrollerar omfattningen av nedbrytningen av petroleumprodukt. Elektronacceptorer (t.ex. syre, nitrat, järn och sulfat) används av mikroorganismerna för att sin metabolism.

Vid mikrobiell nedbrytning av kolväten krävs alltså syre eller andra elektronacceptorer för att bryta ned/metabolisera "maten", dvs petroleumprodukterna. Härav är det av avgörande betydelse att mäta tillförsel/tillgänglighet och koncentrationsutbredning och därav nyttjandet av elektronacceptorerna i grundvattnet. Biologisk nedbrytning av kolväten (petroleumprodukt) sker i allmänhet med en snabbare hastighet i syrerik (aerob) miljö än i en syrefattig (anaerob) dito. Så länge det föreligger tillräckligt med syre dominerar aerob nedbrytning men så fort syret är konsumerat övergår nedbryt-

ningsprocessen till att bli anaerob. I det senare fallet används annan/andra elektronacceptorer än syre. Storleken på nyttjandet av dessa elektronacceptorer kan ge indikation på omfattning och, beroende på typ av nyttjad elektronacceptor, i viss mån hastighet av nedbrytningen av kolvätena.

Förutom typ av elektronacceptornyttjande kan nedbrytningshastigheten också bero av petroleumkonstituentens molekylstruktur. Vissa kolväten bryts ned snabbt, andra långsammare och vissa i princip inte alls (eller väldigt långsamt).

De petroleumkolväten som normalt utgör störst hot mot omgivande miljö är de som är både relativt vattenlösliga samtidigt som de är toxiska. Dessa är framför allt bensen, toluen, etylbensen och xylener (BTEX), de är biologiskt nedbrytbara varför den mikrobiella delen av den naturliga självreningsprocessen är av största vikt för just dessa föreningar.

Föreningens kemiska struktur, koncentration, fördelning av olika föreningar i en förening och förmågan hos det platsspecifika mikrobiella konsortiet (som har förmågan att bryta ned föreningen) att hävda sig i den biologiska konkurrensen (dvs med övrigt mikrobiellt/biologiskt liv på platsen) och bryta ned föreningen samtidigt med nyttjandet av olika elektronacceptorer, kontrollerar hastigheten och omfattningen av föreningens nedbrytning.

Exempelvis, bensen i vatten bryts ned snabbt i närvaro av löst syre. Föreligger underskott av syre bryts bensen ändå ned men i långsammare takt. Andra kemiska faktorer som kan påverka är t ex vattnets pH (mikrobiell aktivitet är optimal kring pH 7). Spridningen av bensen i grundvatten beror därtill bl a av fysikaliska faktorer som hydrologi och geologin. Bensen adsorberas i ökad utsträckning ju mer naturligt organiskt material som det bensenförorenade grundvattnet passerar. Däremot, metyl-*tert*-butyleter (MTBE) är svårnedbrytbart och har därtill mycket låg adsorption varför MTBE tenderar att finnas i grundvattnet under längre tid och rör sig avsevärt snabbare.

Betrakta ett typfall, en underjordisk tank som läcker bensin till omgivande jord. När väl föreningen når jorden börjar mikroorganismer att bryta ned molekylerna i bensinen, förutsatt att syre finns tillgängligt i den omättade zonen. Hastigheten med vilken sådan nedbrytning sker beror bl a av mängd förorening, hastighet med vilken bensinen rör sig genom jorden och platsspecifika miljömässiga förhållanden (t ex elektronacceptorer, mikrobiota dvs mix av mikroorganismer, etc).

Om utsläppet är stort kan föreningen komma att nå ned till grundvattnet, antingen som löst produkt med nedsipprande regn-/ytvatten eller som ren produkt. I grundvattnet kommer föreningen att transporteras nedströms utsläppsområdet, samtidigt som befintliga mikroorganismer i grundvattnet börjar bryta ned föreningen i en omfattning som starkt beror av tillgängligheten av elektronacceptorer. Vid nedbrytningen förbrukas syre först varför hög syrehalt är begränsad till de absoluta yttre delarna av föroreningsplymen. Istället är det anaeroba processer som normalt nyttjas mikrobiellt i den förorenade plymen.

De allra flesta KNS utföranden är baserade på NS resultat från medelvarma områden. Begränsad NS-erfarenhet föreligger idag avseende områden med kallt klimat. Man har länge ansett att temperaturer under 10 °C skulle vara alltför kallt för att erhålla tillfreds-

ställande nedbrytningshastighet av petroleumprodukter. Orsaken skulle t ex bero på att de enzymatiska reaktionshastigheterna anses halveras med varje 10 °C sänkning, och/ eller att lösligheten och därmed biotillgängligheten av petroleumförening minskar med minskad temperatur. Emellertid indikerar nyligen publicerade rapporter att mikroorganismer kan anpassa sig till kallt klimat och där ha avsevärd metaboliserings- och nedbrytningsaktivitet (Whyte m. fl., 1997; Westervelt m. fl., 1997; Whyte m. fl., 1998; Knoblauch m. fl., 1999; Sahm m. fl., 1999; Elsgaard, 2000; Salkinoja-Salonen m. fl., 1998). Vad som talar för nedbrytning i kallt klimat är bl a att syre, en av de viktiga elektronacceptorerna som används av bl a mikroorganismer vid nedbrytning av bl a petroleumprodukter, ökar sin löslighet i vatten med minskad temperatur.

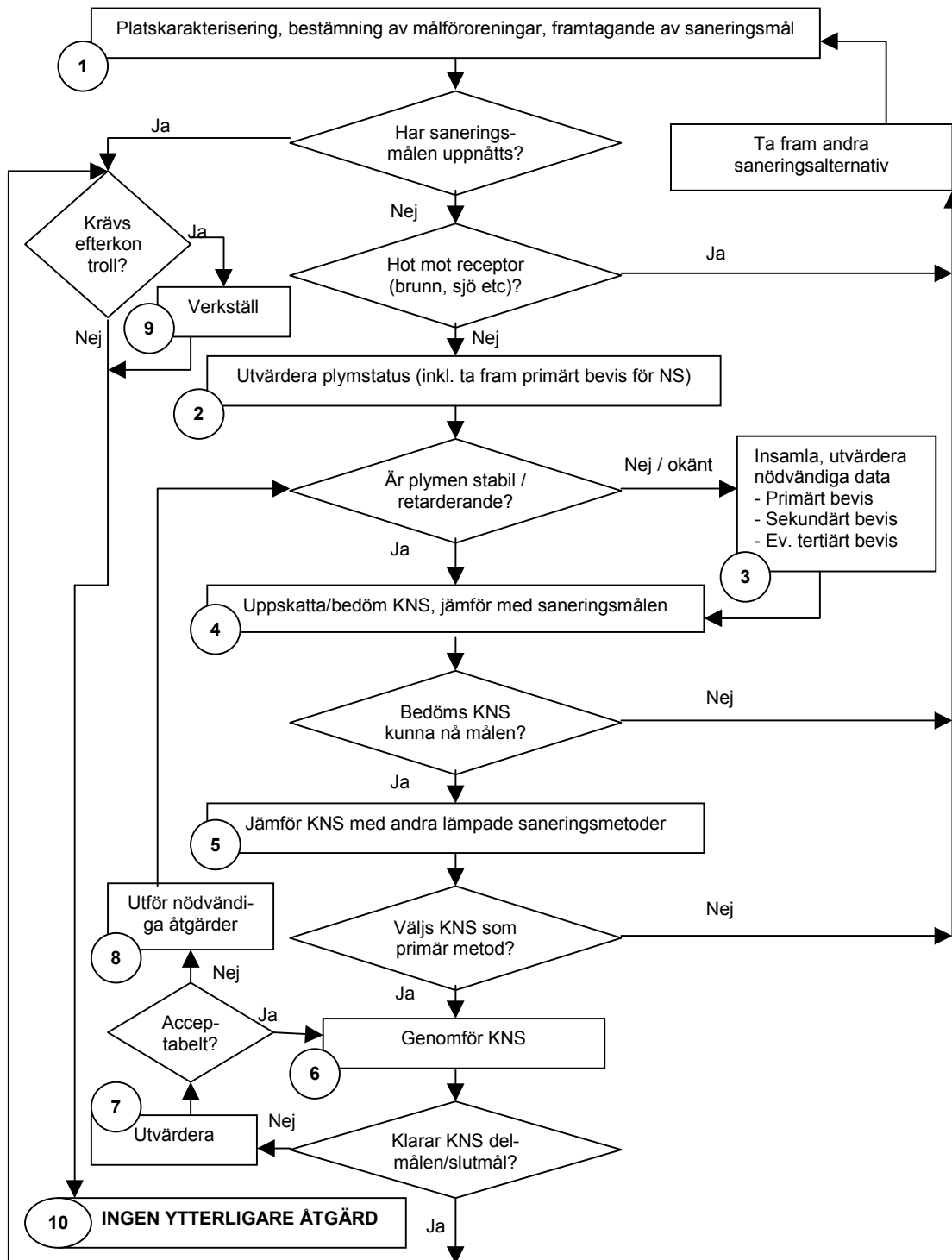
2.5.2 Fysikaliska och kemiska processer

Som nämns ovan inkluderar naturlig självrening (NS) många andra processer vid sidan av biologisk nedbrytning. Utspädning, fastläggning, dispersion, utfällning, förångning och abiotisk nedbrytning/transformation är sådana och resulterar i att föroreningshalterna minskar i jorden och grundvattnet. Med utspädning menas främst tillförsel av icke kontaminerat yt- eller grundvatten. En viss utspädning kan dock även ske via dispersion. Fastläggning är ofta en funktion av förorenings förmåga att adsorberas till material i främst grundvattenzonen. För petroleumprodukter, ju högre organiskt innehåll i akvifären desto större är denna potential och därmed fördröjning av deras spridning. Hydrodynamisk dispersion, som består av molekylär diffusion och mekanisk dispersion, kan ha signifikant betydelse för NS av BTEX. Dessa processer får föroreningsplymen att spridas longitudinellt och transverst grundvattenriktningen och resulterar bl a i att löst förorening späds ut.

Bidraget från molekylär diffusion är dock relativt litet, förutsatt att grundvattnet inte står stilla eller har mycket lågt flöde. Dispersionen kan sprida ut förorening till områden med mer elektronacceptorer och därigenom underlätta/öka den del av NS som består av biologisk nedbrytning. För petroleumprodukter får förångning allt mindre betydelse för NS processen ju äldre spillet blir (undantaget äldre spill med hög andel kvarvarande flyktiga komponenter, kvarvarande stor fri fas). Förångningens andel av NS minskar också med djupet till grundvattentytan samt med tätare markyta (asfalt/betong etc) och jordlager ovan grundvattnet. För löst BTEX i grundvattnet kan utfällning och abiotisk nedbrytning bortses ifrån (ASTM, 1998).

3 DELMOMENT I NS / KNS OCH INLEDANDE ARBETSGÅNG

I detta kapitel ges först ett flödesdiagram, figur 1, som översiktligt beskriver flödet (konsekutivt) av de olika delmomenten för relevant bedömning av NS och genomförande av KNS. Förklaring till inringade siffror ges i texten nedan. I efterföljande avsnitt ges mer ingående beskrivning av några valda delar av figur 1.



Figur 1. Flödesschema för NS och KNS processen (ASTM, 1998, delvis modifierad). Förklaring till inringade siffror ges i texten nedan.

Förklaring till inringade siffror kopplade till rutor för genomförande i figur 1 och direkt underliggande valalternativ.

- 1 Platskaraktisering utförs för att kunna ta ett första inledande beslut avseende saneringsbehov utifrån saneringsmål. Om sådant bedöms föreligga kan då NS överhuvud taget övervägas i ett första steg eller utgör föroreningen akut hot eller föreligger fri produkt etc (se avsnitt 3.1)? Häri ligger naturligt att ta fram konceptuell modell (se avsnitt 3.2).
- 2 Plymen med löst petroleumprodukt karakteriseras utifrån historiska data (avsnitt 4.1). En viktig del är att klarlägga om plymen är stabil, minskar eller ökar i omfång. De historiska data ska vara designade för att kunna nyttjas i det sk primära beviset (avsnitt 4.2).
- 3 I de fall primära beviset inte är klart och entydigt, behövs mer undersökningar utföras och mer bevis införskaffas. Primära beviset kanske inte tillräckligt entydigt visar att plymen retarderar eller är stabil (alltför lågt värde på den deterministiska koefficienten, avsnitt 5.2), beviset kanske inte tillräckligt tydlig ger indikation på signifikant biologisk nedbrytning etc. Härvid krävs att även det sk sekundära beviset (avsnitt 4.3), samt i absoluta undantagsfall eventuellt därtill det tertiära beviset (avsnitt 4.4), inkluderas.
- 4 Bedömning av pågående NS-process i ett område utgår från plymens beteende (expansion, stabil, krymper), reduktionshastighet av förorening i grundvattenplymen samt indikationer på biologisk nedbrytning av förorening i plymen. Denna kan bedömas utifrån relativt enkla beräkningar enligt kapitel 6. KNS kan generellt accepteras att vara en potentiell saneringsmetod om plymen krymper eller är stabil (primärt bevis) samtidigt som föroreningen inte utgör akut hot mot sin omgivning. Med potentiell menas här enbart ur miljösynpunkt. I vissa fall kan KNS vara lämpad fastän plymen expanderar, förutsatt att man kan visa att plymen minskar sin framtida expansion så pass mycket att plymen aldrig kommer att utgöra något hot nedströms hotspot. Ofta läggs ytterligare restriktioner på KNS, framför allt att saneringsmål skall nå inom viss tid. Därvid kan potentialen för KNS radikalt minska; uppsatt tid kan innebära att varken stationär eller expanderande plym kan komma ifråga. I vissa fall kan dock expanderande plym ha större potential än stationär dito. Detta gäller speciellt om utsläppet är relativt färskt men begränsat. Ett tillfälligt utsläpp kan i början resultera i en expanderande plym, men om källan är borttagen finns god potential att plymen så småningom börjar retardera. En restriktion är här att plymen under sin temporära expansion inte får nå recipient, dvs föroreningen får inte utgöra vare sig aktuellt eller framtida hot, samt om krav på saneringstid föreligger att retardationen sker i tillräcklig omfattning. Bedömning av expanderande plym utförs lämpligen med datormodeller, kapitel 7.2. Det även relativt enkelt beräknas matematiskt (Lovanh m. fl., 2000).
- 5 När väl bedömning gjorts att KNS har potential att nå uppsatta saneringsmål jämförs lämpligen KNS med andra saneringsmetoder. Härvid bör beaktas, förutom sådan potential, metodernas saneringstider, riskreducering inkl. exponering vid t ex sanering, kostnadseffektivitet och tekniska begränsningar samt myndighetskrav och markutnyttjande.
- 6 Då KNS har valts som saneringsmetod är det nödvändigt att ta fram och implementera en provtagningsplan som ger adekvat information om hur framåtskridandet av KNS går avseende uppsatta saneringsmål. Härvid är det lämpligt att sätta tidsbestämda delmål för KNS (se t ex exempel givet i kapitel 7.1). Den mest kostsamma delen av KNS är provtagning och analyser. Härvid är det viktigt att provtagningsplanen är optimal utifrån både kostnadseffektivitet och relevant utvärdering av beviskraven för KNS. Det sistnämnda inkluderar bl a optimal provpunktsplacering, inte minst för att säkerställa att plymen inte utgör, och inte kommer att utgöra, något hot mot omgivning. Förslag till provpunktsplacering och provtagningsfrekvens ges i 4.1.1. Genomförandet av KNS kan

bl a innebära att ytterligare provpunkter (enl. 4.1.1) bör placeras ut i förhållande till vad som förelåg under NS-undersökningen, allt för att så optimalt som möjligt följa och prognosera framskridandet av KNS. Därtill, i möjligaste mån bör en plan tas fram innan KNS startar innefattande utformning av alternativa saneringsaktiviteter i det fall KNS under utförande visar sig fallera.

- 7 Har delmål satts kan dessa t ex innefatta att halter i förbestämda mätpunkter skall ha reducerats vissa procent efter vissa förbestämda tider (exempel på delmål, se kapitel 7.1). Uppfyllande av sådana delmål kan beräknas enligt kapitel 6 och utvärderas enligt kapitel 7.1. Om något delmål inte uppfylls genomförs först en utvärdering av om detta är temporärt betingat (t ex ovanliga variationer i gv-nivåerna som temporärt påverkat halterna). Om orsak inte kan hänföras till oväntat temporärt krävs en mer ingående prognosering av föroreningsutbredningen. Sådan får då utföras med datoriserat prognosverktyg (kapitel 7.2). Det kan därefter visa sig att uppställda saneringsmål (delmål och/eller slutmål) endast behöver en mindre revidering. Hur stor revidering som kan accepteras får tas av ansvarig miljömyndighet, i samråd med markägare.
- 8 Visar resultaten att KNS i fortsättningen inte kommer att vara adekvat för området, i det utförande som föreligger, måste KNS design revideras eller i värsta fall nyttjandet av KNS i området helt omvärderas. En alternativ aktionsplan måste tas fram (helst skall denna tagits fram redan när det togs beslut att genomföra KNS, se punkt 6 ovan). Reviderad design av KNS kan till exempel innefatta a/ ytterligare bortgrävning av förorenad jord i omättad och/eller mättad zon innan KNS fortsätter, b/förstärkt naturlig självrening ("Enhanced Natural Attenuation"), dvs att med aktiva åtgärder stimulera den naturliga nedbrytning in situ eller c/inneslutning/nedgrävning av barriär med efterföljande KNS eller d/ mer rigorösa kontroller. Behov kan alternativt föreligga att sätta in någon eller några aktiva in situ metoder på en del av området och låta KNS verka i resterande delområde. I värsta fall får andra saneringsmetoder helt ersätta KNS (i detta fall är inte nästa steg att gå in i loopen som visas i figur 1, istället gäller "Ta fram andra saneringsalternativ", i övre höger del av figuren).
- 9 I de fall saneringsmålen uppnåtts kan det ibland föreligga behov av efterkontroll för att säkerställa att området även på längre sikt tillfredsställer målen, innan man kan ta beslut om att inga ytterligare åtgärder är nödvändiga och området kan återlämnas till naturen.
- 10 Med "Ingen ytterligare åtgärd" menas att ingen ytterligare undersökning är nödvändig samt att området kan återlämnas till naturen. Här förutsätts att de platsspecifika riktvärden som satts (baserade på riskbedömning och eventuellt i kombination med riskvärdering) har nåtts inom accepterad tidsram (förutsatt tidsmässiga mål). Slutligt beslut att denna punkt kan realiseras tas av ansvarig miljömyndighet. Det är härvid viktigt att myndigheten dessförinnan erhållit komplett underlag för att sådant beslut kan fattas. Sådant underlag innefattar klara bevis på att delmål och slutmål nåtts. Tidigare accepterad prognos överensstämmer nu tillfredsställande med reella data samt primära och/eller sekundära beviset (kapitel 4) föreligger (tertiärt bevis sällsynt). Att åtgärds målen har uppnåtts innebär alltså bl a att halterna i grundvatten nått ned till accepterade nivåer. En fördel med KNS är att områdets naturliga självrening även fortsättningsvis kommer att pågå varvid dessa nivåer sänks ytterligare. Sammantaget, kriterium för "Ingen ytterligare åtgärd" bör vara
 - Det finns ingen påverkan på recipienter och det finns heller ingen potential för sådan påverkan.
 - Saneringsmålen har nåtts eller det har otvetydigt visats att KNS kommer att fortsätta så att saneringsmålen nås.
 - Föroreningsplymen minskar eller är stabil.
 - Vid behov, institutionell kontroll av områdets KNS pågår och upprätthålls.

3.1 Genomgång av tillgängliga platsspecifika data

Då ett område är föremål för eventuell NS-undersökning föreligger i de allra flesta fall initialt någon form av historiskt underlag som indikerat att området är förorenat. Omfattningen av sådan undersökning kan variera avsevärt. Området kan t ex ha genomgått någon form av MIFO-studie. I andra fall har en mer ingående undersökning utförts som på basis av omfattande analysprogram specifikt fokuserat på bedömning av spridning och tidsberoende koncentrationsdifferenser.

Oavsett omfattning av sådana förstudier utförs som första steg en genomgång av befintliga platsspecifika data. Föreligger dessa i tillräcklig omfattning kan de, tillsammans med en framtagen preliminär konceptuell modell (kapitel 3.2), ligga till grund för en preliminär initial bedömning av om NS redan i detta skede kan anses lämpat för området eller ej. För att ta det initiala valet att utföra NS-studie är det viktigt att klargöra att föroreningarna inte utgör något hot för människa och miljö. Därtill skall föroreningsmängden så långt rimligt reduceras innan NS-undersökning startar. Exempelvis:

I/ Det skall visas att det inte finns, och om möjligt redan i detta skede försöka bedöma att det inte kommer att finnas, risk för miljöstörande effekter av förorening i och närliggande förorenat område, förutom vad som kan accepteras. Föreligger installationer som är förorenade och som nyttjas på så vis att människa eller djur kan komma till skada måste dessa saneras innan NS undersökning genomförs. Vidare, det får inte föreligga signifikant potential att dricksvattenbrunn/dricksvattentäkt, råvattentäkt etc nedströms det förorenade området kan bli förorenade. Till detta räknas alla miljö känsliga objekt, härav också ytvatten till vilken grundvattnet kan strömma upp till och underjordiska byggnationer eller andra strukturer som fysiskt eller miljömässigt kan ta skada (förutom sådana som redan är förknippade med själva föroreningskällan). Det får heller ej föreligga farlig gasavgång från förorening in i källare eller byggnader där människor vistas.

II/ Föreligger fri mobil produkt, läckande tankar, läckande rör, högförorenad jord t ex intill/under läckande tankar med potential att läcka förorening ned i grundvattnet etc måste sådant tas bort innan NS kan börja undersökas. Den enda fria produkt som eventuellt kan accepteras kvarvara är ett tunt skikt eller lager (< 1 mm).

III/ Petroleumföroreningarna måste i nationella /internationella studier ha visats vara biologiskt nedbrytbara och att det är rimligt att anta att också det platsspecifika mikrobiella konsortiet har sådan potential i det aktuella området.

I tabell 1 ges översiktligt data som är lämpliga att användas i en NS-studie. Dessa kan jämföras med existerande data för att få grepp om vad som fattas och vad som behöver tas fram under NS-studiens gång. Som kompletterande hjälp tas samtidigt en konceptuell modell fram för att bättre klarlägga vad som behövs.

Tabell 1. Data lämpliga att ingå i en inledande bedömning av om en undersökning avseende om naturlig självrening kan vara lämpat för området.

UNDERLAGSDATA	EXEMPEL PÅ VAD DET KAN ANVÄNDAS TILL
A/ Geologi, hydrogeologi, jordkemi, geokemi	
1/ Jord-, akvifär-, bergsformationer (geologisk karta) och helst deras tredimensionella fördelning i området	För att få en preliminär bild av hur grund- och ytvatten samt förorening kan strömma i området.
2/ Kornstorleksfördelning(-ar) eller jordtyp(-er)	Ger info om föroreningens potentiella spridningsmöjligheter och variation i dessa om olika jordtyper föreligger. Generellt, ju finkornigare, desto sämre spridningshastighet. Kan ev. även ge potential för föroreningsspridning i sprickor i jord (t ex torrskorpelera)
3/ Hydraulisk(-a) konduktivitet(-er)	Ger, tillsammans med A2/ och A4/, info om grundvattnets flödes hastighet och därmed spridning av förorening, tillförel av elektronacceptorer etc.
4/ Hydraulisk(-a) gradient(-er) och grundvattennivåer (med fördel över hela året)	Gradienten ger, med A2/ och A3/, info om potentialen för hur stort flödet kan vara. Grundvattennivåernas fluktuation ger även bl a info om hur stor den vertikala zonen är inom vilken föroreningen kan smetas ut.
5/ Flödesväg(-ar) för grundvattnet	Ger info om vart föroreningen strömmar. A1/ kan delvis vara behjälpligt här.
6/ Infiltrationshastighet(-er) yt- till grundvatten och ev. punkt(-er) där grundvatten övergår i ytvatten	Ger info om eventuell utspädning från regnvatten och var löst förorening eventuellt kan dyka upp i dagen.
7/ Organisk (ej föroreningsmässig) och oorganisk karakterisering (kvalitativ och kvantitativ) av grundvattnet och jorden	Organisk innefattar främst naturligt organiskt innehåll. Avslöjar potentialen för adsorption / retardation av föroreningens tidsberoende utbredning. Oorganisk dito ger info om elektronacceptorstatusen dvs assimilativ kapacitet (bionedbrytning av föroreningen). Eventuell förekomst av höga tungmetallhalter kan hämma mikrobiell nedbrytning.
B/ Förorening: typ, omfattning, utbredning	
1/ Kemisk/fysikalisk karakterisering av förorening	Vad är det för förorening? Molekylstruktur (raka, grenade alifater, monoaromater, PAH etc.)? Tyngre / lättare än vatten? Potentiell fördelning i jord / vatten (fördelningskoefficienter, löslighet etc)? Flyktig?
2/ Kvalitativ och kvantitativ bestämning av förorening i jord och grundvatten	Vilka olika typer av föroreningen och med vilka koncentrationer finns i olika delar av jorden, vattnet?
3/ Historiska data av eventuell förändring av föroreningskoncentrationer i grundvattnet	Finns info om tidigare uppmätta halter i jord och gv? Hur långt har föroreningen nått nedströms? Har föroreningshalterna ökat, stagnerat eller minskat? De två senare ger viss positiv indikation på NS.
4/ Typ, art av föroreningsutsläpp (när, hur, var)	Gradvis utsläpp eller enskild akut olycka, när och var hände det? Hur mycket? Behövs för att bestämma totala föroreningsmängden och hotspots.
5/ Divergerande, parallella eller konvergerande grundvattenströmmar	Grundvattenströmmarna till, i och från området ger info om spridningsvägar
6/ Fördelning, helst tredimensionell, av icke-mobila lätta föroreningar i fri fas, mobila lätta föroreningar i fri fas och lösta i vatten	Behövs för att veta hur mycket och var den fria fasen är. Fri fas behövs ofta tas upp före NS-undersökning startar. Fördelningen ger info om var provtagning i gv och jord behövs.
7/ Potential för biologisk nedbrytning av förorening	Baseras egentligen på alla fakta som kan erhållas från ovanstående punkter kopplat till litteraturstudier av förorenings kända nedbrytningspotential.
C/ Lokalisering av potentiella receptorer	
1/ Lokalisering av privata/allmänna grundvatten brunnar, ytvatten, rå-, dricksvattentäkter, andra potentiella recipienter av förorening.	Finns dessa i närheten och har potential att bli påverkade (utvärderas med A5/ och och B5/) får aktiva åtgärder sättas in istället för NS-undersökning.

3.2 Konceptuell modell

Baserat på tillgängliga platsspecifika data tas en preliminär konceptuell modell fram. Denna utvecklas och förfinas alltefter att nya data insamlas. Till hjälp kan tabell 1 vara. Tabellen ger information om de parametrar och faktorer som under processens gång samlas in, initialt och under utförandet av NS-undersökningen.

Med konceptuell modell menas att man bl a tar fram en beskrivning av grundvattenflödet till, i och ut från, det förorenade området. Därtill sammanfogas övriga befintliga data för preliminär utvärdering av om en NS-undersökning är lämpat för området eller ej. I detta ingår en beskrivning av hur långt nedströms som föroreningen idag befinner sig,

hur långt från nedre delen av plymen finns potentiella dricks-, rå-, ytvattenreceptorer, föreligger potential för att plymen kommer att utvidgas etc (i detta skede normalt enbart en grov bedömning, i bästa fall kan sådan bedömning baseras på modellering av föroreningstransport och sådant underlag redan föreligger i detta skede). Framtagandet av denna preliminära modell eller preliminära beskrivning ger information om vad som fattas för att kunna genomföra NS-undersökning. Den kan t ex vara till hjälp för att finna bättre placering av ytterligare grundvattenprovpunkter (om så behövs). Modellen ska ses som preliminär i det att den alltid kan komma att revideras baserat på nya uppgifter som inhämtas efterhand.

Resultat från den preliminära konceptuella modellen inkluderas i det underlag som där-efter presenteras för ansvarig miljömyndighet. Under detta möte tas beslut av myndig-heten huruvida acceptans kan ges för att starta en NS-undersökning av valt område.

Utvecklandet av konceptuell modell, kopplad till NS-undersökning, inkluderar:

- Definiering av problemet som skall lösas (för NS i allmänhet föroreningsegen-skaper och utbredning av existerande och framtida föroreningssituation)
- Integrering och presentation av existerande data (så långt det är möjligt utifrån de begränsade data som brukar föreligga initialt) såsom:
 - beskrivning av vad som är känt avseende föroreningens historia (t ex om-fattning, tillfälligt eller kontinuerligt utsläpp, mer än en föroreningskälla, historiskt förorenade provpunkter etc)
 - lokala geologiska och topografiska kartor
 - geologiska data
 - hydrauliska data
 - biologiska data
 - geokemiska data
 - koncentrationsfördelning och utbredning av förorening
- Bestämning av vilka data som fattas (t ex borrhålsplacering i x-, y-led och deras provtagningsdjup, eventuell accepterad provtagnings- och analysplan etc.).

Framtagning av konceptuell modell är en kontinuerlig process som baseras på historiska data och data som kontinuerligt erhålls under undersökningens gång. Exempelvis, initi- alt tillgängliga data visar sig enbart kunna besvara en del av ovanstående punkter. Man tar ändå beslut att genomföra NS-studie baserat på en bedömning av existerande data som indikerar, dock med signifikant osäkerhet, att området kan ha potential för KNS. Med hjälp av befintliga data och konceptuella modellen placeras nya grundvattenrör ut för provtagning. En första provtagningsomgång i dessa nya, samt i de redan befintliga för NS-undersökningen lämpade, grundvattenrören kan t ex visa att plymen har sin ut- bredning betydligt längre nedströms än vad de initiala data indikerade. En ny bedöm- ning, bl a miljömässigt riskbaserad, får härvid göras huruvida det är lämpligt att gå vida- re med en nästa provtagningsomgång. Beror det på att plymen expanderar eller att det initiala underlaget var otillräckligt?. Kommer eventuella brunnar som tidigare ansågs ligga utanför inverkan av föroreningsplymen, nu få betydande potential att bli förorena- de, etc.?

Erhållna nya data reviderar nu den konceptuella modellen. Den så kontinuerligt förbätt- rade konceptuella modellen visar att någon eller några nya gv-rör bör borraras och provtas för ännu bättre avgränsning av förorening. En andra provtagningsomgång kan sedan t ex

visa att föroreningen signifikant expanderar nedströms. Först klargörs om denna expansion var definitiv eller temporär (t ex på grund av tillfällig mänsklig tillfällig aktivitet i eller nedströms området, på grund av naturliga fluktuationer i akvifären etc) eller har relativt nyligen skett i liten begränsad omfattning med preliminärt bedömd osannolik potential att föroreningsplymen kan komma att nå eventuella recipienter nedströms (plymen kan förväntas komma att temporärt under begränsad tidsintervall utbreda sig i mycket begränsad omfattning nedströms).

Vid behov utförs en tredje provomgång. Den konceptuella modellen förfinas genom justering med dessa nya data. Om dessa tre provtillfällen entydigt visar att plymen signifikant expanderar (beräkningshjälp kan fås i Lovanh m. fl., 2000) bör NS-undersökningen stoppas antingen temporärt eller slutligt utifrån bedömning av behov av alternativa aktiva insatser. Under ett temporärt stopp klargörs om det mot förmodan fortfarande finns föroreningskälla med fri produkt eller hög halt, t ex petroleumläckande installation, kvar i området som inte initialt kom med vid urschaktning av källan. Om så är fallet tas denna bort innan NS-undersökningen eventuellt kan tillåtas fortsätta. Om plymen därefter inte i betydande utsträckning utvidgar sig kan NS-undersökningen accepteras att fortsätta.

Det viktiga är här att föroreningen under sin temporära utvidgning inte får utgöra någon risk för människa och miljö. NS-undersökningen måste under alla omständigheter fortgå tills plymen retarderar (och inte bara minskar sin utbredningshastighet) eller eventuellt blir stabil. Om alternativt föroreningsutsläppet nyligen skett i liten omfattning och plymen kan bedömas endast tillfälligt breda ut sig nedströms i klart begränsad omfattning, samtidigt som den med stor säkerhet kan bedömas att aldrig under sin expansion kommer att utgöra någon risk för människa och miljö, så bör potential föreligga att tillåta fortsatt NS-undersökning. Slutligt beslut om eventuell tillåtelse av sådan fortsatt undersökning tas av ansvarig miljömyndighet. Viktigt är då att myndigheten erhåller fullgott underlag för sitt beslut. Generellt sett gäller dock (med alltså vissa nämnda undantag) att om en föroreningsplym i betydande utsträckning expanderar så måste alternativa aktiva saneringsmetoder sättas in.

Ytterligare information om vad en konceptuell modell är och hur den kan tas fram ges i ASTM (1995) och i US EPA (1996).

4 BEVIS PÅ NATURLIG SJÄLVRENING

För att KNS skall kunna anses vara lämpad för ett område krävs bevis. Underlagen för dessa bevis, samt själva bevisningen, tas fram i NS undersökningen. En viktig del i bevisföringen är att visa att biologisk nedbrytning av förorening sker i området. För att KNS skall kunna accepteras räcker det alltså inte med att visa att föroreningsplymen minskar eller ev. är stationär baserat på enbart på faktorer som utspädning, fastläggning etc. Pågår inte biologisk nedbrytning av förorening är KNS ofta inget acceptabelt saneringsalternativ fastän plymen alltså minskar.

Bevis tas fram genom återkommande provtagning och analys av ett tillräckligt antal punkter under 1-3 års tid eller tills en definitiv trend avseende föroreningsöde är fastställd. Provtagning och analys kan vid behov behöva utföras upp till fyra ggr per år. Bevisen för NS avseende petroleumkolväten indelas i tre huvudgrupper enligt:

- Primärt
- Sekundärt
- Tertiärt (krävs endast i undantagsfall för petroleumföreningar).

Bevisen är i sin natur dels indirekta och dels direkta. De är också uppdelade i delbevis. Alla delbevis beskrivs ingående i följande kapitel. Bevisen är till stora delar desamma som presenteras i ASTM (1998).

I de fall alla primära delbevis klart visar att NS pågår i området och därtill med tillfredställande hastighet bör inte nödvändigtvis det sekundära och det tertiära beviset krävas.

Om det primära beviset är svagt krävs att både det primära (som då alltså består av ett eller några alltför svaga delbevis) och det sekundära beviset uppfylls för att KNS av petroleumkolväten skall kunna beaktas.

I det fall både det primära och det sekundära beviset är svaga, det vill säga består av alltför många svaga delbevis för att man klart kan visa att NS pågår med tillräcklig hastighet, krävs att ett eller flera delbevis ingående i det tertiära beviset uppfylls. Det är mycket sällsynt att det tertiära beviset behövs i en NS-undersökning av petroleumkolväten. Det krävs alltså endast i det fall det primära och det sekundära beviset inte klart indikerar att petroleumkolvätena bryts ned mikrobiellt i områdets grundvatten (hela/delar av det tertiära beviset krävs dock normalt för andra föroreningar, t ex kloretrade lösningsmedel).

I det fall föroreningen genomgår NS i en omfattning så att en tydlig trend av haltreduktion erhålls under fyra på varandra följande kvartal kan det primära beviset vara tillräckligt, förutsatt att dess delar uppfylls. Det sekundära beviset krävs då normalt inte och därmed ej heller det tertiära beviset. Det skall då alltså visas att halterna kontinuerligt och signifikant minskar i hela plymen för varje kvartal som går, samtidigt som de primära delbevisen uppfylls. Detta är relativt sällsynt, inte minst om området har relativt lågt grundvattenflöde. Även andra faktorer kan ha inverkan, t ex om områdets grundvattennivåer avsevärt varierar under året, t ex på grund av varierande årsnederbörd.

Observera att ovanstående strategi är i form av förslag till vägledning men kan av ansvarig miljömyndighet från fall till fall för varje objekt ändras avseende antal bevis och

deras styrka. Generellt sett gäller att ta fram tillräckligt många bevis på att NS pågår och vid behov dess platspecifika hastighet så att ansvarig miljömyndighet kan ta beslut att KNS är en potentiellt accepterbar metod för området.

4.1 Generella fältåtgärder för framtagande av NS-bevis

Innan man kan ta fram nödvändiga bevis behöver provpunktplacering och provtagning, som ska ge underlag för bevisen, designas på lämpligt sätt. Designutförandet baseras dels på att klarlägga plymstatus och plymens tidsberoende utbredning. Därtill ska utförandet möjliggöra optimal provtagning av alla de nödvändiga parametrar som ingår i en NS undersökning. I kapitel 8 ges förslag till provtagnings- och analysutförande av ett urval av parametrar ingående i den nödvändiga bevisföringen.

Plymens tidsberoende utbredning tas fram empiriskt vilket slutgiltigt skall visa att plymens utbredning minskar i sin utbredning (i vissa fall kan accepteras att plymen är stabil). Minskning av plymen ger potential för att en delorsak till detta kan vara biologisk nedbrytning. Därtill krävs ofta att plymen skall minska med tillräcklig hastighet för att KNS skall accepteras som saneringsmetod. För att kunna ta fram de nödvändiga bevisen krävs först att provpunkterna är relevant placerade i grundvattnet, att provpunktspacering, att proverna tas med relevant frekvens samt att vissa föreningar analyseras.

4.1.1 Provpunktspacering

Provpunkter i form av grundvattenrör ska placeras så att NS undersökning kan klarlägga om föroreningsplymen minskar, är stationär eller expanderar. Vidare ska punkterna placeras så att den naturliga självreningsprocessens totala hastighet (i form av t ex totala halveringstider) kan bedömas samt så att nuvarande och framtida potential för påverkan på omgivande recipienter klarläggs.

Provtagning av grundvattnet sker lämpligen uppströms, i och nedströms förorenings utbredning. Generellt gäller att ett eller flera grundvattenrör (gv-rör) installeras i det mest förorenade grundvattenområdet (ibland kallad "källterm") för att bestämma områdets högsta koncentration för förorening. Minst två gv-rör placeras i föroreningsplymen längs med plymens mittlinje i grundvattenriktningen mellan källtermen och plymens yttre gräns (nedströms gv-riktningen). Minst ett gv-rör placeras uppströms källtermen, i icke-förorenat grundvatten. Ett rör placeras i plymen nära dess yttre, nedre, gräns och ett kontrollrör placeras nedströms plymens nedre gräns. Är spridningen i sidled okänd bör ytterligare ett kontrollrör sättas utanför plymen, i detta fall vinkelrätt mot strömningsriktningen.

Ovanstående rör, alltså minst 6-7 st, bör betraktas som minimum. Inte minst vid en KNS-sanering, men även under den föregående NS-undersökningen, kan krav föreligga att flera gv-rör placeras på lämpligt avstånd nedanför föroreningsplymen. Detta för att bättre kontrollera eventuell plymexpansion. Detsamma kan gälla provpunkter vinkelräta mot grundvattenriktningen i utkanten/strax utanför föroreningsplymen, i avsikt att avgränsa plymen i sidled. Totala antalet punkter och deras placeringar styrs också av hur stor plymen är samt eventuell irreguljär utbredning. Observera att provpunktspacering inte enbart styrs av BTEX utbredning utan också utifrån områdets mikrobiella nyttjande av elektronacceptorer samt att dessa utbredningar gemensamt kan beskrivas tillfreds-

ställande kartmässigt med isolinjer.

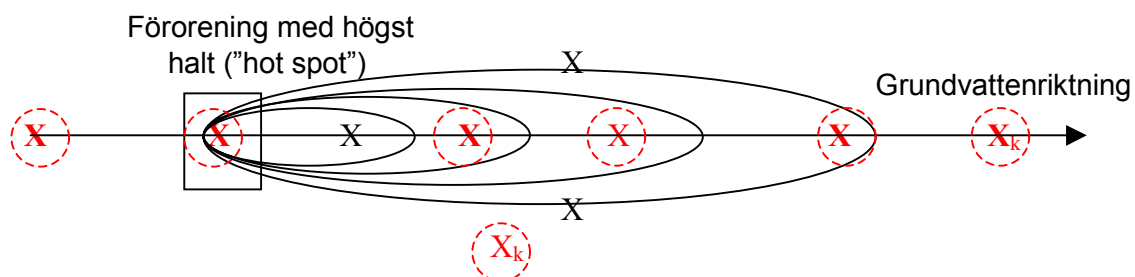
Tredimensionell beskrivning av BTEX plym, dvs multinivåprovtagning ("multi-sampler" med "packers") är inte å priori ett krav. BTEX är lättare än vatten och föreligger främst i den övre delen av en akvifär. Vad som ibland kan krävas är att minst ett extra djupt grundvattenrör borrar och provtas på lämplig nivå, signifikant djupare än övriga rör, för att demonstrera att botten på plymen är klarlagd (lämplig nedre nivå kan bestämmas utifrån karakterisering av jordlagerföljder). I de fall plymen har spritt sig långt nedströms, samtidigt som dess vertikala utspridning kan anses var avsevärd, behövs dock multinivåprovtagning.

Observera att borrning av rören inte får åstadkomma ökning av förorenings vertikala konduktivitet genom tätare lager mellan två akvifärer. Detta kan annars leda till transport av förorening på nivåer som undgår detektering och misstolkning av storleken på plymen. Behov av tredimensionell beskrivning av föroreningsplymen kan dock uppkomma vid heterogen geologi i området (flera akvifärer, mellanliggande täta lager, föroreningsutsläpp djupt under gv-yta etc).

Provpunkternas placering på en mittlinje i plymutbredningens riktning (normalt densamma som grundvattnets riktning) kan vara svårt att initialt ansätta, om det innan inte finns tillräckligt med provpunkter att mäta gv-nivåer i. Man får då placera ut några gv-rör åt gången och mäta gv-nivån (hydrauliska gradienter, avsnitt 4.1.3) som hjälp för efterföljande utplaceringar.

I figur 2 ges förslag på placering. Ju större utsläpp eller ju mer heterogen hydrogeologi, desto fler provpunkter kan behövas. Avståndet mellan provpunkterna ska också resultera i koncentrationsdifferenser av förorening så att bedömning av totala reduktionskonstanter möjliggörs (kapitel 6.2). Som minimum bör NS-undersökningen innefatta de inringade provpunkterna. Inför en efterföljande KNS sanering kan sådan kompletteras med de övriga angivna punkterna.

Slutligen, det är viktigt att under borrningarna av provpunkterna dokumentera de olika jordtyper som föreligger i olika lager (förutom vad som nämnts ovan om täta akvifära mellanlager därtill bl a för bestämning av effektiv porositet, se kapitel om bevis nedan).



Figur 2. Exempel på provpunktsplacering (X) i grundvatten för NS-undersökning. Minimum: rödmarkerade inringade provpunkter. Övriga punkter och placeringar bestäms från fall till fall för tillräckligt god kartläggning av förorenings utbredning, plymens mittlinje och prognosering. Utförs NS-undersökningen med de inringade punkterna kan en efterföljande KNS behöva kompletteras med övriga provpunkter. X_k är kontrollrör.

4.1.2 Provtagningsfrekvens

Målsättningen med provtagningen är att samla bevis på NS. Ofta ingår också att skaffa underlag för prognosering av föroreningens öde, inklusive hur lång tid det kan ta tills uppsatta saneringsmål kan nås. Bevisen på NS delas in i primära, sekundära och teritära. Dessa förklaras utförligt i kapitel 4.2- 4.4. De allra flesta av dessa bevis är sådana som används för att visa att det pågår biologisk nedbrytning av föroreningen. Underlaget/parametrarna för dessa biologiskt kopplade bevis behöver provtas varje kvartal under första året. Har vid alla dessa fyra provtagningstillfällen klara bevis erhållits på att biologisk nedbrytning av petroleumkolvätena pågår, behöver dessa parametrar därefter mätas förslagsvis endast en gång under följande år. Detta förutsätter naturligtvis att inget sker i området som markant negativt påverkar den biologiska nedbrytningsprocessen och trend i haltförändringarna. Om vid något årligt provtillfälle resultat indikerar att nedbrytningen markant avtagit måste efterföljande provtagningsfrekvens återgå till kvartalsvis provtagning. I de fall grundvattennivåerna och eventuellt grundvattnets flödesriktning varierar signifikant under året räcker det normalt heller inte med fyra data-tillfällen. Om prognosering av föroreningens öde då skall göras behöver de ingående parametrarna i allmänhet provtas oftare (för att prognoseringen ska kunna bli tillräckligt säker matematiskt statistiskt sett). Förslag till provtagningsfrekvens ges i det följande (samt i Tabell 2).

Observera att omfattningen av ingående parametrar för prognosering varierar beroende på vilket prognosverktyg som används. I kapitel 7.1 ges beskrivning av hur man på ett enkelt sätt kan utföra sådan prognos. I det fallet är antalet parametrar som behöver analyseras mindre (i det enklaste fallet enbart BTEX) än om en mer sofistikerad modellering krävs (t ex med datoriserade verktyg, exemplifierade i kapitel 7.2). Därtill, sofistikerad modellering behöver inte alltid generera omfattande utvidgning av antalet parametrar som skall analyseras. Det hela beror på om de delbevis som ingår i huvudbevisföringen (kapitel 4.2–4.4) från varje dessförinnan utförd provtagningsomgång genomgående entydigt visar att signifikant biologisk nedbrytning pågår, förutsatt att detta ingår i den sofistikerade modelleringen.

Ovan gäller delbevis för biologisk nedbrytning. För delbevis som är kopplat till prognosering av total reduktion av petroleumkolväten behövs ofta fler provtagningstillfällen. Detta beror bl a på att halterna av petroleumprodukter kan variera avsevärt under året. Ju större varians desto fler provtillfällen kan behövas för att prognosen ska kunna ge tillräckligt hög matematisk sannolikhet. Härav kan det behöva provtas petroleumföreningar 4 ggr per år (varje kvartal) och så många år (normalt 1,5–3 år) så att alltså dels en tydlig trend erhålls, dels att statistiskt signifikant prognos kan tas fram. Frekvensen på provtagningen är platsspecifik och beror av platsspecifik mikrobiell förmåga att bryta ned föroreningen, samt variation i halterna över tid, som i sin tur delvis beror av grundvattenflöde, fluktuationer i grundvattennivåer och transporthastighet/riktning av föroreningen i området. Normalt är att föredra ett initialt provtagningspaket innefattande provtagning varje kvartal under minst 1 år–1,5 år för att få med större koncentrationsförändringar orsakade av eventuella grundvattenfluktuationer och/eller snabb nedbrytning. Sker långsam förändring i halterna kan i undantagsfall 2–3 ggr per år eventuellt vara tillräckligt men då kan provtagningen eventuellt behöva utföras minst 3 år. Oavsett längd bör provtagningarna om möjligt utföras under minst en av varje av de fyra årtiderna och helst efter varandra.

Om prognosering skall utföras är det av största vikt att hela NS perioden är så lång och med sådan omfattning att prognosen blir statistiskt acceptabel. Detta brukar inte sällan innebära 6–10 provtagningstillfällen under tre års tid. Minimum får anses vara 6 provtagningar under 1,5–3 år, förutsatt att värdena genererar statistisk signifikans (se beräkning av reduktionskonstant, ”R²”-värdering med acceptabelt konfidensintervall etc i avsnitt 6.1.1).

När provtagningarna gett ett tydligt och matematiskt signifikant utfall avseende NS-undersökning tas beslut av ansvarig miljömyndighet avseende om området är lämpat att genomgå KNS. Om KNS genomförs är detta förknippat med ytterligare provtagningar. I tabell 2 ges förslag till provtagningsfrekvens. Tabellen innefattar provtagning både för initial NS-undersökning och för ett efterföljande KNS-utförande.

I de fall en inledande NS visar tydligt att området inte är lämpat för KNS, avbryts provtagningarna m a p detta. Om annan saneringsmetod då appliceras får provtagningsdesign, placering samt frekvens utföras enligt den då valda saneringsmetodens behov.

Observera, omfattningen av provtagning baseras naturligtvis på vad som fattas i det historiska underlaget. För ett färskt spill finns inga historiska data varför hela det nödvändiga provtagningsprogrammet får utföras. Föreligger historiska data kan det eventuellt föreligga NS-information som kan reducera omfattningen och ev. även frekvensen i resterande provtagning.

Tabell 2. Förslag till provtagningsfrekvens. ”Biobevis” är de parametrar som ligger till grund för indirekt/direkt bevis av pågående biologisk nedbrytning av petroleumprodukt. ”Prognosering” innefattar enbart de parametrar som behövs för att prognosera petroleumprodukternas öde.

Tid	Frekvens biobevis	Frekvens prognosering	Undersökning (NS) /Metod (KNS)
Första året	Kvartalsvis	Kvartalsvis	NS
Andra året	Årsvis	Kvartalsvis	NS/KNS
Tredje året	Årsvis	Halvårsvis	NS/KNS
Fjärde året tills saneringsmålen uppnåtts	Årsvis	Årsvis	KNS
Sista året	Årsvis	Kvartalsvis	KNS

Vad gäller föreslagen frekvens för det tredje året utförs ett av provtagningstillfällena lämpligast under det kvartal som tidigare visat högst halt. För de följande åren tills saneringsmålen uppnåtts utförs varje provtagningstillfälle inom det kvartal som tidigare uppvisat högst halt. Slutligen, angiven frekvens i tabell 2 skall enbart ses som förslag. Omfattningen får avgöras från fall till fall.

4.1.3 Hydraulisk konduktivitet, hydraulisk gradient samt effektiv porositet

Hydraulisk konduktivitet, gradient och effektiv porositet tas fram för att klarlägga grundvattnets hastighet. Med hydraulisk gradient fås därtill grundvattnets riktning. Dessa parametrar behövs som underlag för bedömning av potential att förorening kan komma att nå recipient nedströms det förorenade området. Konduktiviteten kan fås med slug test, pumptest (se t ex Dawson och Istok, 1991; Kruseman och de Ridder, 1991;

Driscoll 1986) eller eventuellt flödestest (Molz och Young, 1993; Molz m. fl., 1994). Normalt krävs att minst tre punkter i aktuellt område undersöks m a p hydraulisk konduktivitet. Dess platsspecifika värde beräknas som medel av de tre delvärdena. Gradient fås genom mätning av grundvattennivåerna mot fixpunkt. Effektiv porositet kan fås ur tabellverk utifrån karakterisering av jordprover från platsen (se t ex Domenico och Schwartz, 1990; Walton, 1988).

4.1.4 Indikatorföreningar och parametrar

De petroleumföreningar och summaparametrar som här behöver provtas och analyseras att ingå i det primära beviset ges i tabell 3, varvid fokus främst ligger på BTEX. Detta är orsakat av deras höga toxicitet och mobilitet i grundvattnet (relativt andra kolväten i petroleum). TPH och Oljeindex kan behövas som kontroll, dock eventuellt med lägre provtagningsfrekvens. Även andra föreningar, t ex naftalen och MTBE, kan eventuellt vara av miljömässig betydelse att undersöka, beroende på typ och ålder av utsläppt produkt. Tillvägagångssätt av NS för sådana föreningar ligger dock utanför denna vägledning. I princip kan dock några av nedan beskrivna NS-beräkningar mer eller mindre anpassas till dessa genom att justera värden på materialparametrar i indata.

Tabell 3. *Lämpliga petroleumparametrar att analysera i grundvatten för NS-undersökning för framtagande av primärt bevis.*

Föreningar/parametrar	Analysorsak
Bensen, toluen, etylbensen, xylener (BTEX)	Primära spridnings- och modelleringsföreningar.
TPH ^{a/}	Ger både polära och opolära kolväteföreningar C ₉ -C ₃₅ ^{b/} (dvs inkl. bl. a. organiska syror som bl. a. kan vara nedbrytningsprodukter av petroleumföreningar), ger indikation på den totala mikrobiella kolbelastningen.
Oljeindex	Ger endast opolära kolväten i intervallet C ₁₀ -C ₄₀ . TPH minus Oljeindex ger ,grovt sett, andel kolföreningar som delvis har oxiderats/brutits ned. Föreligger tyngre äldre eldningsolja kan differensen till del eventuellt indikera heteroatomer (t ex svavelbaserade).

a/ Kan eventuellt ersättas med sk. Nordtest (SPIMFAB) som är en summaparameter för opolära och polära kolväten inom intervallet C₆-C₃₅. I den summahalten inkluderas bl a BTEX.

b/ Analysen kan alternativt fås för intervallet C₁₀-C₄₀.

4.2 Primärt bevis

Detta primära bevis kan i vissa fall ensamt ingå, eller alternativt ingå som del, i den totala bevisföring som krävs för att KNS skall kunna beaktas som saneringsmetod för det petroleumförorenade grundvattnet. Det primära beviset är uppbyggt av ett antal delbevis. För att ta fram underlag för dessa krävs bl a design av provpunktsplacering, provtagningsfrekvens och analys av indikatorföreningar och parametrar enligt kapitel 4.1. Själva bevisföringen utförs därefter genom att jämföra erhållna data från kapitel 4.1 med de resultat som tas fram enligt nedan.

Huvuddelen i detta bevis är plymstatus. I beviset ingår därtill haltfördelning av löst syre i områdets grundvatten samt mätning av vissa fysikaliska parametrar. Dessa provtas vid

varje kvartalsvisa provtagningsomgång, varefter resultatet beskrivs med kartor som visar deras fördelning med sk isolinjer. Reella datavärden från enskilda provpunkter erhållna från varje provomgång måste också presenteras i tabellform. Det krävs att alla primära delbevis tydligt föreligger för att det sekundära och ev. tertiära beviset ska kunna ha potential att helt undvaras. Därtill har i denna vägledning valts att inte lägga prognosering av framtida plymstatus, samt beräkning av saneringstid, i detta primära bevis (utan istället i det sekundära beviset) eftersom sådan strikt inte alltid behövs/krävs att tas fram, t ex om plymen är stabil (steady state) över tiden. Ofta ingår dock prognosering i NS och det finns utländska vägledningar som generellt lagt prognosering i det primära beviset (se t ex Wisconsin DNR, 2003; denna ref inkluderar dock inte något delbevis för biologisk nedbrytning i det primära beviset vilket får anses som förkastligt om det primära beviset skall kunna stå på egna ben).

4.2.1 Plymstatus

Beviset innebär bl a att fyra konsekutiva, lämpligtvis kvartalsvisa, insamlingstillfällen av fältdata (föroreningshalter och akvifära hydrogeologiska data) från kapitel 4.1 skall visa en klar trend avseende föroreningsplymens tidsberoende utbredning. Kravet är normalt att plymen ska dra sig tillbaka. Trenden kan visas med t ex kartor med isolinjer över halter från de fyra provtagningsstillfällena (t ex med Surfer®). Det kan redan nu nämnas att om prognosering krävs (delbevis i det sekundära beviset, se 4.3) behövs ytterligare minst två provtagningsstillfällen avseende petroleumprodukter realiserats (statistisk säkerhet, del i kapitel 6.1), normalt då enbart med fokus på BTEX och/eller med andra av miljömyndighet uppsatta målföroreningar.

I vissa fall kan dock kravet enbart vara att visa att stationär plym (stabil i sin utbredning) föreligger. Det gäller främst då källan hela tiden läcker (sk oändlig källa eller källterm). Detta kan föreligga t ex i aktiva deponier som kontinuerligt fylls på med petroleumförorenat slam/jord delvis innehållande fri produkt, läckande källa som inte kan tas bort/stoppas, då föroreningsutsläppet är mycket stort, fri produkt inte kan tas bort (under byggnader etc) etc. Detta kan kräva att eventuell applicering av KNS tillåts utföras under mycket lång tid, i form av kontroll avseende dess stabilitet. Observera att även en stationär plym är bevis på att NS pågår. Reduktionen av förorening i grundvattnet sker då i samma omfattning som tillförsel av förorening till grundvattnet.

I vissa fall kan NS-undersökning till och med tillåtas att fortsätta då plymen expanderar (se slutet av avsnitt 3.2) men undersökningen måste då fortgå tills resultaten visar att plymen slutat att expandera och börjat retardera (eller stabiliserats). Detta kan relativt enkelt fastställas matematiskt enligt beskrivning i Lovanh m. fl. (2000). Man måste då innan har klargjort att den temporära expansionen av plymen inte utgör något hot och att själva undersökningen visar att så ej heller kommer att vara fallet i framtiden.

Som nämnts ovan, potential kan föreligga att exkludera sekundärt (och tertiärt) bevis (kapitel 4.3 och 4.4). Detta förutsätter dock att detta primära bevis föreligger i sin helhet under minst fyra efterföljande kvartal samt att plymen under denna tid tydligt drar sig tillbaka (förutsatt myndigheten satt detta krav, huvudsaken är att plymen inte expanderar/når betydelsefulla recipienter).

Om krav föreligger att NS undersökningen ska uppskatta när området kan nå uppställda saneringsmål avseende halter i grundvattnet, kan detta utföras med hjälp av kapitel 6.2

och 7.1. Men, än en gång, sådan beräkning av reduktionskonstanter, halveringstider och saneringstid ingår i denna vägledning i det sekundära beviset (kapitel 4.3). Slutligt beslut om vad som platsspecifikt krävs tas naturligt av ansvarig miljömyndighet.

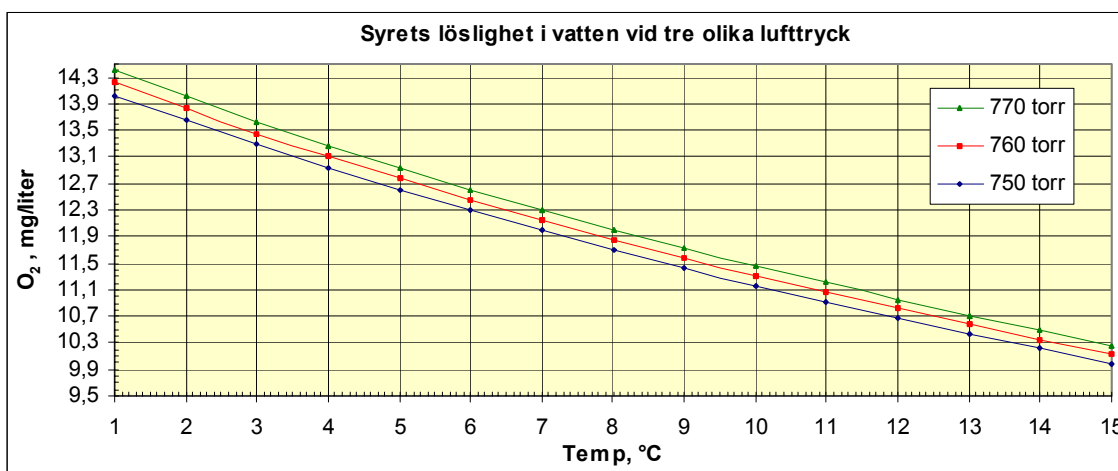
4.2.2 Analys av löst syre

Vid mikrobiell nedbrytning av kolväten nyttjas primärt syre som en sk elektronacceptor (beskrivs i avsnitt 4.3.2). Detta delbevis går ut på att tydligt visa att syrehalten är kontinuerligt låg i den grundvattenzon som föroreningen föreligger i, i förhållande till icke-förorenat grundvatten uppströms föroreningskällan. Detta är ett primärt indirekt bevis på att föroreningen håller på att mikrobiellt brytas ned.

Haltdifferenser av löst syre (DO, "dissolved oxygen") används för att indikera att aerob bionedbrytning kontrollerar NS-processer. Sådan nedbrytning är den snabbaste och effektivaste av alla biologiska nedbrytningsprocesser. Differenser av halter av löst syre i grundvattnet uppströms visavi i det förorenade området skall alltså visa en signifikant konsumtion av syre i det förorenade området för att detta skall kunna användas som bevis (beviset är indirekt). Normalt bör syredifferensen mätas vid varje provtagningstillfälle i alla grundvattenrör men kan eventuellt accepteras för enbart de två sista provtagningstillfällena. Detta under förutsättning att alla delbevis i detta primära bevis klart och entydigt indikeras samtidigt som man visar att plymen retarderar eller ev. är stabil.

Vid provtagning av syrehalt i vatten kan det ev. vara av betydelse att känna till mättnadsgraden. I rent syremättat vatten är syrehalten beroende på temperatur och tryck (och i viss mån salthalt), I figur 3 ges maximal syrehalt som funktion av temperatur i grundvatten med ringa salthalt vid tre olika atmosfäriska tryck. Att notera är att ju kallare vattnet blir desto högre halt av syre kan lösa sig i vattnet. Mikroorganismerna har alltså tillgång till mer syre i kalla grundvatten, jämfört med varma dito.

Prov tas alltså från alla grundvattenrör i området och analyseras på löst syre. Det är viktigt att provtagningen utförs så att inget externt syre löser sig i vattnet innan analys. Förslag till provtagning och analys ges i avsnitt 8.1.



Figur 3. Syrets löslighet i sötvatten som funktion av temperatur och tryck (baserat på data från Antoine, 1999).

Observera, av de delbevis som ingår i det primära beviset är syrebeviset, kopplat till utbredning av föroreningsplym, av högsta rang och är avsevärt tyngre än var och en av nedanstående fysikaliska parametrar.

4.2.3 Fysikaliska parametrar

Två fysikaliska parametrar i grundvattnet, temperatur och pH, ingår som delbevis i det primära beviset. De skall primärt ge indirekt indikation på mikrobiell nedbrytning av förorening. De kan dock också med fördel användas för att visa att själva provtagningen ger representativa data för aktuell akvifär. Med detta menas främst att ett vattenprov för analys av andra parametrar bör tas när värdet på aktuell parameter är relativt konstant i flertal direkt efterföljande delprover eller i ett kontinuerligt/semikontinuerligt uppumpat grundvattenflöde. Provtagningsmetodik för dessa parametrar ges i avsnitt 8.2 – 8.4.

Temperatur

Grundvattnets temperatur påverkar kemiska/biokemiska reaktioner/processer. Temperaturen kan också indikera om mikrobiell aktivitet pågår. Högre grundvattentemperatur i den förorenade plymen visavi i grundvattnet utanför plymen föreligger då (skillnaden kan dock ofta vara relativt liten). Temperaturen kan därtill indikera att ett grundvattenprov är representativt för undersökt akvifär. Ibland kan temporärt en signifikant temperaturgradient föreligga inom kort vertikalt intervall, t ex om akvifären nyligen blivit påverkad av regn som perkolerat genom ytlagret.

Det kan nämnas att temperaturens inverkan på mikrobiell nedbrytning av petroleumprodukter anses vara effektiv inom intervallet 5- 45 °C. Mikroorganismerna verkar dock ha stor förmåga att adaptera till sin omgivning (Whyte m. fl., 1998; Whyte m. fl. 1997; Prince m. fl.; 1999). I kalla områden, t ex i Alaska, har man funnit att acklimatiserade mikroorganismer har förmågan att utföra aktiv nedbrytning av kolväten ned till +1 °C.

I Sverige kan nedbrytningsaktiviteten avseende kolväten i grundvatten hypotetiskt ske snabbare under den del av året som grundvattnet är som varmast (förutsatt antagandet att de platsspecifika mikroorganismernas nedbrytningsaktivitet inte justeras upp när temperaturen sjunker). Emellertid minskar halten maximalt lösligt syre i vatten, och därmed mikrobiell tillgång till syre, med ökad temperatur. Dessa tänkbara faktorer reella inverkan på nedbrytningsprocessen, i samverkan med andra årstidsberoende faktorer, föranleder att det är lämpligt att provta kvartalsvis.

pH

Ett vatten som har pH 7,0 anses som neutralt medan lägre värden är sura och högre värden basiska. pH är ett mått på koncentrationen av vätejoner (H^+) i vattnet. Differenser i pH i föroreningsplym kontra utanför (minskning i, relativt utanför) kan indikera att mikrobiell nedbrytning av förorening pågår. Detta orsakat av mikrobiell CO_2 produktion. Därtill kan pH-mätning hjälpa till att bestämma om ett prov är representativt för undersökt akvifär. Det kan dock föreligga buffrande mineral i området som döljer pH förändringarna. Härvid bör detta delbevis inte ses som starkt, föreligger ingen klar pH indikation bör ändå inte det primära beviset som helhet falla, framför förutsatt allt pH inte höjs i, relativt utanför, plym. Härav vågrät pil i tabell 4.

Specifik konduktivitet

Med konduktivitet mäts en vattenlösnings förmåga att transportera elektrisk ström. Förmågan beror av närvaro, halt, mobilitet och laddning hos joner (t ex Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^-), turbiditet samt vattnets temperatur. Specifik konduktivitet används som en indikator på att prov som tas från olika grundvattenrör härstammar från samma akvifär.

4.2.4 Tabellerad sammanfattning av primärt bevis

I tabell 4 ges en förenklad sammanfattning av kapitel 4.2.

Tabell 4. Primära delbevis för bedömning av naturlig självrening.

Ämne/parameter	Roll/betydelse	Primärt delbevis: Differens i plyn visavi i grundvatten uppströms hot spot
Föroreningsplym	Skall provtas under fyra kvartal och sammantaget tydligt visa retardation	-
Löst syre	Konsumtion av denna elektronacceptor.	↓
Temperatur	Indikerar energiutveckling av bionedbrytning.	↑
pH	Indikerar mikrobiell respiration av CO_2 .	↓ (→)
Specifik konduktivitet	Hjälper till att klarlägga att prover tas från samma akvifär.	→

Not: Med pil ned (↓) menas att en minskning av ämnet/parametern i förorenad zon visavi i icke förorenat vatten uppströms föroreningskällan indikerar nedbrytning av förorening. Med pil upp (↑) menas att en ökning av ämnet / parametern i förorenad zon visavi i icke förorenat vatten uppströms föroreningskällan indikerar nedbrytning av förorening. Med horisontell pil (→) menas relativt konstanta värden; indikerar att provtagning skett i samma akvifära zon.

4.3 Sekundärt bevis

För att ta fram underlag för detta bevis krävs bl a design av provpunktsplacering, provtagningens frekvens och analys av indikatorföreningar och parametrar enligt kapitel 4.1. Själva bevisföringen utförs därefter genom att jämföra erhållna data från kapitel 4.1 med de resultat som tas fram enligt nedan.

Beviset är egentligen uppdelat i delbevis och baseras på geokemiska analysdata, främst mikrobiellt nyttjande av elektronacceptorer (komplement till delbevis i det primära beviset), samt haltförändringar av kolväteföreningar. Minskning av föroreningshalter skall alltså kunna korreleras till tillräckligt nyttjande av elektronacceptorer (indirekt bevis på nedbrytning). Därtill ingår att uppskatta reduktionskonstanter avseende föroreningshalter, kapitel 6.2 samt vid behov bedömning av total saneringstid, kapitel 7.

Det sekundära beviset kräver att analyserad haltfördelning av de sekundära delbevisen efter varje provtagning som beskrivs med kartor som visar deras fördelning med sk isolinjer. Reella datavärden från enskilda provpunkter erhållna från varje provomgång måste också presenteras i tabellform.

4.3.1 Reduktionstider och prognoserad plymstatus

I det sekundära beviset ingår att prognosera framtida föroreningssituation. Utifrån vilka krav som ställs på områdets föroreningssituation kan det i vissa fall räcka med att prognosen visar att föroreningen aldrig kommer att utgöra något hot mot omgivningen. Ofta föreligger dock tilläggskrav att visa att området har potential att nå uppställda sänneringsmål inom acceptabel tid. Prognosen kan primärt baseras på relativt enkla beräkningar beskrivna i avsnitt 6.2 (vid behov även 6.3) samt avsnitt 7.1. I de fall krav på en mer fördjupad prognosering föreligger kan sådan utföras med datormodeller i enlighet med avsnitt 6.2. Härvid kan det ibland vara till hjälp att ha indikation på när utsläppet blev ändligt, varvid beräkningar enligt avsnitt 6.5 eventuellt kan vara behjälpliga.

I vissa fall, främst om det föreligger stationär plym, kan beräkningarna behöva kompletteras med massbalansberäkningar. Exempel på uppskattning av sådana beräkningar i form av massflödes hastigheter ger i kapitel 6.3. Massbalanser kan överslagsmässigt också utföras med datormodeller (t ex i Bioscreen) beskrivna i kapitel 7.2. Ofta krävs för stationär plym en mer ingående modellberäkning av plymen, vilket kan göras med t ex datorprogrammet Bioscreen, kapitel 7.2.

Som nämnts tidigare fokuserar NS främst på minskande eller stationär plym. Om stationär plym föreligger samtidigt som källan kan anses oändlig är detta en indikation att signifikant biologisk nedbrytning av förorening pågår i grundvattnet. NS kan i vissa fall också beakta expanderande plym. Detta gäller då plymen temporärt expanderar men efter en tid börjar dra sig tillbaka, samtidigt som plymen aldrig hotar eventuella recipienter. Plymens beteende under hela detta förlopp måste då beskrivas med mer avancerade modelleringsprogram, t ex Bioscreen. Det kan i detta sammanhang nämnas att för expanderande plym gäller följande (gäller i princip också för stationär och retarderande plym): om förhållandet mellan det avstånd som grundvattnet har transporterats sedan utsläppet och det avstånd som föroreningen har transporterats sedan utsläppet (avståndet från utsläppspunkten till plymens nedre gräns i gv-riktningen) är större än 1,5 – 3 så är det en indikation på att andra NS-faktorer än enbart sorption agerar i områdets grundvatten (ASTM, 1998). Detta kan användas initialt överslagsmässigt för att få indikation på om det är någon idé att starta NS undersökning på expanderande plym.

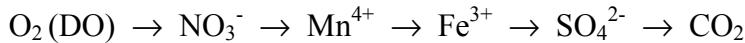
4.3.2 Geokemiska indikatorer (elektronacceptorer) och metaboliserade elektronacceptorer

Mikroorganismer konsumerar/nyttjar kolväten (t ex BTEX) som föda, varvid de erhåller kol och energi för överlevnad, tillväxt och reproduktion. Vid denna konsumtion av kolväte produceras som avfall koldioxid och vatten genom en serie av enzymkatalyserade oxidations-reduktions processer. Under dessa reaktioner frigörs elektroner som måste tas omhand. Det kan så göras av elektronacceptorer (ibland alternativt kallade slutliga elektronacceptorer, "terminal electronacceptors"). Under aeroba förhållanden (s.k. aerob respiration) är syre elektronacceptor. Låg halt av elektronacceptorer i förorenat område, relativt icke-förorenat område, indikerar mikrobiell nedbrytning av föroreningen, dvs acceptorerne konsumeras då av mikroorganismerna i det förorenade området.

Syre är den elektronacceptor som mikroorganismerna först nyttjar eftersom den möjliggör för dem störst energiutnyttjande när kolvätet bryts ned. I motsats till människan, som enbart kan använda syre som elektronacceptor, finns i den mikrobiella världen or-

ganismer som kan använda andra elektronacceptorer än syre. Dessa skrider till verket när syrehalten är låg, dvs när så kallade anaeroba förhållanden föreligger. Ofta är då halten vid eller under 1 ppm i grundvattnet.

I de fall syrehalten (O_2 löst i vatten, även kallat DO) är låg dominerar alltså istället anaeroba nedbrytningsprocesser. De elektronacceptorer som då nyttjas är, förutsatt att de föreligger och är mikrobiellt tillgängliga, nitrat (NO_3^-), mangan (Mn^{4+}), järn (Fe^{3+}), sulfat (SO_4^{2-}) eller koldioxid (CO_2). Dessa används av det mikrobiella konsortiet i akvifären i speciell sekvens under konsumtion av petroleumprodukterna enligt följande:



Nyttjandet av specifik elektronacceptor är relaterat till vilken oxidation-reduktionspotential (redox) som föreligger i grundvattnet, figur 4. Ju mer reducerade förhållanden ju mindre tillgängliga elektronacceptorer och ju längre ut till höger i ovanstående sekvens. I den del av grundvattenplymen som förorening föreligger med högst koncentration brukar förhållandena vara som mest reducerade (mest anaeroba, lägst redox) och tillgängliga elektronacceptorer vara som minst. Dessa geokemiska indikatorer analyseras i grundvattenprov antingen som de är (O_2 , NO_3^- och SO_4^{2-}) eller som biprodukter av de metaboliserade elektronacceptorerna (Mn^{2+} , Fe^{2+} och CH_4). Metan (CH_4), som i motsats till övriga är ett tertiärt delbevis, är till del en produkt från konsumtion av CO_2 .

Generellt för dessa ämnen gäller alltså att deras konsumtion och produktion mäts som koncentrationsdifferenser uppströms visavi i och nedströms (strax nedanför) föroreningsplymen. Den totala differensen kallas områdets assimilativa kapacitet och kan omräknas som områdets kvantitativa förmåga att bryta ned förorening per liter vatten som strömmar in i området. Detta kan jämföras med den totala belastningen av kolväteföreningar i plymen och den assimilativa kapaciteten bör i teorin inte signifikant understiga denna totala belastning.

I realiteten föreligger dock indikationer att uppmätt assimilativ kapacitet till synes kan vara avsevärt lägre än den totala belastningen, fastän den totala massan i plymen snabbt minskar per tidsenhet. Denna kapacitet borde alltså varit betydligt högre än vad fältproverna visar. Hypotetiskt kan en orsak eventuellt vara icke optimalt provtagningsförfarande avseende elektronacceptorer och metaboliserade dito. Om den hydrauliska konduktiviteten är låg horisontellt, samtidigt som avsevärd vattenvolym pumas upp innan provtagning, kan denna begränsade provtagna del av akvifären som framför allt är anaerob, hypotetiskt erhålla ett visst tillskott av djupliggande, och mindre förorenat, vatten (petroleumkolväten har signifikant lägre densitet än vatten), av mer aerob karaktär. Detta är bara en av flera tänkbara orsaker.

I tabell 14, avsnitt 6.4, ges exempel på omräkningsfaktorer för mikrobiell konsumtion av varje elektronacceptor/produkt visavi fullständig nedbrytning av valt kolväte.

Nedan ges en mer ingående beskrivning av hur dessa elektronacceptorer och metaboliska biprodukter nyttjas i en NS undersökning. Provtagningsmetodik för de sekundära geokemiska delbevisen ges i avsnitt 8.5 – 8.8.

Löst syre, O_2

Analyseras som primärt delbevis, se avsnitt 4.2.2.

Nitrat (NO_3^-)

Nitrat nyttjas av mikroorganismerna som elektronacceptor i denitrifikationsprocesser och nitratreduktionsprocesser. Denitrifikation sker när nitrat transformeras till kväve (N_2). Nitratreduktion innebär att nitrat omvandlas till nitrit (NO_2^-) och vidare till ammonium (NH_4^+). I de mikrobiella redox-reaktionerna favoriseras denitrifikation framför nitratreduktion eftersom mikroorganismerna genererar mer energi genom denitrifikation. Nitratreduktion kan ske då förhållandena blir mer reducerade. Nitrat används mikrobiellt i en grundvattenzon då syrehalten har sjunkit tillräckligt i denna zon. För att nitrat skall vara ett sekundärt delbevis skall man visa att nitrathalten (och syrehalten) är låg, jämfört med uppströms icke förorenat område, där BTEX koncentrationerna är relativt höga.

Mangan (Mn^{2+})

I anaeroba grundvattenzoner där BTEX föreligger tillsammans med någon källa av Mn^{4+} (MnO_2) nyttjar mikroorganismerna detta vid nedbrytning av BTEX och producerar då Mn^{2+} . Eftersom MnO_2 inte är vattenlösligt analyseras istället del lösliga produkten Mn^{2+} som indikator för kolvätenedbrytning via sk manganreduktion. Ett sekundärt delbevis för NS är att där halten BTEX är hög är också halten Mn^{2+} hög, relativt uppströms icke förorenat grundvatten.

Svenska erfarenheter har hittills (år 2003) visat att analys av denna parameter inte utförs av nationella ackrediterade laboratorier (eventuellt på grund av alltför låg efterfrågan). Dock finns möjligheter att utföra analys med fältkit, se avsnitt 8.6. Observera att provet känsligt för oxidation. Vid svårigheter att få denna parameter analyserat kan det accepteras att den utelämnas.

Järn (Fe^{2+})

Bakgrunden till detta delbevis är likartat Mn^{2+} . I anaeroba grundvattenzoner där BTEX föreligger tillsammans med någon källa av Fe^{3+} (t ex i form av rost) nyttjar mikroorganismerna detta vid nedbrytning av BTEX och producerar då Fe^{2+} . Eftersom de aktuella Fe^{3+} -föreningarna inte är vattenlösliga analyseras istället den lösliga produkten Fe^{2+} som indikator för kolvätenedbrytning via sk järnreduktion. Ett sekundärt delbevis för NS är att där halten BTEX är hög är också halten Fe^{2+} hög, relativt uppströms icke förorenat grundvatten.

Sulfat (SO_4^{2-})

Under starkt anaeroba förhållanden då syre, nitrat, Mn^{4+} och Fe^{3+} har förbrukats mikrobiellt för nedbrytning av kolväten är sulfat intressant för mikroorganismerna att användas som elektronacceptor för fortsatt kolvätenedbrytning. I grundvattenzoner där sulfathalten är låg (i förhållande till uppströms föroreningskällan) föreligger ett sekundärt delbevis på NS då samma zon samtidigt har hög BTEX halt.

Metan (CH_4)

Metanproduktion ingår som tertiärt delbevis, se kapitel 4.4.

4.3.3 Tabellerad sammanfattning av det sekundära beviset

Tabell 5 ges en förenklad sammanfattning av avsnitt 4.3. Normalt räcker det med att med isolinjer beskriva nyttjandet av elektronacceptorer tillsammans med föroreningsutbredningen. Emellertid, ytterligare information avseende områdets potentiella möjlig-

heter att ta hand om områdets föroreningar, dess sk assimilativa kapacitet, kan enkelt uppskattas med hjälp av kapitel 6.4.

Tabell 5. Sekundära delbevis för bedömning av naturlig självrening.

Ämne/parameter	Roll/betydelse	Sekundärt delbevis: Differens i plym visavi i grundvatten uppströms hot spot
Reduktionstid och prognoserad plymstatus	Acceptans saneringstid.	-
Nitrat (NO_3^-)	Konsumtion av denna elektronacceptor vid syreunderskott.	↓
Mangan (Mn^{2+})	Metabolisk biprodukt vid reduktion av elektronacceptorn Mn^{4+} . Kan accepteras att utelämnas om svenska labb inte utför.	↑
Järn (Fe^{2+})	Metabolisk biprodukt vid reduktion av elektronacceptorn Fe^{3+} .	↑
Sulfat (SO_4^{2-})	Konsumtion av denna elektronacceptor.	↓

Not: Med pil ned (↓) menas att en minskning av ämnet/parametern i förorenad zon visavi i icke förorenat vatten uppströms föroreningskällan indikerar nedbrytning av förorening. Med pil upp (↑) menas att en ökning av ämnet / parametern i förorenad zon visavi i icke förorenat vatten uppströms föroreningskällan indikerar nedbrytning av förorening.

4.4 Tertiärt bevis

På samma sätt som för det primära och det sekundära beviset är detta tertiära bevis uppbyggt av delbevis. Dessa delbevis krävs normalt inte för petroleumkolväten. Endast i undantagsfall behövs hela/delar av tertiärt bevis, då det primära och tertiära beviset tillsammans inte ger resultat som övertygande visar att mikrobiell nedbrytning av petroleumkolvätena pågår i området. Nedan ges beskrivning av det tertiära delbevisen.

4.4.1 Intermediärer

Analys av intermediärer i grundvattnet tillgripes i undantagsfall då man inte har fått tillräckligt pålitliga primära och sekundära bevis, och i viss mån några av dessa andra tertiära bevis, på att biologisk nedbrytning av förorening pågår i området. Intermediärer är inte att förväxla med metaboliska biprodukter. Intermediärer är mellanprodukter som bildas av kolväten under deras fullständiga nedbrytning. Valda intermediärer som ska analyseras bör ha egenskapen att de inte kan härröra från något annat än just nedbrytning av föroreningen. Flertal av de intermediärer som idag är kända kan dock teoretiskt hänföras till nedbrytning av naturligt organiskt material men halterna brukar då vara avsevärt lägre än vad som kan förekomma i en föroreningsplym. Härvid kan det vara av betydelse att analysera och jämföra innehåll i grundvatten uppströms visavi i det förorenade området. Några intermediärer anses dock till stor del endast kunna hänföras till nedbrytning av toluen, etylbensen och/eller xylener. Dessa kallas för succinater.

I tabell 6 ges förslag på lämpliga intermediärer att vid behov analysera i grundvattenprover. Flertalet av angivna intermediärer i tabell 6 kan dock vara svåra att analysera eller är relativt kortlivade. I tabellen har ett förslag till rangordning gjorts (uppifrån och

ned, högst rang högst upp) av grupper utifrån gruppernas särart/tydliga härledning enbart till förorening sammanvägt med möjligheter att provta och analysera. Observera, endast förslag! I enskilt fall kan annan rangordning vara bättre. Inte minst gäller detta den högst rangordnade succinat-gruppen. Det kan vara svårt att få tag på analysstandarder av dessa. Ett flertal ytterligare BTEX intermediärer kan erhållas i tabellens angivna referenser samt i Griffioen och Peters (1997).

Tabell 6. Intermediärer från biologisk nedbrytning av BTEX.

Intermediär	Ursprung
3-Metylbensylsuccinsyra	Anaerobt från m-xylen 3/
4-Metylbensylsuccinsyra	Anaerobt från p-xylen 3/
3-Fenyl-1,2-butandikarboxylsyra	Anaerobt från etylbensen 3/
Bensylsuccinsyra	Anaerobt från toluen 3/
Bensoesyra	Anaerobt främst från toluen 2/ ev. etylbensen och xylener 3/
4-Metylbensolat (p-toluensyra)	Anaerobt från p-xylen 2/, 3/
3-Metylbensolat (m-toluensyra)	Anaerobt från m-xylen 2/, 3/
2-Metylbensolat (o-toluensyra)	Anaerobt från o-xylen 2/, 3/
Fenol	Potentiellt från bensen 6/, 7/
Metylfenoler	Potentiellt bl a från toluen 6/, 7/
Dimetylfenoler	Potentiellt från xylener 6/
Etylfenoler	Potentiellt från etylbensen 6/
Katekol	Aerob intermediär (från bensen 4/)
3-Metylkatekol	Aerob intermediär (från toluen 4/)
4-Metylkatekol	Intermediär, eventuellt co-metaboliskt, från p-xylen 1/
3,6-Dimetylkatekol	Aerob intermediär (från p-xylen 4/)
Alkansyror	Aerobt/anaerobt från alifater 5/ och ev. aromater
Alkensyror	Eventuellt aerobt/anaerobt från alifater och ev. aromater
Iso-alkansyror	Aerobt/anaerobt från alifater 5/ och ev. aromater

1/ Verschueren, K, 1983. 2/ Wiedemeier m. fl., 1999. 3/ Elshahed m. fl., 2001. 4/ Gibson och Subramanian, 1984. 5/ So och Young, 1999. 6/ Shink m. fl., 1992. 7/ Vogel och Grbic-Galic, 1986.

4.4.2 Mikrobiella studier

Detta är ett direkt mikrobiellt bevis. Undersökning utförs i labbskala (numerisk jämförelse och/eller mikrocism-studier) som visar de platsspecifika mikroorganismernas gemensamma kvantitativa förmåga att bryta ned föroreningen. Beviset krävs normalt inte för petroleumkolväten.

Om behov ändå föreligger kan undersökning fokuseras på att i jord- och eller vattenprov räkna totala antalet heterotrofa bakterier samt antal kolväteutnyttjande bakterier. Om det numeriska förhållandet mellan dessa är lägre i akvifärt petroleumförorenat material visavi akvifärt icke förorenat material taget inom området kan detta vara en indikation på biologisk nedbrytning. Det ska dock noteras att numeriska metod ofta inte är helt tillförlitlig som indikator på bionedbrytning.

En annan metod är mikrocism-studie. Små mängder av grundvatten och akvifär jord placeras i serumflaskor, skakflaskor eller kolonner. Den tidsberoende reduktionen i mängd tillsatt kolvätesubstrat mäts, i bland tillsammans med reduktion i vald elektroacceptor eller tillsammans med producerad reduktionsprodukt. I de fall mikrocism-

studier används har man som mål att tydligt visa förmågan hos platsspecifika mikroorganismer att bryta ned vald förening.

Som nämnts ovan, dessa studier nyttjas inte normalt för petroleumförorenade områden eftersom det är vida känt att BTEX är biologiskt nedbrytbara. Därtill, fastän mikrocosm-studier kan användas för att uppskatta in-situ bionedbrytningshastigheter, så är det mer fördelaktigt att istället nyttja de fältbaserade metoder som ges i kapitel 6.1 (främst baserade på indirekt bevisföring). Mikrocosm-studie avseende petroleumkolväten bör endast utföras vid stor osäkerhet av om biologisk nedbrytning av kolväten pågår i ett område, dvs då inget av andra direkta och indirekta primära, sekundära och tertiära delbevis avseende nedbrytning är entydigt.

4.4.3 Geokemiska tilläggsindikatorer

För varje nedan nyttjad geokemisk tilläggsindikator anges efter varje provtagningsomgång dess analyserade haltfördelning med kartor som visar fördelning med sk isolinjer. Reella data från enskilda provpunkter från varje provomgång presenteras i tabellform.

Metan

Metan produceras mikrobiellt endast under starkt anaeroba förhållanden. Dessa mikroorganismer kallas metanogener och antingen använder sig av koldioxid som elektronacceptor varvid metan bildas eller klyver acetat till koldioxid och metan. Eftersom metan inte föreligger i de allra flesta petroleumprodukter kan metan användas som en indikator på biologisk nedbrytning. Förenklad reaktionsformel ges i kapitel 6.4.

Koldioxid

Både aeroba och anaeroba bionedbrytningsprocesser kan producera stora mängder av koldioxid (CO_2) under tiden som BTEX bryts ned (koldioxid genereras i alla reaktioner givna i kapitel 6.4). Koldioxid mäts främst i porgasen men kan även indirekt uppskattas i vattnet som karbonat, se alkalinitet nedan.

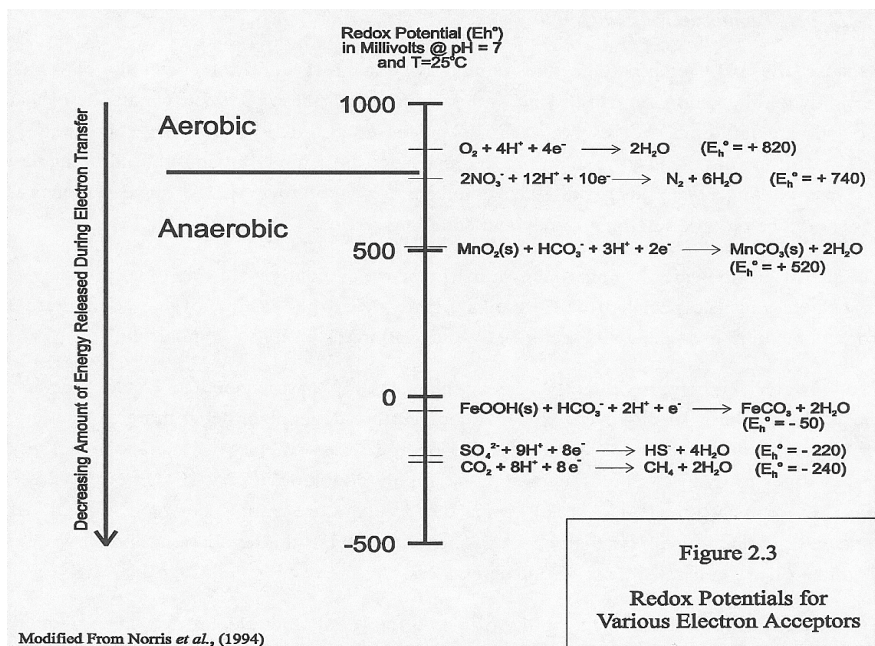
Alkalinitet

Alkalinitet är varken elektronacceptor eller metabolisk biprodukt. Alkalinitet är vattens syraneutraliserande förmåga och baseras primärt på karbonat- (CO_3^{2-}), bikarbonat- (HCO_3^-) och hydroxidjonerna (OH^-). Alkalinitet motsvarar ett grundvattens buffertkapacitet och påverkas främst av koldioxidinnehållet. Halten av koldioxid i vattnet härstammar från akvifärens karbonater som gått i lösning, atmosfärisk koldioxid samt mikroorganismernas respiration/nedbrytning av kolväten. Som nämnts ovan (under "Koldioxid") härstammar koldioxid i det sistnämnda fallet från alla typer av metabola reaktioner, både aeroba som anaeroba. Härav kan förväntas att ökad alkalinitet i föroreningsplymen relativt uppströms hot spot indikerar biologisk nedbrytningsaktivitet.

Observera att mikrobiellt betingad ökning av alkalinitet inte enbart härstammar från produktion av koldioxid utan även via en mikrobiellt orsakad sänkning av pH som i sin tur kan lösa ut mer karbonater. Sänkningen av pH orsakas av organiska syror som produceras som mellanprodukter av mikroorganismerna vid nedbrytning av kolväten. Om man bortser från pH-sänkningens inverkan på alkaliniteten (även om den delen kan vara signifikant) så anger Wiedemeier m fl. (1998) att varje mg/l alkalinitet producerad av mikroorganismerna vid nedbrytning av kolväte härstammar teoretiskt från ca 0,13 mg BTEX/liter vatten (ca 0,13 mg/l gäller oavsett B, T, E eller X).

Redox-potential

Redoxpotentialen i ett grundvatten motsvarar den relativa tendensen i vattnet att acceptera eller donera elektroner. Potentialen mäts normalt i millivolt. I figur 4 ges redoxpotential visavi utnyttjande av elektronacceptorer. Fastän det inte går att erhålla exakt värde visavi typ av kemisk reaktion (resultaten bör ses som kvalitativa, avsnitt 8.10) så brukar man säga att positivt värde (>0 Eh) indikerar att vattnet har oxiderande (aerobt) medan negativt värde (<0 Eh) indikerar reducerande (anaeroba) egenskaper. Om redox är högre utanför föroreningsplymen visavi i plymen är detta en indikation på att biologisk nedbrytning pågår. Observera att halten löst syre och redox bör gå hand i hand. Negativt värde på redox bör innebära att halten löst syre är < 1 ppm.



Figur 4. Redox potentialer i millivolt (vid 25 °C och pH 7) visavi mikrobiellt nyttjande av elektronacceptorer (från Wiedemeier m. fl., 1999).

Näringsämnen

Analys av halten av olika mikrobiella näringsämnen i akvifären kan användas som ett tertiärt delbevis. Dessa näringsämnen ska inte förväxlas med de sk elektronacceptorer. De sistnämnda och deras produkter inkorporeras inte i biomassan och produkterna förs ut ur cellen som avfall. Med näringsämnen menas här föreningar som inkorporeras i biomassan och som är nödvändiga för produktion av proteiner, DNA, cellmembran etc som används som byggstenar i cellen. Mikrobiella näringsämnen kan delas in i två delar, dels makroämnen och dels mikroämnen. Makroämnen är sådana som cellen behöver i stor mängd, t ex kväve och fosfor. Mikroämnen är sådana som cellen endast behöver i mikrokvantiteter, t ex svavel, mangan, magnesium etc.

Platsspecifika halter av makroämnen, i form av kväve och fosfor, mäts som ammonium (NH_4^+) nitrat (NO_3^-), organiskt kväve (Kjeldahl), tillgängligt fosfor (mäts normalt som fosfat, PO_4^{3-}) och totalfosfor (totalt organiskt fosfor plus fosfat).

Som framgår av det sekundära beviset ovan kan nitrat och sulfat även användas som elektronacceptorer. Medan den mikrobiella tillgängligheten och nyttjandet av elektro-

nacceptorer är kritiskt för omfattningen av nedbrytningen av petroleumprodukter så är nödvändiga halter av näringsämnen sällan begränsande för nedbrytning av petroleumprodukter. Härav är det sällan nödvändigt att analysera en akvifärs näringsämnesstatus.

4.4.4 Tabellerad sammanfattning av det tertiära beviset

Tabell 7 ges en förenklad sammanfattning av kapitel 4.4.

Tabell 7. Tertiära delbevis för bedömning av naturlig självrening.

Ämne/parameter	Roll/betydelse	Tertiärt delbevis: Differens i plym visavi i grundvatten uppströms hot spot
Intermediärer	Produktion direkt delbevis på mikrobiell nedbrytning.	↑
Mikrobiella labbstudier	Sällan nödvändiga som bevis för NS avseende petroleumprodukter.	-
Metan (CH ₄)	Produktion indikerar nedbrytningsaktivitet.	↑
Koldioxid (CO ₂)	Genereras i alla nedbrytningsreaktioner.	↑
Alkalinitet	Differenser indikerar nedbrytning.	↑
Redox	Differenser indikerar nedbrytning.	↓
Näringsämnen	Krävs för celluppbyggnad. Sällan begränsande för NS.	-

Not: Med pil ned (↓) menas att en minskning av ämnet/parametern i förorenad zon visavi i icke förorenat vatten uppströms föroreningskällan indikerar nedbrytning av förorening. Med pil upp (↑) menas att en ökning av ämnet / parametern i förorenad zon visavi i icke förorenat vatten uppströms föroreningskällan indikerar nedbrytning av förorening.

5 FÖRSLAG TILL KRITERIUM FÖR ACCEPTANS ELLER OMVÄRDERING AV KNS

I detta kapitel ges förslag till kriteriepunkter som till fullo bör vara uppfyllda inför beslut hos ansvarig miljömyndighet avseende att genomföra kontrollerad naturlig självrening (KNS).

KNS bör kunna föreslås som saneringsmetod om utvärdering av föregående NS-undersökning visat att metoden är teknisk möjlig med hjälp av ovan beskrivna primära bevis eller vid behov genom både det primära och det sekundära beviset. Därtill bör alltså, för att KNS ska ha potential att kunna appliceras som saneringsmetod på aktuellt område, någon av följande två kriterier (Kriterium 1 eller Kriterium 2) uppfyllas. Observera att de är förslag, slutligt beslut av vad som måste ingå bestäms lämpligen av ansvarig miljömyndighet. De flesta ingående delarna i dessa kriterier bör föreligga redan innan man startar själva NS-undersökningen.

5.1 Specifikt Kriterium 1. Efterbehandling KNS

Förutom vad som nedan anges generellt för både Kriterium 1 och Kriterium 2, bör följande gälla specifikt för Kriterium 1 - för att KNS ska kunna föreslås som enda efterbehandlingsmetod.

A/ Det får inte finnas någon saneringsbar fri produkt (här definierad som produktfilm större än eller lika med 1 mm) på grundvattenytan i någon av provtagningsrören.

B/ Det måste visas att följande exponeringsvägar inte utgör någon miljö-/hälsobaserad oacceptabel risk:

- Utläkning/läckage av förorening från omättad jord till grundvattnet får inte ske så att förorening i grundvattnet utgör och kommer att utgöra oacceptabel risk. Förorening i grundvattnet i sig får inte utgöra och inte komma att utgöra oacceptabel risk.
- Ytliggande jord (får inte vara förorenad så att den utgör oacceptabel risk)
- Gasavgång från förorening i grundvattnet till inomhusluft (får inte utgöra oacceptabel risk)
- Gasavgång från förorening i omättad zon till inomhusluft (får inte utgöra oacceptabel risk)

C/ Föroreningsplymens utbredning måste vara känd samt befinna sig inom den fastighetsgräns vars ägare tillsammans med ansvarig miljömyndighet godkänt NS undersökning för. Plymens utbredning idag får inte utgöra oacceptabel risk inom fastighetsgränsen angivet under B ovan samt det får inte finnas potential att plymen expanderar utanför fastighetsgränsen.

Generellt sett får det inte finnas någon exponeringspunkt där mottagare (här främst människa) kan antas kunna bli exponerad, förutsatt att förorening når dit. Sådan punkt kan vara

- fastighetsgränsen inom vilken förorening idag föreligger
- yttjord som kan utgöra risk för exponering hos mottagare via dermal kontakt, inhalation eller oralt intag

- förråd, uthus, busskurer etc som har utrymme/korridor i vilken mottagare kan vistas och bli exponerad för föroreningsångor
- byggnader, med eller utan källare
- brunnar o dylikt (ej provtagningsrör för NS/KNS) vars vattenuttag nyttjas till bevattning, konsumtion
- ytvatten (dammar, bäckar, sjöar etc) som kan utgöra risk för exponering hos mottagare via dermal kontakt, inhalation eller oralt intag
- miljö känsligt område utan ytvatten, brunn, vattendrag etc men med mer stringent lagstiftning, t ex naturskyddsområde, nationalpark, riksintresse etc.

D/ En reservplan för alternativ saneringsmetod bör ha tagits fram som säkerhet om KNS skulle falla. Detta gäller speciellt i det fall uppsatta delmål, punkt B i kapitel 5.3, inte nås samtidigt som tillhörande mer avancerade modelleringsberäkningar indikerar saneringsmål som fastighetsägare/ansvarig miljömyndighet inte accepterar. I denna reservplan kan behöva ingå pilottest, kortfattad bedömning av föreslagen alternativmetods kostnad och teknisk lämplighet. Eventuellt kan därtill behövas detaljerade ritningar för det alternativa saneringssystemet.

5.2 Specifikt Kriterium 2. Efterbehandling generellt.

Förutom vad som nedan anges generellt för både Kriterium 1 och Kriterium 2, gäller specifikt för Kriterium 2 följande.

A/ Detta kriterium gäller som alternativ till Kriterium 1 i det fall någon av punkterna för Kriterium 1 inte är uppfyllt, exklusive punkt C:s del avseende fastighetsgräns.

B/ Om någon av punkterna för kriterium 1 inte kan uppfyllas bör KNS ändå ingå i en jämförelse/utvärdering mot förslagsvis två-tre andra alternativa saneringsmetoder som valts ut som lämpade i en primär screening. Därtill bör dessa metoders ekonomi tas fram och jämföras/bedömas tillsammans med metodernas potential att nå uppställda saneringsmål, utifrån enskild metods riskscenario. Här bör även beaktas behov av sanering, inte bara grundvatten utan också av jord och fri produkt.

5.3 Generellt Kriterium 1 och Kriterium 2.

Av ovan framgår att en utvärdering måste utföras som identifierar alla de exponeringspunkter (se ovan) / exponeringsvägar som utgör exponeringsrisk, både redan påverkade, och de som har potential att bli påverkade, av föroreningen. Dessutom bör generellt krävas:

A/ Framtagning av saneringsmål. Dessa kan teoretiskt tas fram på olika sätt (generella, platsspecifika utifrån förbestämd bedömningsmall, risk/osäkerhetsbaserad bedömning, riskvärdering etc). Målen sätts i samråd med ansvarig miljömyndighet. Kapitel 7.1 ger exemplifierat förslag till enkel ansättning av sådana mål.

B/ Uppskattad saneringstid och ansättande av delmål. Uppskattad tid tills kvarvarande förorening i varje enskild provtagningspunkt i grundvattnet, inklusive hotspot, kommer att motsvara delmålet 75 % reduktion från det att KNS saneringen startade, bör inte

överstiga förslagsvis 10 år (får bedömas från fall till fall av ansvarig miljömyndighet, 10 år bör dock vara en rimlig generell tid). Hur detta kan uppskattas ges som exempel i kapitel 7.1. Saneringsmål avseende sluthalter i hela akvifären och när dessa sluthalter ska ha uppnåtts sätts platsspecifikt av ansvarigt myndighet. Alternativt bör ett riskbaserat saneringsmål kunna sättas vid behov (se exemplifierade förslag kapitel 7.1).

Om inte uppsatta mål avseende sluthalter, baserat på beräknade av totala halveringstider i alla grundvattenrör (enligt kapitel 7.1 och 6.2.1, alternativt 7.1 och 6.2.2), nås måste fortsatt applicerande av KNS omvärderas. Detta kan vid behov/acceptans inkludera eventuell justering av tidsbasen för saneringsmålen, baserat på en mer ingående modellering av förorenings framtida öde.

Exempel på tänkbara orsaker till varför KNS måste omvärderas behöver inte enbart bero på att reduktion av förorening i grundvattnet går med lägre hastighet än vad som satts i delmålen. Det kan även bero av andra orsaker. Exempel på andra orsaker som kan trigga omvärdering av KNS är:

- En exponeringspunkt har blivit förorenad under processens gång med tillhörande icke acceptabel risk som följd.
- Plymen visar sig börja expandera (inte enbart tillfälligt utan enligt tydlig trend).
- En exponeringspunkt som tidigare inte fanns har nu etablerats och visat sig utgöra oacceptabel risk (t ex ett hus har byggts på området nedströms).
- Markanvändningen har ändrats (t ex från MKM till KM).
- Fri produkt uppenbarar sig / detekteras (t ex > 1 mm tjockt lager på gvytan).
- KNS har under tiden blivit avsevärt dyrare än vad som initialt bedömdes.

C/ Provtagningsplan för grundvatten behövs redan inledningsvis i NS-undersökningen. I det fall KNS godtas kan denna behöva kompletteras med någon/några ytterligare provpunkter för att säkerställa att plymen inte expanderar, ändrar riktning etc. I kapitel 4.1.1 ges förslag till provpunktspacering och i kapitel 4.1.2 ges förslag till provtagningsfrekvens.

Frekvensen inkluderar provtagning under både NS-undersökningen och under efterföljande KNS sanering. För NS bör provtagning ske under minst fyra på varandra följande kvartal. För KNS bör provtagning utföras under minst åtta på varandra följande kvartal men i dessa kan ingå som delmängd de provtagningsomgångar som ingår under NS. Detta totala minimum av åtta omgångar bör enbart gälla då man efter de fyra första provomgångarna visat att området kommer att vara sanerat inom ett år (KNS avslutas lämpligen alltid med fyra kvartalsvisa provomgångar). Kommer KNS att ta mer än ett år bör det tredje året innefatta provtagning halvårsvis och läggas in under året så att provtagningsresultaten visar koncentrationsförändringar över tiden (alltså de läggs tidsmässigt inte alltför tätt in på varandra). En av dessa omgångar måste läggas under den del av året som föregående provdata visar genererar högst koncentration.

Vid behov följs detta av årsvisa provtagningar fram till det år man dessförinnan visat, genom halveringstidsberäkningar eller datormodellprognosering, att området kommer att vara sanerat. Det året slutförs provtagningarna med kvartalsvis provtagning. Detta sista år skall maxhalten under året inte överstiga uppsatta saneringsmål. Om så ändå

sker måste provtagning fortsätta kvartalsvis inkluderande det kvartal som provtagningarna tidigare visat generera högst totalhalt i grundvattnet.

När områdets grundvatten nått halter under uppsatta saneringsmål kan området återlämnas till naturen, efter beslut av ansvarig miljömyndighet.

Under KNS-fasen bör normalt inte krävas analys av fler parametrar än vad som motsvaras av det primära beviset samt vad som anges i avsnitt 4.1.3. Detta innebär att analyserna bör kunna begränsas till BTEX, TPH, oljeindex, löst syre, temperatur, pH och konduktivitet. Under den inledande NS-undersökningen däremot kan behov föreligga att inkludera fler bevis (kapitel 4.3).

Naturligtvis förutsätts att det inte finns andra organiska föroreningar i grundvattnet än kolväten och oxiderade kolväten. KNS-saneringen är fokuserad på dessa föreningar. Skulle MTBE föreligga kan KNS endast säkerställa att petroleumkolvätena har sanerats, inte MTBE. För MTBE krävs separat undersökning och eventuellt separat aktiv sanering (dock finns indikationer på att MTBE under vissa omständigheter bryts ned mikrobiellt och skulle då kunna genomgå NS-undersökning; observera KNS kan endast tillåtas då signifikant del av den naturliga självreningsprocessen består av biologisk nedbrytning).

6 BERÄKNING AV BIONEDBRYTNING, TOTAL REDUKTION, MASSFLÖDEN, ASSIMILATIV KAPACITET OCH ÄNDLIGT UTSLÄPP

Biologisk nedbrytning av petroleumkolväten kan ibland fortgå enligt sk 1:a ordningens förlopp (förklaras nedan). I sådana fall kan den tidsberoende förändringen beskrivas matematiskt med en ekvation innehållande en nedbrytningskonstant som avgör nedbrytningshastigheten och till den kopplad nedbrytningstid. Emellertid, bionedbrytning av petroleumkolväten är endast en del i den totala reduktion av förorening som innefattar naturlig självrening. Ofta kan även denna totala reduktionen av förorening beskrivas med en 1:a ordningens ekvation i vilken storleken på dess konstant avgör den totala hastighet med vilken föroreningshalterna minskar. Sådan konstant kallas för total reduktionskonstant och värdet styr hastighet med vilken reduktionen sker.

Uppskattning av reduktionskonstanter, baserade på 1:a ordningens förlopp, ges i kapitel 6.2 och prognosering av förorenings öde baserat på dessa reduktionskonstanter ges i kapitel 7.1. Vidare, i vissa fall kan behov föreligga att uppskatta den masshastighet med vilken föroreningen avlägsnas genom NS (t ex vid val/jämförelse med aktiva saneringsmetoder). Exempel på sådan massbalansberäkning ges i kapitel 6.3.

Om ovanstående beräkningar visar sig tillräckliga för att primärt välja KNS bör prognoserade delmål (exemplifierat i kapitel 7.1) under själva KNS-processen, baserat på dessa beräkningar, fullt ut uppnå delmålen. Om vid något tillfälle under KNS processen de reella halterna överstiger härav prognoserade bör prognoserna inte fortsättningsvis baseras på beräkningar av halveringskonstant kopplad till total reduktion. Istället bör krävas en mer ingående beskrivning av framtida föroreningsituation genom någon typ av mer avancerad datormodellering, t ex Bioscreen, beskrivet i kapitel 7.2. I sådan modellering krävs bl a nedbrytningskonstanter, som kan fås enligt kapitel 6.1.

Kravet bör vara att hela tiden säkerställa att föroreningen inte utgör någon risk, för att kontrollerad naturlig självrening (KNS) skall kunna ha potential att accepteras som saneringsmetod för aktuellt område. Om reella framtida data avseende total reduktion inte uppfyller prognoserade data baserat på 1:a ordningens förlopp kan KNS ändå tillåtas förutsatt att en mer avancerad datormodellering baserat både på historiska och nya data visar att föroreningen inte kommer att utgöra någon framtida risk, som t ex att den når någon recipient nedströms.

Beräkningssätten i kapitel 6.2 är baseras på då fältdata då plymen retarderar eller eventuellt är stabil. Beräkningar avseende expanderande plym kan dock utföras med mer avancerade datormodeller, t ex Bioscreen, beskrivna i kapitel 7.2. Även andra fall, då enklare beräkningar beskrivna i kapitel 6.2 inte uppfyller kraven, kan nödvändiggöra avancerad modellering av förorenings historiska och framtida öde. Härvid kan behövas bl a information om aktuellt områdes assimilativa kapacitet med avseende på aktuell kolvätebelastning. I kapitel 6.4 ges beskrivning av hur sådan kan räknas fram.

Angivna beräkningsmetoder nedan gäller för förorening i grundvattnet, inte för förorening i omättad zon och inte för fri fas. I de allra flesta fall, när det gäller petroleumföroreningar i grundvattnet, ligger fokus på BTEX. Härvid är givna exempel baserade på BTEX. Skulle andra petroleumföroreningar mot förmodan föreligga i grundvattnet med sammantagen större spridningsbenägenhet och miljöfarlighet än befintligt BTEX kan samma beräkningssätt användas men då med andra data på föroreningsparametrarna.

Ibland föreligger inga data avseende när ett utsläpp blev ändligt, dvs när kontinuerligt läckande tankar, rörsystem etc togs bort. Modelleringar kan ibland ha fördel av indikation på när detta skedde. Under vissa förutsättningar kan detta gå att grovt uppskatta, se kapitel 6.5.

6.1 Nedbrytningskonstant med avseende på biologisk nedbrytning av BTEX

6.1.1 Fältbaserad uppskattning av mikrobiell nedbrytningskonstant för BTEX-baserat på biologiskt inert förening

Uppskattning av mikrobiell reduktionstid (eller alternativt reduktionskonstant eller halveringstid) kan utföras utifrån bl a koncentrationsförändringar av BTEX (som summaparameter och/eller som enskilda föreningar) visavi inerta/svårnedbrytbara TeMB och/eller TMB (som summaparameter och/eller enskilda föreningar) analyserade i grundvattenprover. Dessa föreningar har något sånär likartade fysikaliska egenskaper med skiller sig med avseende på potential att brytas ned mikrobiellt. Detta kan användas för att beräkna mikrobiell reduktionstid av BTEX utifrån fältdata. Nedanstående angreppssätt tar förutsätter att de fysikaliska egenskaperna är likartade. I jord med hög organisk halt (f_{oc}) kan behov eventuellt föreligga att ta hänsyn till skillnaderna i de olika föreningarnas Koc. Värden på Koc kan fås i US EPA (1998) och i TPHCWG (1996).

Först ges information om hur koncentrationsdifferenser kan användas för att uppskatta hur stor andel av BTEX reduktionen som berodde på biologisk nedbrytning. Därefter beskrivs hur detta kan användas för bestämning av den mikrobiella halveringstiden.

Metoden baseras på att man visar att haltreduktionen av BTEX i plymen går fortare än haltreduktionen av kolväten som har likartade fysikaliska egenskaper som BTEX men med den skillnaden att de är mikrobiellt svårnedbrytbara (det skall alltså utifrån bio-nedbrytningsynpunkt vara en konservativ spår-förening). För detta ändamål används trimetylbensener (TMB) eller tetrametylbensener (TeMB) lösta i grundvattnet. TMB är ett samlingsnamn och innefattar de olika isomererna (alla har ett bensenskelett med tre metylgrupper men dessa kan sitta på olika ställen på bensenringen) 1,2,3-TMB, 1,2,4-TMB och 1,3,5-TMB. På samma sätt, TeMB är ett samlingsnamn och innefattar de olika isomererna (alla har ett bensenskelett med fyra metylgrupper som kan sitta på olika ställen på bensenringen) 1,2,3,4-TeMB, 1,2,3,5- TeMB och 1,2,4,5- TeMB.

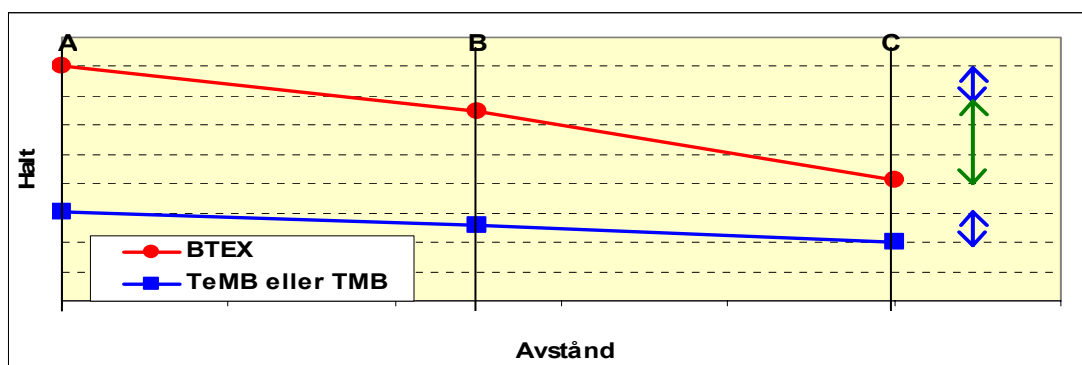
TMB och TeMB föreligger normalt i bensin och i liknande drivmedel (t ex flygbensin) men i mindre halt i t ex diesel (TeMB ofta mycket mindre om ens alls). Detta ger i sin tur lägre halter av dem i löst form i grundvattnet vid ett dieselutsläpp. Detta primära delbevis kan alltså i vissa fall vara svårt att genomföra om föroreningen inte innehåller tillräckliga halter av någon TMB eller TeMB.

Vidare, generellt sett innehåller drivmedel högre halter av TMB visavi TeMB. I de fall TeMB ändå föreligger i detekterbara halter i grundvattnet i tillräckligt antal grundvattenrör ("tillräckligt antal" förklaras nedan) skall TeMB föredras att nyttjas för detta primära delbevis före TMB. Orsaken är att TMB i vissa fall har visats inte vara tillräckligt svårnedbrytbar för de platsspecifika mikroorganismerna för att kunna användas i detta sammanhang (Azadpour-Keeley m. fl., 1999; Lovanh m. fl, 2000). TeMB är normalt

betydligt svårare att bryta med mikrobiellt jämfört med TMB. Omfattningen av nedbrytningsaktiviteten med denna metod underskattas härvid. Principiellt sett används för detta delbevis primärt, förutom halt i grundvattenprover av BTEX (som samlingsparameter eller någon av BTEX konstituenterna), detekterbara halter i grundvattnet av någon TeMB som referensförening. I andra hand används någon av TMB-isomererna.

Framtagning av differensen kan enkelt beskrivas enligt figur 5. Mätningarna utförs i minst tre grundvattenrör (A, B och C i figur 5) placerade i plymens mittlinje nedströms på sådant avstånd från varandra att BTEX halterna avsevärt skiljer sig åt. Översta grundvattenröret (A) är lämpligen placerad i det område av grundvattnet som innehar högst BTEX halt. Halterna av BTEX (enskilda) och så många av TeMB och TMB som möjligt analyseras i dessa punkter, tabelleras samt beskrivs enligt figur 5. Signifikant differens måste föreligga i haltkoncentration av TeMB och/eller TMB visavi BTEX. Detta skall därtill visas under minst två kvartalsvisa efterföljande provtagningstillfällen.

Med hjälp av ovanstående kan en nedbrytningskonstant och halveringstid med avseende på biologisk nedbrytning av BTEX uppskattas. Denna kan i sin tur användas i datorprogram som kräver biologisk nedbrytningskonstant eller halveringstid för prognosering av total saneringstid.



Figur 5. Skillnad i haltreduktion mellan BTEX (som samlingsparameter eller enskilda konstituenterna) och vald/valda isomerer av TeMB och/eller TMB.

För att utföra ovanstående krävs värden av ett antal kemiska, fysikaliska och hydrogeologiska parametrar uppmätta i fält, enligt följande.

A/ Data krävs från minst tre grundvattenrör placerade i plymens mittlinje i grundvattnets riktning och på ett tillräckligt avstånd från varandra så att BTEX halterna signifikant skiljer sig åt. I alla tre rören bör det föreligga detekterbara halter av BTEX och TMB (eller TeMB). Beräkningarna kan annars bli förknippade med stora osäkerheter. Därutöver mäts avståndet mellan dessa punkter.

Vad gäller fallet då tredje punkt uppvisar halter under detektionsgräns kan detta nyttjas enbart om mycket stora osäkerheter accepteras (rekommenderas ej). Nyttjat värde får då bedömas från fall till fall (t ex haltvärde motsvarande halva detektionsgränsen). Detektionsgränsen vid analys måste då i alla fall vara minst två tiopotenser lägre än de halter som uppmätts i minst två av rören och det tredje gv-röret uppvisar halt under detektionsgräns.

B/ Grundvattenflödet i området där rören är placerade tas fram. Härav behövs ett bra medelvärde av områdets hydrauliska konduktivitet, gradient samt effektiva porositet.

C/ Områdets retardationsfaktor m a p BTEX tas fram. Denna beräknas utifrån värde på jordens bulkdensitet (i akvifären), jordens (i akvifären) andel organiskt kol ("foc") samt fördelningskoefficient ("Koc") för BTEX. I det sistnämnda fallet används enskild vald BTEX-förenings koefficient (om detta har valts), alternativt beräknat medelvärde för BTEX (i det fall beräkningarna är fokuserade på summan av halterna av B, T, E och X). I detta senare fall används varje enskild BTEX-förenings enskilda parametervärde och viktas mot de enskilda föreningarna haltfördelning i grundvattnet.

D/ Haltdifferensen mellan BTEX och TMB (eller TeMB) beräknas för varje punkt och naturliga logaritmen av dessa plottas i diagram mot transporttiden mellan de olika punkterna. Trendlinje beräknas med datormjukvara (t ex Excel) och linjens ekvation tas fram och redovisas i diagrammet, tillsammans med koefficienten R^2 (som är kvadraten på korrelationskoefficienten R) för linjen visavi punkterna.

R^2 är en deterministisk koefficient som alltid har positivt värde. R^2 ger information om hur väl trendlinjen och dess ekvation passar till angivna mätpunkter. Med andra ord, R^2 uttrycker proportion av variationen i den beroende variabeln (y) som kan förklaras med variation i den oberoende variabeln (x). I allmänhet, då punktdata ger en trendlinje med $R^2 > 0,9$ kan denna trendlinjes ekvation anses utmärkt beskriva trenden i data. $R^2 > 0,8$ kan anses ge god beskrivning och $R^2 > 0,64$ kan anses ge acceptabel beskrivning (av första ordningens regressionsmodell) (Wisconsin DNR, 2003). Observera dock att detta förutsätter tillräckligt antal datapunkter, se nedan.

I vissa fall, framför allt då man vill uppskatta ett grovt värde på total reduktionstid utifrån parallella mättester med fler än tre datapunkter (se t ex avsnitt 6.2.1), kan $R^2 > 0,36$, enligt Wisconsin DNR (2003), anses ge acceptabel anpassning av linje till punktdata avseende första ordningens regressionsanalys. Det klargörs inte i nämnda referens minimiantal och minimum total undersökningstid, men detta bör dock krävas, förslagsvis minst 6 st provtillfällen under minst 3 år för att få tillräckligt statistiskt signifikant värde på reduktionskonstanten (US EPA, 2002).

R^2 är alltid 1 om bara två datapunkter föreligger. Signifikansen av värdet på R^2 är härav kopplad till antalet mätpunkter. Vidare, erhållen trendlinje bör luta signifikant framåt och nedåt, indikerande att föroreningshalterna avtar med avståndet från hotspot. Och motsatt, om linjen skulle luta framåt och uppåt kan denna metod inte användas, fastän data i det fallet kan visa att R^2 ligger inom acceptabelt gränsvärde. Sådan lutning indikerar en expanderande plym och kan inte användas för att med denna metod beräkna reduktionskonstanten (eller reduktionstiden).

Problem med att bara använda R^2 är alltså dels att hänsyn inte tas till att data ger bättre prognosering ju fler datatillfällen som föreligger, framför allt om de är utspridda under lång tid, dels att man inte tar hänsyn till konfidensnivå och konfidensintervall. I det fall prognoseringen skall ge en saneringstid som skall tilldelas mycket hög sannolikhet, bör detta baseras på mycket hög konfidensnivå. Av stor betydelse är att det måste finnas tillräckligt många datatillfällen så att man erhåller ett statistiskt relevant värde på halveringskonstanten. Ur praktisk synvinkel är det liten sannolikhet att erhålla relevant värde på halveringskonstant baserat på mindre än 6 mätillfällen, eller med ett totalt provtagningsintervall av mindre än 3 år. Det är orealistiskt att anta att något/några få års mätning skall kunna ligga till grund för en prognos som innefattar åtskilliga tiotals år (om saneringsmålen kan nås inom ca 10-15 år kan dock några få års mätning eventuellt vara acceptabelt).

I detta sammanhang är det betydelsefullt att kort diskutera matematiska osäkerheter i analysdata eftersom $R^2 > 0,36$ i viss mån är förknippat med ökad osäkerhet ju närmare 0,36 som värdet på R^2 innehar. R^2 i närheten av 0,36 kan indikera mycket hög osäkerhet men så kan också vara

fallet för betydligt högre R^2 värden. Det är viktigt att man utför regression tillsammans med t-test för att finna om korrelationen mellan punkterna är acceptabel. Information om hur sådana kan utföras ges i US EPA (2002). I ett typiskt statistiskt t-test (tvådelad med mycket hög signifikansnivå $\alpha = 0,01$) med fem datapar (fem punkter, dvs fem x- och y-värden) krävs att $R^2 \geq 0,92$ för att hävda att trendlinjens ekvation (framtagen med minsta kvadratmetoden) ger signifikant korrelation med underliggande data. Om däremot antal data ökas till det dubbla krävs enbart $R^2 \geq 0,58$ för samma höga krav på korrelation. Vidare, i ett tvådelat t-test får inte nollnivån finnas inom konfidensintervallet. Gör den det kan underliggande data inte användas på prognos m a p i detta fall 1:a ordningens förlopp.

Det kan tilläggas att då tidsberoende reduktion av BTEX ska bestämmas med minsta kvadratmetoden är den statistiska konfidensen alltså baserad på varians i data samt roten av antal prov. I minsta kvadratmetoden är korrelationskoefficienten en funktion av antalet frihetsgrader (antal provpunkter minus 2). Exempelvis, om en punkt provtas kvartalsvis i två år är frihetsgraden 6 (8-2) vilket ger en korrelationskoefficient av runt 0,8 (R^2 ca 0,64) för att erhålla 95 % konfidens i prognosen. För mer ingående beskrivning statistiska metoder hänvisas till Levine et al. (2001).

Om inte tillräckligt statistiskt relevant värde erhålls, fastän stort antal data föreligger, kan detta indikera att reduktionen inte går enligt 1:a ordningens förlopp utan istället enligt något annat förlopp, i vilket t ex "Momentan reaktion" starkt ingår, se avsnitt 7.2.1. Mer sofistikerade prognosmodeller krävs härvid.

Det är slutligen viktigt att hålla i minnet att prognoserna är enbart prognoser och de reella framtida haltförändringar kan komma att markant avvika från prognosen. I det följande ges flertal exempel på framtagandet av halveringstider. De baseras enbart på R^2 samt den grövre bedömning/acceptans av dess värde som ges i Wisconsin DNR (2003). I det fall en mer tillförlitlig bedömning av statistisk relevans krävs i prognosen, föreslås t ex användandet av programvara/mjukvara (baserad på Excel[®] eller MINTAB[®]) medföljande Levine et al. (2001). Lämpligt t-värde kan fås i tabellverk eller på: <http://www.stat.sc.edu/~west/applets/tdemo.html>

Åter till beskrivning av hur trendlinjens ekvation kan nyttjas för erhållandet av halveringstid. Trendlinjen har följande semi-log uttryck:

$$y = be^{-mx} \quad \text{Ekvation 1}$$

där y = y-axlens värde vid givet x-värde
 b = y-axelns korning med x-axlen
 m = linjens lutning
 x = x-axelns värde

Denna trendlinjes ekvation är lämpligt nog densamma som ekvationen för första ordningens förlopp avseende biologisk nedbrytning av förorening med given koncentration:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (\text{dvs } t = (-\ln(C_t / C_0)) / k) \quad \text{Ekvation 2}$$

där C_t = koncentration beräknad med trendlinjen vid tiden t
 C_0 = startkoncentration beräknad med trendlinjen vid $t = 0$
 k = nedbrytningskonstanten för första ordningens förlopp (tid^{-1})
 t = tidsintervallet som gått från $t = 0$

Lutningen av trendlinjen har alltså likartat uttryck som nedbrytningskonstanten för första ordningens förlopp (förutsatt att punkterna motsvarar minskning av halter som enbart beror av nedbrytning). Därtill, då koncentrationen har halveras under tiden t motsvarar k den sk halveringskonstanten varvid $k = -\ln(1/2) / t_{1/2} = 0,693 / t_{1/2}$. Härav är halveringstiden $t_{1/2} = 0,693/k$.

Observera att Ekvation 1 och Ekvation 2 inte enbart kan användas för att beräkna nedbrytningskonstant eller halveringstid för mikrobiell nedbrytning. De går också att användas för att uppskatta den tid det tar att reducera koncentration av förorening ned till önskad nivå baserat på total reduktionsprocess i NS (se t ex avsnitt 6.2.1). Man ansätter i det fallet förenklat att hela reduktionsprocessen går enligt första ordningens förlopp.

E/ Om möjligt, ta fram k-värden (nedbrytningskonstanter) för olika kombinationer av grundvattenrör (om fler än tre rör föreligger i plymens mittlinje) för att finna ett representativt k-värde för området. Om k-värdena skiljer sig åt, använd det mest konservativa värdet.

Nedan ges endast exempel på framtagning av värde på biologisk halveringstid baserat på summahalten av BTEX (alltså summan av halt B, T, E och X) och summahalten TMB eller helst TeMB. Samma beräkning kan vid behov därtill göras för enskilda konstituenten i BTEX, TMB och TeMB, varefter relevant bedömt medelvärde på halveringstiden då beräknas. Ingångsvärden ges i tabell 8.

Tabell 8. Data för givet exempel.

	Provpunkt A	Provpunkt B	Provpunkt C
Avstånd från punkt A, m	0	10	30
BTEX, mg/l	25,0	4,0	1,0
TMB, mg/l	1,0	0,90	0,60
Hydraulisk konduktivitet, medel, m/år	315,4 (0,864 m/dygn)		
Hydraulisk gradient, medel, m/m	0,02		
Effektiv porositet	0,2		
Jordens bulkdensitet, ton/m ³	1,7		
Fördelningskoefficient (Koc), l/kg	100 (för givet exempel medelvärde för aktuell BTEX-fördelning)		
Andel organiskt kol i jorden (foc)	0,001		

Förslag till stegad beräkningsgång:

Steg 1: Mät avstånd från hotspot (dvs punkt A i figur 5) till de två mätpunkterna nedströms (dvs B och C, figur 5) i plymens mittlinje.

Exempel: 0 m; 20 m; 30 m.

Steg 2: Notera halten BTEX i punkt A, B och C.

Exempel: 25 mg/l; 4,0 mg/l; 1,0 mg/l

Steg 3: Notera halten TMB i punkt A, B och C.

Exempel: 1,0 mg/l; 0,90 mg/l; 0,60 mg/l

Steg 4: Räkna ut halt av BTEX i A, B och C, korrigerat med halt TMB.

Exempel: A: 25 mg/l; B: $4,0 \cdot 1,0 / 0,90 = 4,44$ mg/l; C: $1,0 \cdot 0,90 / 0,60 = 1,5$ mg/l.

Steg 5: Beräkna grundvattnets flödes hastighet .

Exempel: Hydraulisk konduktivitet (medel): 315,4 m/år (0,8640 m/dygn); hydraulisk gradient (medel): 0,02 m/m; effektiv porositet ("n", används också för retardationsfaktor, steg 6): 0,2 => grundvattenhastighet = $315,4 \cdot 0,02 / 0,2 = 31,5$ m/år (0,0864 m/dygn).

Steg 6: Beräkna retardationsfaktor för BTEX.

Exempel: Jordens bulkdensitet ("rho"): 1,7 ton/m³; Fördelningskoefficienten ("Koc") för BTEX: 100 l/kg; andel organiskt kol ("foc") i jorden: 0,001.

Retardationsfaktorn = $1 + (\rho/n) * Koc * foc = 1 + 1,7/0,2 * 100 * 0,001 = 1,85$.

Koc som samlingsparameter för BTEX kan beräknas som medelvärde av varje enskild BTEX-konstituents Koc viktade med medelvärde av varje enskild konstituents halt i de tre grundvattenrören.

Koc-värden som i detta och

följande exempel används är:

	Bensen	Toluen	Etylbensen	Xylener
Koc, ml/g	59	182	363	240

(Not: Koc-värdena kan variera beroende på litteraturkälla).

Steg 7: Beräkna transporttid för BTEX mellan A - B och mellan A - C.

Exempel:

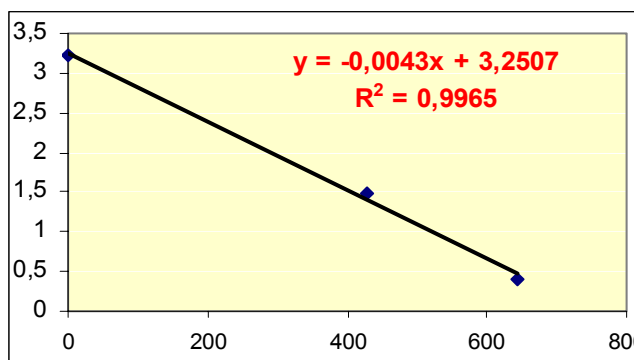
Transporttid AA = 0 år (0 dagar);

Transporttid AB = avstånd AB / (grundvattenflödet / retardationsfaktor) = $20 / (31,5 / 1,85) = 1,173$ år = 428 dagar.

Transporttid AC = avstånd AC / (grundvattenflödet / retardationsfaktor) = $30 / (31,5 / 1,85) = 1,760$ år = 642 dagar.

Steg 8: Plotta naturliga logaritmen av korrigerade halter (Steg 4) på y-axel mot linjära kumulativa tiden (t ex dagar) på x-axel, ta fram "best fit"-linje (eller som den kallas i Excel: "trendlinje"), linjens ekvation samt R².

Exempel: Figur 6. Lägg in värdena för de tre punkterna. Lägg in "best fit"-linje. Ta fram linjens ekvation och R² (deterministiska koefficienten) och bedöm härav relevansen i mätdata för detta ändamål.



Figur 6. Ln av korrigerad halt som funktion av linjär transporttid samt linjens ekvation, framtaget med Excel.

Steg 9: Om R² motsvarar relevant värde, erhålls halveringstiden (mikrobiell) genom att dividera 0,693 med absolutvärdet av erhållen linjes riktningskoefficient.

Exempel: Absolutvärdet på riktningskoefficienten är 0,0043, vilket i detta exempel är detsamma som den biologiska nedbrytningskonstanten. Halveringstiden = $0,693 / 0,0043 = 161$ dagar (enheten ska vara samma som enheten på x-axeln figur 6) (samma som 0,4415 år; halveringstid uttryckt i år krävs i vissa programvaror för modellerad prognosering). Det tar alltså 161 dagar att halvera koncentrationen med hjälp av mikroorganismerna i områdets akvifer.

Observera att denna halveringstid endast är kopplad till den mikrobiella nedbrytningen och inte till den totala halveringstid som beror av alla de i NS ingående faktorerna (mikrobiell halveringstid är alltså en del av total halveringstid). Beräkning av sådan total halveringstid och till den kopplad total reduktionskonstant ges nedan.

Slutligen, framtagandet av halveringstid (eller nedbrytningskonstant) enligt ovan bör baseras på flera mättillfällen för att få ett bra tidsmedelvärde att användas vid eventuellt efterföljande modellering / prognosering av framtida föroreningsituation.

6.1.2 Fältbaserad uppskattning av biologisk nedbrytningskonstant för BTEX under "steady state" förhållanden

Detta är en metod som baseras på att plymen är stabil. Stabil plym föreligger framförallt för äldre utsläpp där källan ännu inte är avlägsnad och fortfarande läcker ut. Metoden har härav mindre relevans för NS. Huvudsyftet med NS är ju att undersöka hur lång tid det tar tills området är rent (kontinuerligt föroreningsutsläpp ger oändlig saneringstid). Metoden är här ändå medtagen för eventuella undantagsfall. Metoden bör eventuellt kunna användas för långsamt retarderande plymer för att erhålla grovt uppskattade nedbrytningskonstanter för koll/jämförelse med framtagna konstanter med andra metoder. I de fall plymen kan anses som stabil ("steady state") kan konstant med avseende på mikrobiell nedbrytning av BTEX beräknas enligt metod beskriven av Buscheck och Alcantar (1995) (se även Lovanh m. fl., 2000). Metoden baseras på koppling av regressionsanalys av föroreningskoncentrationer visavi avstånd nedströms föroreningsplymen med en-dimensionell, stationär, föroreningstransport. Denna inkluderar advektion, dispersion, sorption och bionedbrytning. Eventuellt bidrag från avdunstning bortses ifrån, förutsatt att grundvattnet inte föreligger väldigt ytligt. Det skall tilläggas att metodprincipen har nackdelen att resultatet blir osäkrare ju större variationen är den dispersion som föreligger inom det område som data är tagna från (Odenchantz, m. fl., 2002).

För en stabil plym kan bionedbrytning av förorening enligt 1:a ordningens förlopp beskrivas enligt:

$$k = V_c / (4 * \alpha_x) * ((1 + 2 * \alpha_x * (n / v_x))^2 - 1) \quad \text{Ekvation 3}$$

där

k = första ordningens reduktionskonstant för biologisk nedbrytning

V_c = retarderad transporthastighet av förorening i x-led

α_x = longitudinell dispersivitet i x-led

n / v_x = lutningen av trend-("best fit")linje för punkter plottade i diagram med linjära avstånd på x-axeln och naturlig logaritmerade halter av föroreningar på y-axeln.

Förutsättningar som metoden kräver och principiellt genomförande:

A/ Data krävs från minst tre grundvattenrör placerade i plymens mittlinje i grundvattnets riktning och på ett tillräckligt avstånd från varandra så att BTEX halterna signifikant skiljer sig åt. I dessa grundvattenrör mäts halterna av B, T, E och X samt avståndet mellan dessa mätpunkter.

B/ Plotta naturliga logaritmen av halter på y-axel och avstånd till punkt A på x-axeln. Beräkna lutningskoefficienter. Lägg in trendlinje och ta fram dess riktningkoefficient.

C/ Grundvattenflödet i området där rören är placerade tas fram. Härav behövs ett bra medelvärde av områdets hydrauliska konduktivitet, gradient samt effektiv porositet.

D/ Områdets retardationsfaktor m a p BTEX tas fram. Denna beräknas utifrån värde på jordens bulkdensitet (i akvifären), jordens (i akvifären) andel organiskt kol ("foc") samt fördelningskoefficient ("Koc") för BTEX. I det sistnämnda fallet används enskild vald BTEX-förening koefficient (om detta har valts), alternativt beräknat medelvärde för BTEX (i det fall beräkningarna är fokuserade på summan av halterna av B, T, E och X). I detta senare fall används varje enskild BTEX-förening parametervärde och viktas mot de enskilda föreningarnas haltfördelning i grundvattnet.

E/ Beräkna aktuell förenings transporthastighet.

F/ Beräkna områdets dispersivitet i x-led. Denna kan beräknas enligt (Bioscreen, avsnitt 7.2):

$$\alpha_x = 2,722 * (\text{LOG}(L))^{2,414}$$

där L är plymlängden i meter. Dispersiviteten kan alternativt sättas som 1/10 av avståndet i meter mellan hotspot och plymens yttre nedre gräns längs en mittlinje i grundvattnets strömningsriktning.

G/ Sätt in värden i Ekvation 3 och beräkna nedbrytningskonstanten k. Den mikrobiella halveringstiden för aktuell förening: $t_{1/2} = 0,693/k$.

Nedan ges exempel på framtagning av värde på nedbrytningskonstant och halveringstid baserat på denna metod. I tabell 9 ges först ingångsdata för givet exempel.

Tabell 9. Indata till nedanstående exemplifierade beräkningsgång.

Provpunkt	A	B	C	D
Bensen, µg/l	5600	4260	458	7
Xylener, µg/l	9050	7350	765	47
BTEX, µg/l	21475	16336	1687	87
Avstånd från punkt A, m	0	67	137	305
Hydraulisk konduktivitet, medel, m/dygn	7,26			
Hydraulisk gradient, medel, m/m	0,046			
Effektiv porositet	0,25			
Jordens bulkdensitet, ton/m ³	1,7			
Fördelningskoefficient (Koc), l/kg	59 (bensen); 240 (xylener); 150 (medelvärde BTEX ^{a/})			
Andel organiskt kol i jorden (foc)	0,0002			

a/ medelvärde endast i detta exempel.

Förslag till stegad beräkningsgång:

Steg 1: Mät avstånd mellan minst tre provpunkter på plymens mittlinje i riktning nedströms från hotspot. I detta exempel baserat beräkningarna delvis på fyra punkter.

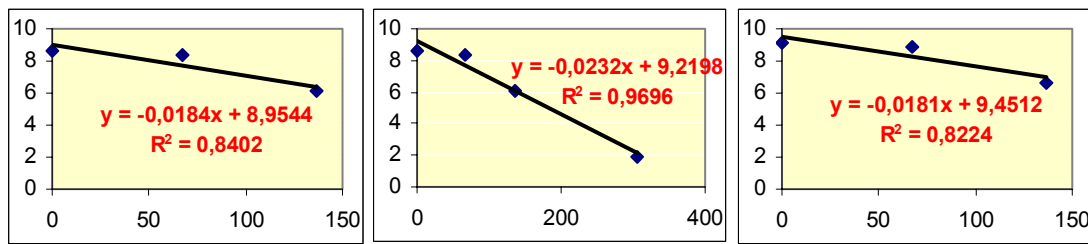
Exempel: se Tabell 9. I tabell ges som exempel värden i fyra mätpunkter.

Steg 2: Notera halten av valda B, T, E, och/eller X och/eller BTEX i grundvattnet i dessa provpunkter.

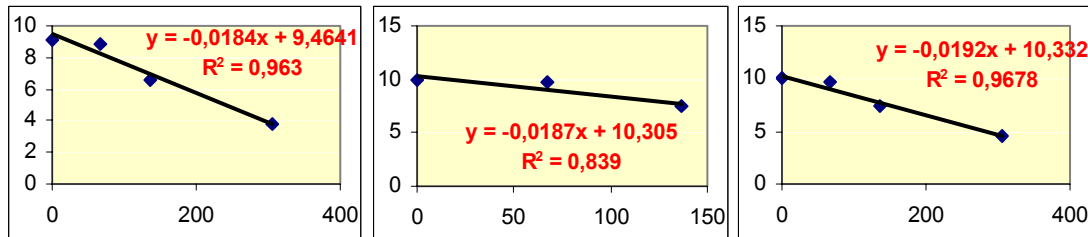
Exempel: se Tabell 9. Tabellen exemplifierar två specifika föreningar. Övriga BTEX-föreningar kan med fördel tas med, bl a för att finna vilken/vilka av BTEX-föreningarna som områdets mikroorganismer har svårast att bryta ned (har längst halveringstid).

Steg 3: Plotta naturliga logaritmen av halt (från steg 2) på y-axel mot linjära avståndet från A på x-axel, ta fram trendlinje (i t ex Excel), linjens ekvation samt R². Bedöm relevans i mätdata utifrån erhållet värde på R² (se punkt D i avsnitt 6.1.1)

Exempel: Figur 7a: bensen med på tre punkter. Figur 7b: bensen baserat på fyra punkter. Figur 8a: xylener baserat på tre punkter. Figur 8b: xylener baserat på fyra punkter. Figur 9a: BTEX baserat på tre punkter. Figur 9b: BTEX baserat på fyra punkter.



Figur 7a. Bensen, tre punkter. Figur 7b. Bensen, fyra punkter. Figur 8a. Xylener, tre punkter.



Figur 8b. Xylener, fyra punkter. Figur 9a. BTEX, tre punkter. Figur 9b. BTEX, fyra punkter.

Steg 4: Beräkna grundvattenflödet.

Exempel: Utgående från tabell 9 fås grundvattenflödet: $7,26 \cdot 0,046 / 0,25 = 1,34$ m/dygn.

Steg 5: Beräkna retardationsfaktor för aktuella föreningar.

Exempel: Jordens bulkdensitet ("rho"), fördelningskoefficient ("Koc") för valda BTEX-konstituenterna och summa BTEX samt andel organiskt kol ("foc") i jorden ges i tabell 9. Retardationsfaktorn = $1 + (\rho/n) \cdot Koc \cdot foc$. För bensen: $1 + 1,7 / 0,25 \cdot 59 \cdot 0,0002 = 1,08$; för xylener: 1,33; för BTEX: 1,20.

Steg 6: Beräkna föreningarnas transporthastigheter.

Exempel: Enskild förenings transporthastighet = grundvattenflödet/retardationsfaktor. Framräknade transporthastigheter för enskild förening samt BTEX medel, se tabell 10.

Steg 7: Beräkna dispersiviteten i x-led. Oavsett om ekvation under punkt F ovan används eller förenklingen 1/10-del av plymens längd måste plymens utbredning i x-led beskrivas. Förutsatt tillräckligt antal mätpunkter kan en acceptabel bedömning av utbredningen göras utifrån t ex beskrivning av plym med något datorprogram som ger variation i halter med isolinjer, t ex Surfer.

Exempel: Plymen är 350 m lång. Ekvation under punkt F ovan ger:
 $2,722 \cdot (\log 350)^{2,414} = 26$ m.

Steg 8. I Ekvation 3 sätt in absolutvärdet av erhållna riktningskoefficienter från Steg 3 (motsvarar n / v_x i Ekvation 3), vald förenings hastighet (från Steg 6) samt erhållen dispersivitet (från Steg 7).

Exempel: För bensen mätt i tre punkter fås de biologiska nedbrytningskonstanten $k = 1,24 / 4,25 \cdot 9 \cdot ((1 + 2 \cdot 26 \cdot 0,0184)^2 - 1) = 0,0338$ 1/dag (1/dag = dag⁻¹). Halveringstid av förening orsakad av biologisk (mikrobiell) nedbrytning blir då $0,693 / 0,0338 = 21$ dagar. Resultat för övriga alternativ ges i Tabell 10.

Tabell 10. Sammanfattande beräknade data.

Förening	Bensen		Xylener		BTEX medel	
Antal mätpunkter	3	4	3	4	3	4
Transporthastighet, m/dygn	1,24	1,24	1,01	1,01	1,11	1,11
Riktningskoeff (Diagram 5-7)	0,0184	0,0232	0,0181	0,0184	0,0187	0,0192
R ² (Diagram 5-7)	0,8402	0,9696	0,8224	0,963	0,839	0,9678
Nedbrytningskonstant, 1/dygn	0,0338	0,0459	0,0268	0,0274	0,0308	0,0319
Halveringstid, dygn	21	15	26	25	22	22

Kommentarer:

- 1/ De mest konservativa värdena på halveringstiderna (och till dessa kopplade nedbrytningskonstanterna) för de tre - fyra punkterna bör användas.
- 2/ I detta exempel fås att xylenerna är svårare att bryta ned, jämfört med bensen (Tabell 10).
- 3/ Exemplet baserades på teoretiska data som kan liknas vid sandig akvifär utan varken något signifikant ler- eller organiskt inslag (låg retardation, högt gv-flöde, lång plym etc) samt med hög mikrobiell reduktion vilket sammantaget ger relativt korta halveringstider.

6.1.3 Litteratordata avseende mikrobiella nedbrytningskonstanter och halveringstider för BTEX

Som nämnts ovan, i de fall man kan anta att den biologiska nedbrytningshastigheten av en förening endast är beroende av dess koncentration och dess nedbrytningskonstant kan sådan process förenklat beskrivas med första ordningens nedbrytningsförlopp (Ekvation 2 i avsnitt 6.1.1). För att beskriva sådan nedbrytning av de enskilda B, T, E, X föreningarna behövs bl a deras halveringstider eller halveringskonstanter. Ovan har beskrivits hur dessa kan tas fram från fält och labbtester. En ytterligare möjlighet är att använda litteratordata. Det finns åtskilliga litteratordokument inom detta område varav här ges några exempel som ofta anges för nedbrytning av BTEX. Howard m. fl. (1991) anger mikrobiella halveringstider avseende B, T, E, X (och för den intresserade för ytterligare över 300 föreningar) för både aeroba som anaeroba vatten (och i jord samt halveringstider för bl a hydrolys). I ASTM (1995b) ges liknande värden på halveringstider för B, T, E, X av vad som betraktas som typiska värden. Värdena sammanfattas i tabell 11. Halveringskonstant, k , fås genom att $k = 0,693 / t_{1/2}$, där $t_{1/2}$ är halveringstiden.

Tabell 11. Mikrobiella halveringstider för BTEX i yt- och grundvatten (Howard m. fl., 1991 och ASTM, 1995b). Obs, olika tidsenheter från referenserna.

Förening	Ytvatten aerobt, icke-acklimatiserade mikroorganismer, timmar. Howard m. fl., 1991	Grundvatten, aerobt, icke-acklimatiserade mikroorganismer, timmar. Howard m. fl., 1991	Grundvatten, anaerobt, icke-acklimatiserade mikroorganismer, timmar. Howard m. fl., 1991	Typiska värden, år. ASTM (1995b)
Bensen	120-384	240	17280	0,02 – 2,0
Toluen	96-528	168	672	0,02 – 0,17
Etylbensen	72-240	144	5472	0,016 – 0,62
o-Xylen	168-672	336	8640	0,038 – 1
m-Xylen	168-672	336	8640	0,038 – 1
p-Xylen	168-672	336	8640	0,038 – 1

Som framgår av tabell 11 kan halveringstiderna variera avsevärt. Det är härav mer lämpligt att använda platsspecifika fält- eller ev. labbvärden, om sådana går att tas fram. I brist på annat är dock dessa tabellvärden acceptabla, t ex vid anpassning av initiala och

interima modelleringsresultat (med t ex Bioscreen, se kapitel 7.2) till reella tidsberoende halter av BTEX i grundvattnet.

Allmänt vid val av tabellerade halveringskonstanter (eller halveringstider) måste val av värde göras med stor omsorg så att inte den biologiska nedbrytningsdelen av NS blir signifikant över- eller underskattad. Observera att givna halveringstider i tabell 11 är relaterade till den tid föroreningen föreligger i vattnet och inte hur lång tid det tar för ”hot-spot”-förorening i jorden att halvera sin koncentration.

6.1.4 Laboriebaserad bestämning av biologisk nedbrytningskonstant för BTEX

Endast i extrema undantagsfall behövs halveringstider tas fram laboratoriemässigt. Detta kan uppkomma då fältdata inte är pålitliga för framtagande av halveringstider och ej heller då litteraturdata inte ger relevanta modelleringsresultat visavi reella haltförändringar, eller då man av andra orsaker icke erhåller acceptabel överensstämmelse mellan modelleringsresultat och tidsberoende fältdata. Bestämning av nedbrytningskonstant/-er för BTEX kan utföras laborativt i sk microcosm-studier. Små mängder av platsspecifikt grundvattnet, ibland med tillsats av akviferjord, placeras i serumflaskor, skakflaskor eller i kolonner.

Haltförändring av BTEX, ibland kopplat till haltförändring av elektronacceptorer och/eller nedbrytningsprodukter, undersöks som funktion av tiden. Resultaten kan användas för att uppskatta halveringstider för platsspecifik in-situ bionedbrytning av målförening (här BTEX). Tabell 11 i avsnitt 6.1.3 indikerar att dessa laboratoriestudier kan ta avsevärt tid (och kan kosta en hel del). Viktigt i dessa sammanhang är att dessa laboratorietest utförs av specialistföretag för att erhålla trovärdiga resultat samt bedömning av de osäkerheter som finns inbyggda i resultaten och därmed i själva metoden visavi i fullskala. I fullskala sker temporära variationer i temperatur, koncentrationsvariationer som inte beror av nedbrytning, finita förluster t ex på grund av avdunstning etc etc, som är svåra att efterlikna i dessa labbstudier; härav några av de orsaker varför halveringstider baserade på fältdata rekommenderas att primärt användas.

6.2 Total reduktionskonstant med avseende på BTEX

I avsnitt 6.1.1 beskrevs en ekvation (Ekvation 2; 1:a ordningens förlopp) som kan användas för att uppskatta halveringstiden vid biologisk nedbrytning av BTEX:

$$C_t = C_0 * e^{-kt} \quad (\text{Ekvation 2 i avsnitt 6.1.1})$$

Ekvationen kan i princip också användas för att uppskatta totala halveringstid för BTEX i grundvattnet (dvs innefattande både biologiska och övriga NS-processer som normalt sker i grundvattnet).

Nämnd ekvation kan beskrivas i en mer generell form enligt:

$$C_t = (C_0 - C_a) * e^{-kt} + C_a$$

Ekvation A

där

- C_t = koncentration vid tiden t
- C_0 = startkoncentration vid $t = 0$
- C_a = asymptotisk koncentration
- k = reduktionskonstant (tid^{-1})
- t = tidsintervallet som gått från $t = 0$

Då C_a närmar sig 0 (noll) övergår Ekvation A till Ekvation 2.

Med asymptotisk koncentration (C_a) menas den koncentration som NS-processen kan gå mot i ett mycket sent skede. I vissa fall, då halterna är mycket låga i grundvattnet och man ändå vill göra en bedömning av totala halveringstider för dessa halter, alternativt då man vill konfirmera långtidseffekter eventuellt resulterande i uppkomst av sk asymptotiska halter kan Ekvation A användas.

Beräkning av total halveringstid (med regressionsanalys etc, för att få fram totala halveringstiden) med Ekvation A utförs på i princip samma sätt som beskrivs nedan för normalfallet då Ekvation 2 används. Dock, om Ekvation 2 används för halter uppmätta mycket lång tid efter att ett spill upphört, och då haltvärdena är mycket låga, kan regressionsanalysen ge får dåligt värde på R^2 (se punkt D i avsnitt 6.1.1), fastän reduktionsförloppet ändå är acceptabelt. Genom att då istället använda sig av Ekvation A kan regressionsanalysen ge acceptabla värde på R^2 . Det är dock sällsynt att Ekvation A ersätter Ekvation 2 i NS-undersökningar. Ekvation A ges enbart ovan som udda komplement, all nedanstående exemplifiering utgår från Ekvation 2.

Generellt gäller att nedanstående beräkningar endast kan utföras då plymen retarderar eller är stabil. Beskrivna metoder gäller ej för expanderande plym. Med expanderande plym menas inte tillfällig ökning av halter under någon – några provtagningsomgångar som kan bero av årstidsvarierande grundvattennivåer eller andra faktorer som tillfälligt kan få plymen att tillsynes expandera. Expanderande plym baseras på flertalet, minst fyra, i följd utförda kvartalsvisa provtagningar som sammantaget klart visar expansion.

6.2.1 Total reduktionskonstant baserad på tidsberoende haltdifferenser

Med denna metod kan den totala reduktionskonstanten och total halveringstid av BTEX i grundvattenplymen uppskattas, baserat på provtagning över tiden i samma grundvattenrör. För att metoden ska ha relevans måste data insamlas från minst fyra på varandra följande kvartalsvisa provtagningsomgångar. Därtill måste beräkning av reduktionskonstanten baseras på provtagningar i minst två grundvattenrör placerade i föroreningsplymen. Metoden är lämpad att användas då den hydrauliska konduktiviteten markant varierar i plymens grundvattenriktning.

Förslag till stegad beräkningsgång:

Steg 1: Provtas och analyseras BTEX i grundvattenprov från ett grundvattenrör i hotspot och ett rör belaget i föroreningsplymen nedströms hotspot. Varje sådan provtagningskampanj utförs vid minst fyra tillfällen kvartalsvis efter varandra. Registrera halt och kumulativa dagar för varje provomgång utgående från startdatum.

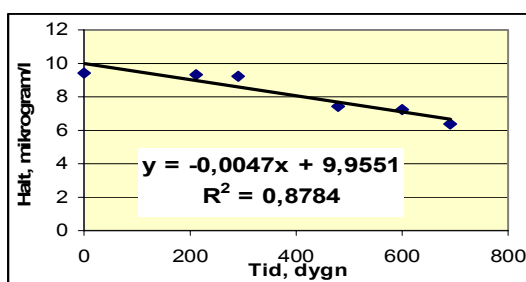
Exempel: Tabell 12. Antag i detta exempel att fokus för aktuellt förorenat område ligger på bensen och att halterna i tabell 12 gäller för bensen. Beräkningsgången (men ej sifvervärdena) är samma oavsett om beräkningen gäller för summa BTEX eller enskilda BTEX föreningar.

Tabell 12. Data för givet exempel.

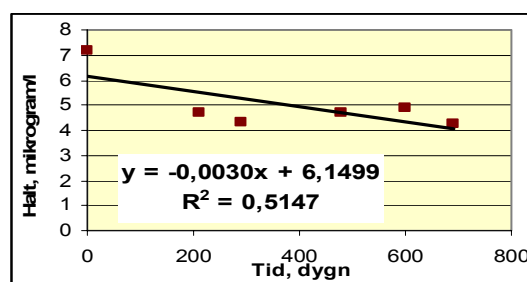
Kumulativa dagar	Halt i provpunkt i hotspot, µg/l	Halt i provpunkt i plymen nedströms hotspot, µg/l
0	12100	1320
210	11300	111
290	10000	77
480	1650	107
600	1450	130
690	590	70

Steg 2: Plotta naturliga logaritmen av halterna av bensen (alternativt summa BTEX medel eller för enskilda B, T E, X beroende alltså på uppställda plats-specifika krav) på y-axel mot linjära kumulativa tiden på x-axel och ta fram "best fit"-linje (kallas i Excel "trendlinje"), linjens ekvation samt R^2 . Beakta vad som beskrivs i avsnitt 6.1.1, punkt D, om korrelationskoefficient och R^2 . Därtill, samma matematiska underlag gäller här som under den punkten (6.1.1, punkt D), men med den skillnaden att k i detta fall kommer att motsvara en total reduktionskonstant. Total haltreduktion som funktion av tid beror av alla de i NS ingående delfaktorerna (nedbrytning, fastläggning, utspädning etc). Observera att i föreliggande fall motsvarar x-axeln tiden mellan de olika provtagningskampanjerna (medan i 6.1.1 istället transporttid baserad på bl a grundvattenflödet).

Exempel: Figur 10-11. Absolutvärdet av riktningskoefficienterna är de totala reduktionskonstanterna. De blir $0,0047 \text{ dygn}^{-1}$ och $0,0030 \text{ dygn}^{-1}$. Dividera $0,693$ med dessa konstanter (figur 10: $0,693/0,0047$; figur 11: $0,693/0,0030$) erhålls halveringstiden.



Figur 10. Värden för hotspot.

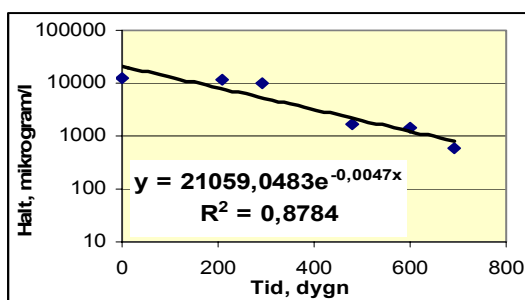


Figur 11. Värden för punkt nedströms hotspot.

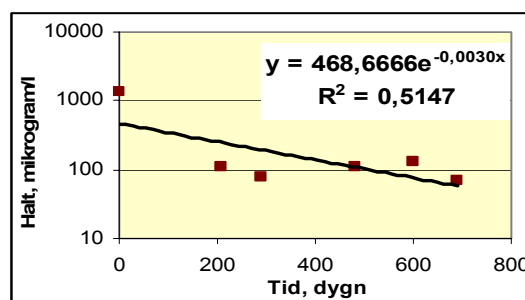
OBS! Logaritmerade värden på båda y-axlarna!

Generellt för alla framtagna diagram med naturlig logaritm på y-axeln gäller att följande alternativa princip kan appliceras. Detta exempel gäller som alternativ till att först räkna ut naturliga logaritmen av halterna: Plotta i Excel halterna på y-axeln visavi motsvarande tider på x-axeln. Omforma i Excel y-axeln till en logaritmisk axel. Ta fram trendlinjen som exponentiell linje i Excel samt trendlinjens ekvation $y = b \cdot e^{-mx}$. I denna ekvation är m reduktionskonstanten ur vilken man får halveringstiden enligt $0,693/m$.

Exempel: Figur 12 och 11, där $m = 0,0047 \text{ dygn}^{-1}$ respektive $m = 0,0030 \text{ dygn}^{-1}$.



Figur 12. Plottade värden för hotspot (alternativt beskrivningssätt till figur 10).



Figur 13. Plottade värden för provpunkt nedströms hotspot (alternativt beskrivningssätt till figur 11).

Steg 3: Erhållna reduktionskonstanter är relevanta om R^2 motsvarar relevant värde (se avsnitt 6.1.1, punkt D).

Exempel: $R^2 = 0,515 > 0,36 \Rightarrow$ acceptabelt värde, dock med viss statistisk osäkerhet (som vid behov specificeras).

Steg 4: Jämför reduktionskonstanter från olika provtagningspunkter och ta fram ett medelvärde. Om konstantvärdena avviker markant, använd det som är lägst (mest konservativt) för beräkning av saneringstid beskrivet i kapitel 7.1.

Exempel: Total reduktionstid baserat på den totala halveringskonstanten $0,0030 \text{ dygn}^{-1}$ är den av de två som är mest konservativ.

Framtagen total reduktionskonstant kan nu användas för uppskattning av saneringstid beskrivet i kapitel 7.1.

6.2.2 Total reduktionskonstant baserad på transporttidsberoende haltdifferenser

Detta är ytterligare en metod för beräkning av total reduktionskonstant (eller total halveringstid) och är lämpad att användas då det föreligger ett fåtal provtagningsomgångar. Metoden är dock något underlägsen metod beskriven i avsnitt 6.2.1 varför erhållna data med föreliggande metod bör verifieras med metod beskriven i avsnitt 6.2.1 då fler provtagningsfall föreligger. Metodberäkningarna baseras på förorenings transporttid nedströms hotspot.

För att metoden ska ha relevans insamlas data från minst två på varandra följande kvartalsvisa provtagningsomgångar. Därtill måste halveringstiden baseras på provtagningar i minst tre grundvattenrör placerade på signifikanta avstånd (dvs så att BTEX-halterna skiljer sig åt med minst ca tredubbelt mellan två intilliggande punkter och totalt från översta till nedersta punkt minst en, helst minst två, tiopotenser) i och längs med föroreningsplymns longitudinella mittlinje. Den översta provpunkten placeras i hotspot men nedanför (i gv-riktning) eventuell tunn produktfilm (för NS undersökning bör filmen i värsta fall få vara högst någon millimeter, se punkt 2 i kapitel 3.1).

Observera att denna metod är principiellt densamma som beskrivs i avsnitt 6.1.1. Skillnaden är att här beräknas den totala reduktionskonstanten medan den biologiska nedbrytningskonstanten beräknades i 6.1.1.

I följande exempel baseras för omväxlings skull beräkningarna på en BTEX konstituent, bensen. Metoden kan naturligtvis alternativt användas för andra BTEX konstituenten eller för medel BTEX. Fokus på enbart en konstituent används främst om det enbart är den av BTEX som kvarstår i plymen på grund av att den i specifikt fall är signifikant mest svårnedbrytbar eller att konstituenten i enskilt fall är målförening med avseende på saneringstid, saneringsmetod, riktvärde etc. För att utföra tillhörande beräkningar krävs värden av ett antal kemiska, fysikaliska och hydrogeologiska parametrar uppmätta i fält, enligt följande.

A/ Provtagning i minst tre grundvattenrör placerade på signifikanta avstånd från varandra i och längs med föroreningsplymens longitudinella mittlinje. Detta måste utföras vid minst två på varandra följande kvartalsvisa provomgångar.

B/ Grundvattenflödet i området där rören är placerade tas fram. Härav behövs ett bra medelvärde av områdets hydrauliska konduktivitet, gradient samt effektiv porositet.

C/ Områdets retardationsfaktor $m + p$ medel BTEX eller vald förening (här som exempel är bensen vald) tas fram. Denna beräknas utifrån värde på jordens bulkdensitet (i akvifären), jordens (i akvifären) andel organiskt kol ("foc") samt fördelningskoefficient ("Koc") för, i detta exempel, bensen (om istället t ex medel BTEX väljs används beräknat medelvärde för BTEX viktat utifrån reella relativa halter i grundvattnet av B, T, E och X och deras enskilda Koc).

D/ Beräkna transporttid av vald förening.

E/ Plotta naturliga logaritmiska koncentrationen på y-axeln mot linjär kumulativ transporttid på x-axeln.

F/ Ta fram "best fit"-linje (trendlinje), dess ekvation och R^2 samt kolla att R^2 är relevant (se D/ under avsnitt 6.1.1).

G/ Beräkna totala halveringstiden.

Nedan ges endast exempel på stegad beräkningsgång för framtagning av värde på halveringstid enligt ovan. I tabell 13 ges först data för angivet exempel.

Tabell 13. Data för givet exempel.

	Provpunkt A	Provpunkt B	Provpunkt C
Bensen, µg/l	1000	250	30
Avstånd från punkt A, m	0	10	23
Hydraulisk konduktivitet, medel, m/år	146 (0,40 m/dygn)		
Hydraulisk gradient, medel, m/m	0,05		
Effektiv porositet	0,25		
Jordens bulkdensitet, ton/m ³	1,64		
Fördelningskoefficient (Koc), l/kg	59 (bensen)		
Andel organiskt kol i jorden (foc)	0,009		

Förslag till stegad beräkningsgång:

Steg 1: Provtas, analyseras och noteras föroreningshalten (nedan exemplifierat med bensen) i grundvattenprov från minst tre grundvattenrör i föroreningsplymens mittlinje i gvriktningen.

Exempel: Punkt A: 1000 µg/l; Punkt B: 250 µg/l; Punkt C: 30 µg/l.

Steg 2: Mät avstånden mellan A, B och C.
Exempel: A-B: 10 m; B-C: 13 m.

Steg 3: Beräkna grundvattnets flödeshastighet.

Exempel: Hydraulisk konduktivitet (medel): 146 m/år (0,40 m/dygn); hydraulisk gradient (medel): 0,05 m/m; effektiv porositet ("n", används också för retardationsfaktor, steg 4): 0,25 => grundvattenhastigheten = $146 \cdot 0,05 / 0,25 = 29,2$ m/år (0,080 m/dygn).

Steg 4: Beräkna retardationsfaktor för bensen.

Exempel: Jordens bulkdensitet ("rho"): 1,64 ton/m³; Fördelningskoefficienten ("Koc") för bensen: 59 l/kg; andel organiskt kol ("foc") i jorden: 0,009; Effektiv porositet, n, se Steg 3. Retardationsfaktorn = $1 + (\text{rho}/n) \cdot \text{Koc} \cdot \text{foc} = 1 + 1,64 / 0,25 \cdot 59 \cdot 0,009 = 4,48$.

	Bensen	Toluen	Etylbensen	Xylener
Koc, ml/g	59	182	363	240

Steg 5: Beräkna transporttid för bensen mellan A - B och mellan B - C.

Exempel:

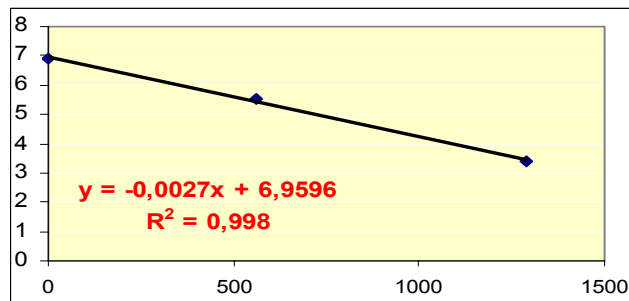
Transporttid AB = avstånd AB / (grundvattenflödet / retardationsfaktor) = $10 / (0,08 / 4,48) = 560$ dagar.

Transporttid BC = avstånd BC / (grundvattenflödet / retardationsfaktor) = $13 / (0,08 / 4,48) = 728$ dagar.

Transporttid AC = 1288 dagar.

Steg 6: Plotta naturliga logaritmen av halter (Steg 5) på y-axel mot linjära kumulativa tiden på x-axel, ta fram "best fit"-linje (eller som den kallas i Excel: "trendlinje"), linjens ekvation samt R².

Exempel: Figur 14. Lägg in värdena för de tre punkterna. Lägg in trendlinje. Ta fram linjens ekvation och R² (deterministiska koefficienten), t ex i Excel, och bedöm härav relevansen i mätdata för detta ändamål.



Figur 14. Ln av halt som funktion av linjär transporttid samt ekvation för linje, framtagen i Excel.

Steg 7: Om R² motsvarar relevant värde (vilket det gör i detta exempel), erhålls totala halveringstiden genom att dividera 0,693 med absolutvärdet av erhållen linjes riktningskoefficient.

Exempel: Reduktionskonstanten är 0,0027 varvid halveringstiden = $0,693 / 0,0027$ dvs 257 dagar (enheten ska vara samma som enheten på x-axeln figur 14).

Framtagen total halveringstid eller total halveringskonstant kan därefter användas för uppskattning av saneringstid enligt beskrivning i kapitel 7.1.

6.3 Uppskattning av total reduktionshastighet baserad på massbalanser

Uppskattning av den totala reduktionen av förorening som resultat av NS, dvs mängd massa som självrenas per tidsenhet i området, kan erhållas utifrån massbalansberäkningar. Uppskattningen baseras på differensen mellan massa av förorening som kommer in i föroreningsplymen och vad som däri självrenas. Metoden är applicerbar främst för stationära och krympande plymer.

För beräkningarna krävs rimlig uppskattning av hot spot områdets (högförorenade områdets) vertikala yta, vinkelrät mot grundvattenriktningen samt hydrauliska konduktiviteter och gradient.

Grundvatten som rinner in i ett område med BTEX kommer där i kontakt med lösbar produkt i fast material i grundvattenzonen och i den intermittentlyttade zonen (dvs i den zon inom vilken grundvattenytan fluktuerar). Nedan kallas denna för enkelhetens skull "IM-zonen" (kallas på engelska för "smear zon"). För stationär plym är detta produkttillskott till grundvattnet ungefärligen lika stort som den mängd som självrenas i plymen. Värdet på sådan självreningshastighet är något lägre för expanderande plym och för krympande plym något högre (i båda fallen jämfört med stationär plym).

Observera att nedanstående beräkningar utgår för enkelhetens skull från att plymen är stationär/stabil/stagnant. Det tillförs alltså hela tiden produkt till grundvattnet men med en mängd som är densamma som områdets NS tar hand om. Krymper plymen blir det framräknade värdet på områdets självreningshastighet konservativt (NS processen reducerar/tar bort större mängd per tidsenhet från akvifären än vad som tillförs akvifären).

Tillskottet av BTEX till grundvattnet kan delas in i två delar, dels lösligt BTEX som tillförs grundvattnet som transporteras horisontellt längs med IM-zonen, dels lösligt BTEX som tillförs grundvattenzonen under IM-zonen. Denna tillförsel under IM-zonen är främst orsakad av vertikal dispersion och vertikal advektion. Denna del av grundvattenzonen, dvs den del som innehåller BTEX samt ligger under IM-zonen, kallas nedan förenklat för GV-zonen. För båda dessa zoner beräknas deras medelkoncentration samt grundvattnets medelflöde genom dem.

Förslag till stegad beräkningsgång:

IM-zonen

Exempel:

1/ Beräkna tvärsnittsarean vinkelrätt mot grundvattenriktningen i denna zon, nedan kallad A_{IM} . Medeltjockleken sätts till hälften av det intervall inom vilket grundvattnet fluktuerar på ett år. IM-zonens bredd har i detta exempel bestämts till 15 meter. Mätningar av grundvattennivåer har under året givit att nivån varierar inom 2 meter. Härav fås $A_{IM} = 1 \cdot 15 = 15 \text{ m}^2$.

2/ Beräkna hydrauliska konduktiviteten för IM-zonen. Den underliggande grundvattenzonens hydrauliska konduktivitet, K_{GV} , har uppmätts med slugtester till $K_{GV} = 30 \text{ m/dag}$ (i detta exempel sandig akvifär).

Parker m. fl. (1987) ger följande omräkningsfaktorer (se tabell till höger). I detta exempel var akvifären sandig varvid fås att IM-zonens konduktivitet är $K_{IM} = 0,3 \cdot 30 = 9 \text{ m/dag}$.

Jordtyp	Konduktivitetsförhållande IM zon/gv zon
Siltig lera	0,8
Sandig silt/finsand	0,5
Mediumsand	0,3

- 3/ Områdets hydrauliska gradient, i , har uppmätts till 0,005. Grundvattenflödet, Q_{IM} , i denna zon fås enligt: $Q_{IM} = K_{IM} * i * A_{IM}$. $Q_{IM} = 9 * 0,005 * 15 = 0,68 \text{ m}^3 / \text{dag}$.
- 4/ BTEXs löslighet i vatten, C_s , ansätts vara ungefär 100 mg/l (se *Not* nedan). Den mängd löst BTEX som förs in i IM-zonen är $BTEX_{IM} = C_s * Q_{IM}$. Insättning av värden ger $BTEX_{IM} = 100 * 0,68 * 10^3 \text{ mg/dag} = 68 \text{ gram/dag}$.

GV-zonen

Exempel:

- 5/ Först behövs storleken på tvärsnittsarean vinkelrätt mot grundvattenriktningen i den del av grundvattenzonen under IM-zonen som innehåller BTEX. Som nämns ovan kallas denna zon för enkelhetens skull nedan för "GV-zon". Arealen kallas nedan för A_{GV} . Här behövs alltså, förutom bredden av GV-zonen, även mäktigheten i djupled.

Det är vanligt när det gäller NS undersökningar av BTEX att provtagningen inte sker på olika grundvattennivåer i samma punkt med avgränsning mellan nivåerna (t ex avgränsning med sk packers). Härav kan man inte bestämma vertikala tjockleken på GV-zonen. Men man har dock, dels fältmässigt, dels teoretiskt, funnit att denna GV-zon ofta inte är mer än 10 fot (3,3 m) (ASTM, 1998). Detta värde används här. Bredden på GV-zonen ansätts vara densamma som IM-zonen, dvs 15 m. Härav fås att $A_{GV} = 3,3 * 15 \text{ m}^2 = 50 \text{ m}^2$.

- 6/ Grundvattenflödet i GV-zonen, Q_{GV} , fås enligt

$$Q_{GV} = K_{GV} * i * A_{GV}$$

där K_{GV} är hydrauliska konduktiviteten i gv-zonen och i är hydrauliska gradienten. I detta exempel är $K_{GV} = 30 \text{ m/dag}$ och $i = 0,005$ (se punkt 2 ovan). Detta ger att

$$Q_{GV} = 30 * 0,005 * 50 = 7,5 \text{ m}^3/\text{dag}$$

- 7/ För massbalansberäkningarna behövs nu medelhalten i GV-zonen. Representativ medelhalt av BTEX i denna zon är inte nödvändigtvis densamma som uppmätt halt från en nivå i ett grundvattenrör. Representativ halt är en medelhalt för hela GV-zonen. Halten kan matematiskt uppskattas med hjälp av Guassian matematik. Denna halt är beroende av reell tjocklek av GV-zonen samt maximal löslighet av BTEX i grundvattnet (förutsättning var stationär plym, dvs tillskott av fri fas sker kontinuerligt till området, härav konstant mätnad i IM-zonen).

Ansatt tjocklek av GV-zonen, 3,3 m, gäller främst då ovanliggande IM-zon vertikalt är uppskattningsvis max 6-9 m. Tjockare IM-zoner ger tjockare GV-zoner större än 3,3 m. Massbalansberäkningar för sådana zoner kan behöva reella mätvärden av tjocklek uppmätt i aktuellt område. Platsspecifik geologi kan visa att IM-zonen består av sand med en underliggande GV-zon med ett avgränsande lerlager, resulterande i en GV-zon på mindre än 3,3 m. Om man då räknar på 3,3 meter får Guassian fördelningen trunkeras vid en mindre tjocklek resulterande i högre medelhalt. I nedanstående tabell ges matematiskt beräknade medelhalter både för 3,3 m och då GV-zonen är mindre än 3,3 m. Därtill kan haltmedelvärdet för 3,3 m enligt ASTM (1998) också användas för tjocklekar på GV-zon över 3,3 m.

Not: Observera att BTEX blandnings löslighet i vatten är avsevärt lägre än vissa enskilda BTEX föreningarnas lösligheter. I Bioscreen manual (US EPA; 2003) anges att maximal vattenlöslighet av BTEX, då de föreligger i lättare drivmedel (färsk och vädrad bensin och flygbensin), kan variera mellan 44 – 112 mg/l. I Wiedemeier m. fl. (1999) anges att mättade BTEX halter i vatten är max 23 mg/l för jetbränsle (JP-4) och max 132 mg/l för bensin. Högre halter indikerar emulsifiering. I ASTM 1998 (som refererar till Shiu m. fl. 1988) sätts BTEXs löslighet för massbalansberäkningar till 100 mg/l.

Utgångspunkten i föreliggande exempel är att BTEX föreligger mättat i IM-zonen med halten 100 mg/l. Ansatt att BTEX utbreder sig i gv-zonen enligt Guassian fördelning med en halt av 100 mg/l i IM-zonen ned till en halt av 0,001 mg/l 3,3 meter under IM-zonen. Medelhalten i detta lager, C_{GV} , blir då enligt tabellen 26 mg/l (alternativt, t ex föreligger avgränsande lerlager på t ex 2,0 meter ansätts medelhalten i gv-zonen till 43 mg/l enligt tabellen).

BTEX plymens tjocklek under IM-zonen, m	Medelhalt av BTEX, mg/l A/
0,7	87
1,3	62
2,0	43
2,6	33
3,3	26 B/

A/ Utgående från en tänkt BTEX mättad ovanliggande IM-zon med 100 mg/l.

B/ Värdet kan användas även om gv-zon är tjockare än 3,3 m.

- 8/ Massflödet av löst BTEX i GV-zonen (dvs det som flödar under IM-zonen) kan beräknas nu enligt: $BTEX_{GV} = C_{GV} * Q_{GV}$ dvs $BTEX_{GV} = 26 * 7,5 * 10^3$ mg/dag = 195 gram/dag.
- 9/ Totala massflödet av löst BTEX, $BTEX_{TOT}$, till akvifären, vilket är detsamma som NS-hastigheten i akvifären eftersom vi har stationär plym, är då:
 $BTEX_{TOT} = BTEX_{IM} + BTEX_{GV}$ dvs $BTEX_{TOT} = 68 + 195$ gram/dag = 0,26 kg/dag.

Omfattningen av NS i detta exempel är alltså 0,26 kg/dag, dvs den naturliga självreningsprocessen tar alltså bort BTEX från akvifären med en masshastighet av 0,26 kg/dag, förutsatt stagnant plym. Om angivna förutsättningar skulle gälla för krympande plym skulle NS-processen i så fall ha högre ”reningshastighet”, hur mycket går dock inte att bestämma med ovanstående beräkningar.

Intressant att notera, ovanstående exempel kan jämföras med en aktiv sanering i form av pumpa och rena. För att ett sådant aktivt system skall klara av att avlägsna 0,26 kg/dag av löst BTEX från en akvifär med en BTEX-halt av säg 1 mg/l krävs att pumpa och rena systemet med optimal design pumpar upp ca 180 liter grundvatten per minut!

6.4 Beräkning av områdets mikrobiella assimilativa kapacitet

I vissa fall kan den biologiska nedbrytningen av petroleumprodukter anses gå enligt sk. momentant reaktionsförlopp. Denna förklaras närmare i kapitel 7. För att kunna beräkna denna och använda detta angreppssätt för prognosering av föroreningsituation behövs bl a differenser av elektronacceptorer uppströms visavi nedströms hotspot. Om halten av dessa är högre uppströms relativt det förorenade området anses differensen vara ett mått på deras konsumtion vid nedbrytningen av löst förorening i grundvattnet. Det sammantagna nyttjandet av elektronacceptorer i plymen relativt uppströms kan sägas motsvara områdets sk assimilativa kapacitet med avseende på nedbrytning av föroreningen (kan alternativt kallas för områdets mikrobiella nedbrytningspotential).

I vissa datoriserade prognosprogram (t ex Bioscreen, kapitel 7.2) utförs beräkning av assimilativ kapacitet automatiskt. I sådana fall räcker det med att ange differensen av halten elektronacceptorer (eller deras reaktionsprodukter) uppströms relativt i det förorenade området (för Bioscreen förutsatt att fokus ligger på BTEX).

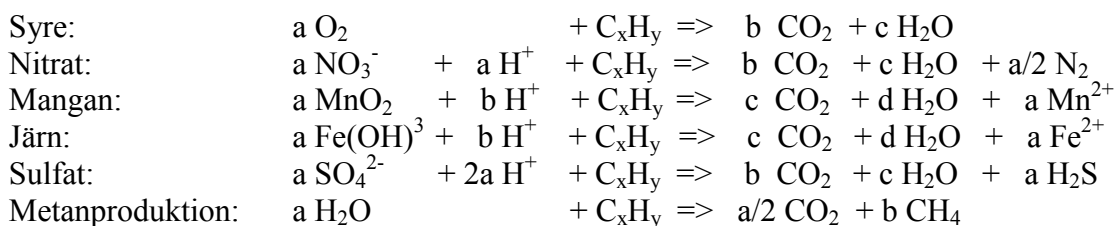
Datorprogrammen redovisar dock ofta inte vad den totala assimilativa kapaciteten blir. Det kan ibland vara av intresse att ta fram ett värde på denna kapacitet, framför allt för att få indikation på områdets mikrobiologiska kapacitet att omhänderta områdets lösta kolväteföreningar. Det föreligger dock osäkerheter i sådant framräknat kvantitativa värde, jämfört med ett områdets reella kapacitet med avseende på energinyttjande. Detta utgår från allmänt nyttjade kemiska reaktionsformler för kolvätenedbrytning under olika redoxbetingelser, beskriva i figur 4 (och avsnitt 4.3.2 och 4.4.3). I det följande ges kort information avseende orsaker till att beräknad kapacitet kan vara i över- respektive underkant relativt verkligheten.

Uppmätta differenser kan kvantitativt vara i överkant. Nedanstående reaktionsformler förutsätter att allt kol i kolvätet oxideras av mikroorganismerna, dvs nyttjas till energi- alstring. Detta är inte helt rätt, en signifikant del av kolen i kolvätena kan nyttjas av mikroorganismerna till att bygga upp och upprätthålla sin biomassa. Störst andel av kolen som nyttjas på detta sätt är ofta när petroleumspillet är nytt. I marken finns normalt petroleumutnyttjare (mikroorganismer med enzym som kan nyttja kolvätet som energi- och biomasskälla) som växer till i stort antal när spillet sker. Tillväxten kräver nybildning av cellmassa, varvid en signifikant andel av kolvätet undandras energiutnyttjande. Därmed blir beräknad assimilativ kapacitet, baserad på nedanstående reaktionsformler, i överkant kvantitativt sett.

Uppmätta kvantitativa differenser kan alternativt vara i underkant. Obekräftad internationell branschinformation har gett vid handen att indikationer på det senare i vissa fall föreligger. Därtill finns undersökningar som visat att direktmätningar med vissa fältinstrument (elektrodbaserade) av syrehalt i grundvatten kan ge osäkra värden under ca 1 mg löst O₂/l (ofta redovisar instrumenten ca 1 mg/l fastän halten i grundvattnet är avsevärt lägre) (Wilkin m. fl., 2001). Om härav oralistiskt låga värden på den assimilativa kapaciteten (än en gång, baserad på nedanstående formler) erhålls kan modellering med program som prognoserar föroreningssituation ge alltför konservativa resultat (prognoserar längre saneringstid än vad som reellt kommer att föreligga) då prognosen baseras på momentan nedbrytning.

På grund av ovanstående osäkerheter används, i det sekundära beviset, elektronacceptornyttjandet främst kvalitativt, dvs som en jämförelse av nyttjandet i föroreningssplymen, relativt utanför plymen. Föreligger relativt underskott av elektronacceptorer i plymen är detta en indirekt bevis på biologisk nedbrytning och därmed är det sekundära beviset delvis uppfyllt.

I det följande ges beskrivning av hur denna assimilativa kapacitet kan räknas ut. Fokus ligger på att beräkna hur mycket en viss konsumtion av elektronacceptorer motsvarar i nedbrytning av kolväte. För varje elektronacceptor finns en kemisk formel med denna relation inbyggd. I det följande ges dessa relationer i de fall energin ej nyttjas för celluppbyggnad/nyproduktion av celler. Ekvationerna bör alltså inte användas då antal mikroorganismer tillväxer. Det senare gäller främst vid nytt utsläpp då ökad tillgänglighet av föda (kolväten) gör att mikroorganismer kan växa till och föröka sig i stort antal. Följande förenklade kemiska reaktionsformler, där C_xH_y är kolvätet som bryts ned (för bensen är x och y = 6), kan användas för att uppskatta mikrobiellt nyttjande av enskild elektronacceptor (en mer ingående beskrivning av ekvationerna och deras ursprung ges i Wiedemeier m. fl., 1999):



Observera att konstanterna i en reaktionsformel inte är relaterad annan reaktionsformel fastän de har samma beteckning (t ex, a för syre har ingen relation till a i någon övrig reaktionsformel). I en detaljstudie av ovanstående ekvationer framkommer att en hel del förenklingar kan göras för konstanterna (t ex för syreekvationen bl a: $b = x$, $c = y/2$).

Genom enkel iterativ beräkning kan konstanterna lätt räknas ut förutsatt att x och y är kända (dvs antal kol och väte i molekyl). Härigenom erhålls molförhållande mellan elektronacceptor (eller produkt) och kolväte. Vidare, ett visst antal moler av en förening motsvarar en viss vikt av denna förening förutsatt att dess molvikt är känd (vikt i gram / molvikt = moler). Detta kan användas för att räkna ut hur mycket en viss konsumerad vikt av elektronacceptor (eller producerad produkt) motsvaras av vikt konsumerat kolväte. I tabell 14 ges dessa relationer för alla ovanstående reaktioner gällande för bensen, toluen, etylbensen och xylen.

Tabell 14. Massa av BTEX som bryts ned då en massenhet av elektronacceptor förbrukas eller produkt bildas.

	Syre	Nitrat	Mangan ^{A/}	Järn ^{B/}	Sulfat	Metan ^{C/}
Bensen	0,325	0,210	0,0946	0,0466	0,217	1,300
Toluen	0,319	0,206	0,0930	0,0458	0,213	1,278
Etylbensen	0,315	0,204	0,0919	0,0452	0,210	1,262
Xylen	0,315	0,204	0,0919	0,0452	0,210	1,262

A/ Värdena gäller för produkten lösligt mangan, dvs Mn^{2+} .

B/ Värdena gäller för produkten lösligt järn, dvs Fe^{2+} .

C/ Värdena gäller för produkten löst metan.

Exempel:

Antag att det enbart är xylen som föreligger i signifikant halt i grundvattnet (om istället föroreningen består av BTEX får nedanstående beräkningar viktas mot haltfördelningen av enskilt B, T, E och X). I tabell 15 ges exempel på analyserad haltdifferens, Δ , i grundvattnet uppströms relativt i föroreningsplymen av enskild elektronacceptor eller elektronacceptorprodukt (Mn^{2+} och Fe^{2+}) eller av produkten metan, mätt som mg/l. Därefter, samma tabell ges omräkningsfaktor för xylen, enligt tabell 14. Slutligen, i samma tabell y, ges den halt av xylen som brutits ned då motsvarande elektronacceptorer förbrukats (eller produkter bildats). Exempelvis, differensen av löst syre i grundvattnet uppströms relativt i föroreningsplymen uppmäts till 7,1 mg/l. Detta motsvarar 2,3 mg nedbrutet xylen / liter inströmmande vatten. Inkluderas alla nyttjade elektronacceptorer kan området totala assimilativa kapacitet beräknas vara 17,4 g xylen/liter inströmmande vatten.

För varje liter rent vatten som kommer in uppströms ifrån har området alltså en mikrobiell potential att bryta ned 17,4 g xylen i aktuellt område. Medelhalten av xylen i plymen bör inte avsevärt överstiga denna halt för då kan potential föreligga att föroreningen sprids nedströms (xylen var i detta exempel det enda kolväte som förelåg med signifikant halt; föreligger signifikant halt av andra kolväten, t ex mätt som totala petroleumkolväten, TPH, får dess totala halt jämfö-

ras med områdets assimilativa kapacitet). Som delvis nämnts ovan kan dock, beroende på analys- och provtagningsmetoder, områdets reella assimilativa kapacitet vara högre än analyserat.

Tabell 15. Exemplifierad beräkning av assimilativ kapacitet.

	O ₂	NO ₃ ⁻	Mn ²⁺	Fe ²⁺	SO ₄ ²⁺	CH ₄	Totalt
Δ, mg/l	7,1	33	10	42	18	1,5	
Relationsvärde enligt tabell 14, m a p xylen (C ₈ H ₁₀)	0,32	0,20	0,092	0,045	0,21	1,26	
Assimilativ kapacitet m a p xylen (C ₈ H ₁₀), mg/l	2,3	6,6	0,92	1,9	3,8	1,9	17,4

6.5 Förändring av BTEX-halter som indikation på utsläpps upphörande

Observera att denna metod är en grov förenkling av verkligheten och ger resultat som är förknippade med stora osäkerheter. I bästa fall kan metoden ge en grov uppskattning av ålder på utsläppet. Det rekommenderas att Alvarez m. fl. (1998) först studeras innan beslut tas att nyttja metoden.

Ett föroreningsutsläpp kan antingen vara kontinuerligt pågående (källan ses då som oändlig, t ex tank läcker kontinuerligt), temporärt (kortvarigt utsläpp, t ex tankbilsolycka) eller upphöra efter längre tid (källan ses då som ändlig, t ex ingen påfyllning i tank och tanken blivit tom). Vid prognosering av framtida föroreningsutbredning är det viktigt att känna till om utsläppet är ändligt eller oändligt. Normalt skall ju ändlig källa föreligga (eller som man också kallar det "ändlig källterm"), dvs läckande tankar och rör, samt fri fas ska tas bort innan NS undersökningen startar, förutsatt att KNS i det specifika fallet har som krav att området någon gång ska bli "rent".

Inför en NS-undersökning kan det ibland föreligga oklarheter om alla läckande tankar, rör etc har lokaliserats och tagits bort eller om det fortfarande existerar någon källa som läcker ut i grundvattnet. Antag att det vid en platsundersökning ertappats höga halter i grundvattnet i hotspot. Frågan är om dessa härrör från ett pågående utsläpp från icke ertappat rör / tank eller om det härrör från marken innehållande höga föroreningshalter. Det vore fördelaktigt att på ett enkelt sätt få indikation på endera. Det kan dessutom vara betydelsefullt för NS-undersökningen att få indikation på om läckaget slutade när bensinstationen lades ned för säg tioåret sedan eller om läckage fortfarande pågår.

Sammansättningen av BTEX-innehållet i läckande petroleumprodukt och i intilliggande grundvatten kan användas för att beräkna/uppskatta när utsläppet slutade. För att få någorlunda bra tidsbestämning behövs fördelning av B, T, E och X i produkten. Sammansättningen av de bensinprodukter som använts på i dag nedlagda bensinstationer är emellertid ofta okänt. Det finns dock alternativa möjligheter att ändå uppskatta när utläckaget slutade.

Från ett flertal platser har man funnit att följande viktsbaserad kvot kan användas för att grovt uppskatta tiden för utsläpp (Zymaxforensics, 2003; Kaplan m. fl., 1996):

$$R_b = (B + T) / (E + X) \quad (6.5-1)$$

Nära utsläppspunkten/petroleumkällan och relativt kort tid efter att utsläppet upphört har man funnit att R_b ligger mellan 1,5 – 6, beroende på mängd bensin som är i kontakt med grundvattnet (ju tjockare lager av fri fas på gv-ytan desto högre värde). R_b med värde inom detta intervall kallas nedan för R_{bmax} . Om R_b ligger inom detta intervall i

grundvattnet nära källan så anses det vara en indikation på att utsläppet skett någon gång under de senaste 5 åren.

I frånvaro av fri produkt ("non-aqueous phase liquid", NAPL) men kort efter utsläppet är R_b ca 0,8 – 1,1 i grundvattenplymen med löst produkt innehållande BTEX. I närvaro av fri produkt, t ex i form av ett relativt tjockt produktlager på grundvattenytan, tenderar R_b i grundvattnet intill detta lager vara upp mot 6. Förhållandet (Ekvation 6.5-1) minskar som funktion av tiden och värden under 0,5 anses vanligtvis indikera att utsläppet skett för mer än 10 år sedan. Noggrannheten i tidsuppskattningen kan förbättras genom regressionsanalys (principiellt likt presentation i avsnitt 6.2.1) på historiska data av BTEX halter från hotspot-områdets grundvatten provtagna över en signifikant tidsperiod.

Baserat på en modifierad lösning av advektiv-/dispersionsekvation för föroreningstransport i homogent isotropt media (Walton, 1988) kan den tidsberoende förändringen av R_b i grundvattnet nära utsläppspunkten efter ett utsläpp förenklat beskrivas exponentiellt:

$$R_b = a * \exp(b*T) \quad (\text{kan även skrivas } R_b = a * e^{bT}) \quad (6.5-2)$$

där T är tiden (år) och a och b är konstanter. Denna ekvation anses också vara en relevant approximation av R_b i grundvattenplymen nära fri fas av föroreningen, flytande på ytan (Zymaxforensics, 2003).

Exempel:

Antag att förhållandet mellan B , T , E och X i grundvattnet i hotspot i dag har uppmätts till 0,062 (enligt Ekvation 6.5-1) och att det fanns relativt tjockt lager av fri produkt på grundvattenytan vid utsläppet, dvs enligt ovan att R_{bmax} vid tiden för utsläpp var 6. Det platsspecifika värdet på konstanten b tas med fördel fram baserat på historiska data (regressionsanalys). Om detta inte finns kan $b = -0,308$ förslagsvis användas men beräkningarna blir då avsevärt mer osäkra.

Antag att historiska data inte finns vilket innebär att R_b då får approximeras till:

$$R_b = 6 * \exp(-0,308*T) \quad (6.5-3)$$

Ekvationen 6.5-3 ger för $R_b = 0,062$ att T , dvs. tiden då läckaget av petroleumprodukt innehållande BTEX upphörde (dvs övergick till att bli ändligt), var för ca 15 år sedan (om R_{bmax} sätts till det lägsta värdet för frifas på gv-ytan (1,5; tunt lager) fås att T blir drygt ca 10 år).

7 BERÄKNING AV SANERINGSTID

För att klargöra om kontrollerad naturlig självrening (KNS) för en specifikt objekt har potential att nå uppsatta saneringsmål inom acceptabel tid behövs någon form av beräkning av hur lång tid KNS kommer att behöva. Sådan beräkning kan samtidigt ge en uppskattning av vad tillhörande provtagnings-, analys- och utvärderingskostnader kan komma att uppgå till. Saneringstiden kan uppskattas baserat på ovan bestämda totala reduktionskonstanter. Om en mer noggrann prognosering krävs kan sådan utföras med olika datorprogram i vilka då bl a både ovanstående beskrivna mikrobiella halveringstid och assimilativa kapacitet kan behövas.

Inledningsvis ges exempel på framtagning av saneringstid baserat på ovan beräknade reduktionskonstanter, varefter exempel på modellering med datorprogram för med noggrann prognos ges.

7.1 Saneringstid prognoserad utifrån reduktionskonstanter

Nyckelfaktor för att prognosera totala saneringstiden är här områdets totala reduktionskonstant. Beräkning av denna har beskrivits i kapitel 6.2.

Prognosering av totala saneringstiden kan baseras på en omformulering av Ekvation 2, presenterad i avsnitt 6.1.1. Man utgår ifrån antagandet att den totala reduktionen av förorening i området fortskrider enligt 1:a ordningens förlopp. Detta får naturligtvis undersökas i efterföljande fältprovtagningsprogram i varje enskilt fall genom jämförelse av teoretiskt beräknade halter vid bestämda tider med reella halter vid dessa tider.

Omformulering av ekvation för 1:a ordningens reduktionsförlopp, $C_m = C_0 e^{-kt}$:

$$C_m / C_0 = e^{-kt} \quad \Rightarrow \quad t = (-\ln(C_m / C_0)) / k$$

där

C_m = målkoncentration, dvs koncentration som KNS ska ha som mål att nå i aktuell grundvattenbrunn

C_0 = nuvarande koncentration i aktuell grundvattenbrunn

k = totala reduktionskonstanten beräknad enligt kapitel 6.2.

t = den tid det tar för förorening att nå ned till önskad koncentration C_m

Baserat på data från kapitel 6.2 ges i det följande ett större beräkningsexempel.

Exempel:

Antag att följande förutsättningar föreligger:

En fastighet har grundvatten förorenat av bensen. Området har genomgått NS-undersökning. Resultaten ges i kapitel 6.2.1. Beräknad halveringstid är ca 230 dygn. Denna har ansetts acceptabel för att tillåta en efterföljande KNS.

Hela föroreningsplymen ligger inom fastighetsgränsen. Plymens hotspot innehar en totalhalt av BTEX (i detta exempel så gott som enbart bensen) motsvarande 590 µg/l och i näst-nedersta provpunkten i plymen nedströms hotspot 70 µg/l. I den nedersta punkten, i närheten av fastighetsgränsen, föreligger inget BTEX (halter under detektionsgräns).

Inom fastigheten finns inga dricksvattentäkter, brunnar etc som kan utgöra miljö- och humanmässig risk. Föroreningen i grundvattnet föreligger endast löst form (ingen fri produkt på grundvattenytan) och bedömning har gjorts att förorening inte utgör något hot inom egendomen på annat sätt heller (t ex genom höga gashalter/avdunstning/ytjordsintag etc, se kapitel 5). Utanför egendomen nedströms hotspot finns, på relativt långt avstånd från fastighetsgränsen, en dricksvattenbrunn. Provtagning i brunnen har tagits vid flertal tillfällen. Resultaten visar att brunnen inte är förorenad. Resultaten indikerar därtill att akut hot för förorenande av brunnen inte föreligger, plymen av förorening drar sig tillbaka (halterna minskar) uppströms brunnen.

Antag nu att ansvarig myndighet har satt följande platsspecifika krav:

För att KNS (kontrollerad naturlig självrening) skall tillåtas att fortgå i området krävs att halterna signifikant minskar och plym fortsätter att dra sig tillbaka. Vidare, baserat på mätningar och tillhörande beräkningar enligt avsnitt 6.2.1, skall halten i grundvattnet vid plymens nedre område reduceras med den reduktionskonstant som erhöles enligt avsnitt 6.2.1, dvs $0,0030 \text{ dygn}^{-1}$. (motsvarar en halveringstid på ca 230 dygn). Därtill anses inte nedre delen av plymområdet (som idag har $70 \mu\text{g/l}$) vara "rent" förrän halten nått ned till $10 \mu\text{g/l}$. Slutligen, myndigheten antas ha satt upp följande delmål: Haltreduktionen i varje grundvattenrör skall ha som målsättning att nå 25 %, 50 % och 75 % med samma hastighet eller inom samma tidsintervall som kan framräknas för grundvattnet vid nedre delen av plymområdet (dvs reduktionsgraderna är relaterade till reduktionsgrad i grundvattnet i nedre delen av plymområdet som har slutmålet $10 \mu\text{g/l}$).

Kravet för att KNS skall få fortgå är alltså att grundvattnet vid nedre plymområdet skall nå ned till $10 \mu\text{g/l}$ inom beräknad tid, baserat på halveringskonstanten. Om så sker, samt att haltreduktionens procentuella omfattning i de övriga grundvattenrören fortlöpande uppnås enligt delmålen, är det tillräckligt att KNS enbart kontrolleras utifrån analys av halter, förutsatt att Kriterium 1 (kapitel 5) är uppfyllt (alternativt Kriterium 2). Ingen avancerad modellering krävs då. Om inom denna tid halten däremot inte nått ned till $10 \mu\text{g/l}$ måste, för att ansvarig myndighet skall tillåta fortsatt KNS i området, områdets föroreningssituation genomgå en mer ingående NS-modellering (datorbaserat) för att tydligare fastställa föroreningarnas öde. Utifrån resultat från sådan modellering får sen beslut tas om fortsatt KNS är lämpat för området (se kapitel 5).

Av betydelse är alltså initialt att räkna fram tider och halter i alla grundvattenrör för dessa delmål, baserat på resultat från NS-undersökning enligt kapitel 6.2.1. I de fall metodbeskrivning i avsnitt 6.2.2 används skall denna verifieras med metodbeskrivning i avsnitt 6.2.1 när fler data föreligger. Vi förutsätter i detta exempel att data enligt 6.2.1 föreligger.

Reduktionskonstanten, k , för bensen var $0,0030 \text{ dygn}^{-1}$. Utgångshalt av BTEX (dvs i detta fall bestående av enbart bensen) i grundvattnet vid nedre plymområdet är $70 \mu\text{g/l}$. Målkoncentration av bensen (BTEX) i denna punkt är satt av myndigheten till $10 \mu\text{g/l}$. Denna halt nås då efter:

$$t = -\ln(10/70) / 0,0030 = 649 \text{ dygn (ca 1,8 år)}.$$

Grundvattnet i den näst-nedersta provpunkten uppskattas alltså vara "rent" om 1,8 år.

För de andra rören gäller då följande (här exemplifieras endast för "hotspot"): Hotspot har halten $590 \mu\text{g/l}$. Om 1,8 år skall halten ha reducerats till ($C = C_0 e^{-kt}$):

$$C_{\text{hotspot, 1,8 år}} = 590 * e^{-(0,0030*649)} = 84 \mu\text{g/l}.$$

Beräkning av delmål:

$$C_{\text{delmål, hotspot}} = C_0 - ((C_0 - C_{\text{hotspot, 1,8 år}}) * (\% \text{delmål} / 100))$$

$$t_{\% \text{ delmål}} = \ln(C_{\text{delmål, hotspot}} / C_0) / k$$

Delmål 25 % reduktion:

$$C_{25\%, \text{ hotspot}} = 590 - ((590 - 84) * 25 / 100) = 464 \mu\text{g/l.}$$

$$t_{\% \text{ delmål}} = -\ln(464/590) / 0,003 = 80 \text{ dygn}$$

Om 80 dygn skall alltså ”Delmål 25 %” ha uppnåtts i hotspot vilket innebär att halten där får vara högst 464 $\mu\text{g/l}$.

För övriga delmål fås:

Delmål 50 %: Skall uppnås i hotspot om 187 dygn och halten ska då vara högst 337 $\mu\text{g/l}$.

Delmål 75 %: Skall uppnås i hotspot om 344 dygn och halten ska då vara högst 211 $\mu\text{g/l}$.

Slutmålet innebär alltså, enligt ovan, att om 649 dygn ska halten i hotspot vara högst 84 $\mu\text{g/l}$.

Delmålen och slutmål tas fram på samma sätt för alla grundvattenrör och kan användas som indikatorer på att den naturliga självreningen går med prognoserad hastighet.

Kommentar: Vad ansvarig myndighet ansätter som saneringsmål kan naturligtvis vara baserat på andra premisser. Detta exempel innefattar den hypotetiska möjligheten att myndigheten friskriver området när alla provpunkter uppfyllt delmålen samt att halterna i provpunkterna nått 100 % haltreduktion under fyra på varandra följande kvartal. Denna reduktionsprocent för alla provpunkter är då relaterad till de halt- och tidsmässiga förändringarna i nedre delen av plym-området och inte till initialkoncentrationen i enskild provpunkt. Detta exemplifierade scenario är riskbaserat (förenklat riskbaserat synsätt) enligt Amerikanska naturvårdsverkets så kallade Tier 1 RBSL (Risk-Based Screening Levels = Risk-based, non-site-specific, corrective action target levels for a COC associated with a Tier 1 evaluation; Tier 1 Evaluation = A risk-based analysis where non-site-specific values based on conservative exposure factors (RBSL), potential exposure pathways, and land use are evaluated to determine appropriate actions) (US EPA, 1995).

Exemplet resulterar alltså i att området bör kunna friskrivas, utifrån ett förenklat riskbaserat synsätt, när halten i hotspot understiger, i detta specifika teoretiska fall, 84 $\mu\text{g/l}$ under fyra konsekutiva kvartal (föreslaget Kriterium 1, kapitel 5) (totalt 649 + 365 dygn = 1014 dygn = 2,8 år).

Det kan hypotetiskt alternativt tänkas att ansvarig myndighet sätter som slutmål att alla provtagarna grundvattenpunkter skall understiga 10 $\mu\text{g/l}$. Eftersom hotspot har den högsta initialhalten skulle ett sådant scenario innebära att området friskrivs efter

$$t_{\text{slutmål}} = -\ln(10/590)/0,003 = 1359 \text{ dygn (3,7 år)}$$

förutsatt att den totala reduktionen fortsätter att gå enligt 1:a ordningens förlopp med den framräknade halveringstiden 231 dygn ($-\ln(1/2)/0,0030$). Behov av kontrollprovtagning under efterföljande fyra konsekutiva kvartal (totalt 3,7 + 1 år = 4,7 år) bör då eventuellt inte vara ett lika högt ställt krav.

Ovanstående beräkningar kan användas som enkel prognos och kontroll av hur väl KNS fortgår i området. Det primära är normalt att visa att plymen retarderar samt att halterna reduceras enligt uppställda myndighetskrav. Som nämnts i kapitel 5, om detta inte uppnås behöver det förslagsvis inte innebära att KNS förbjuds att fortgå i området. Prognoserna bör fortsättningsvis inte baseras på ovanstående enkla beräkningar av total halveringskonstant. Istället kan förslagsvis krävas en mer förfinad prognosering (kapitel 7.2) innan man kan ta beslut om KNS framtida öde i området. Utifrån resultat från sådan får

därefter ställning tas till lämpligheten att fortsätta KNS i området. Huvudkravet för fortsatt KNS bör här vara att med modelleringen visa att föroreningen inte kommer att åsidosätta valt kriterium föreslaget i kapitel 5 och att slutsaneringsmål kan nås inom acceptabel tid.

7.2 Saneringstid prognoserad med datorbaserade modelleringsprogram

Vid en mer avancerad prognosering av naturliga självreningsprocesser krävs normalt någon form av datorprogram. Nedan ges kortfattad beskrivning av några utvalda dito. De kan användas både under NS-undersökningsfasen och under efterföljande KNS-fas. Det kan nämnas att i Lovanh m. fl. (2000) ges alternativt exempel på matematisk analytisk beräkning för steady state plymer.

Är området geohydrologiskt relativt homogent kan modellverktyget Bioscreen användas. Bioscreen kan svårligen prognostisera reella data då en mer heterogen situation föreligger. I så fall kan mer avancerade modeller användas. Nedan ges en kort beskrivning av några utvalda modeller. För den intresserade finns mjukvara, förutom till de två första nedan angivna modeller, även till flertal andra grundvattenmodeller, varav någon/några eventuellt kan vara behjälpliga för modellering av naturlig självrening, att gratis laddas ned från US EPA (2003) (eller via deras utökade hemsida US EPA 2003b).

7.2.1 Bioscreen, version 1.4

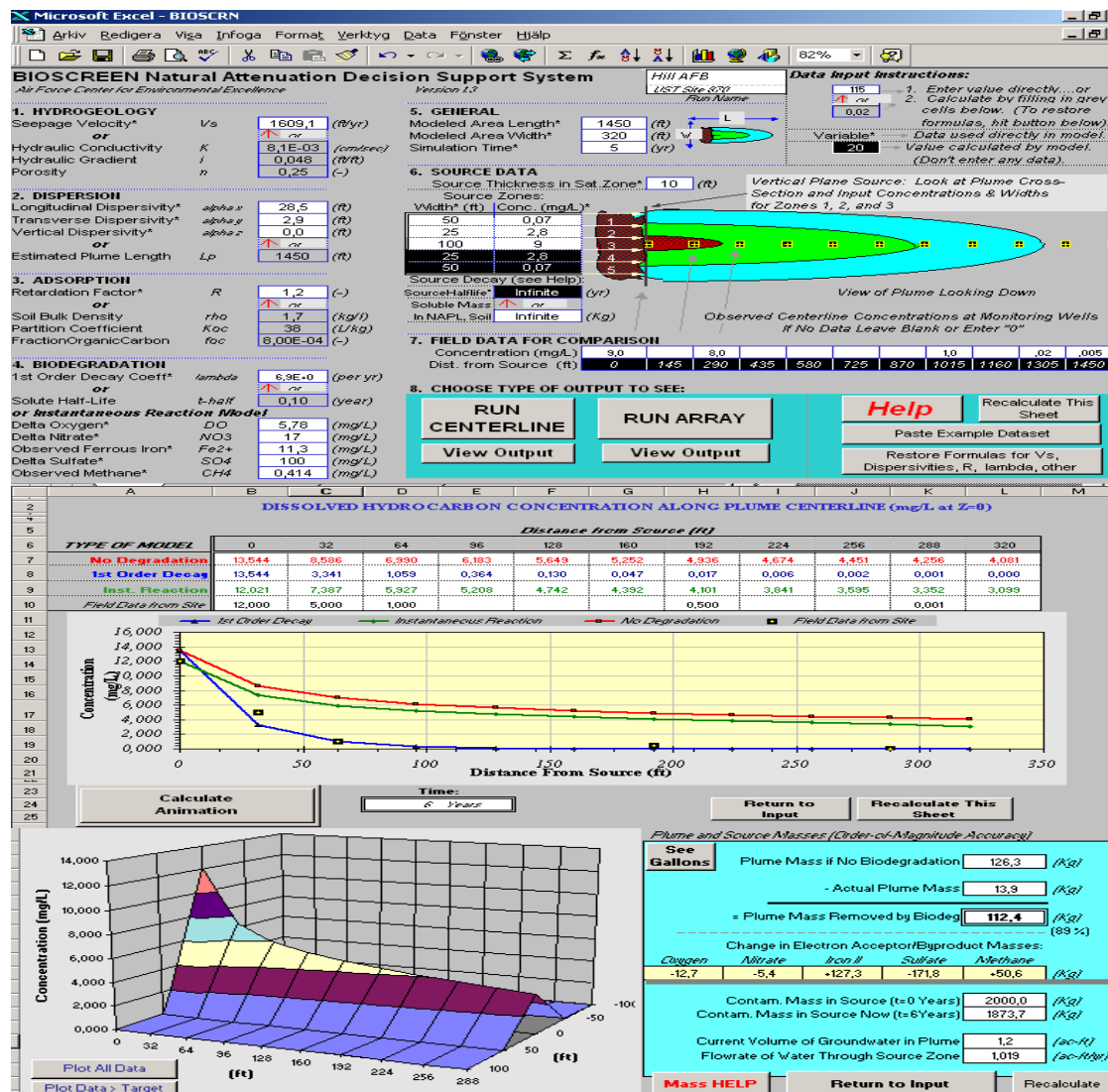
Bioscreen är ett användarvänligt datorbaserat screeningverktyg för prognosering av NS av BTEX i grundvatten. Datorprogrammet är godkänt av Amerikanska naturvårdsverket och, som nämnts ovan, finns att ladda ned gratis på deras hemsida (US EPA, 2003). Mjukvaran, som är Excel-baserad, utgår från Domenicos tredimensionella analytiska löslighets- och transportmodell. Programmet simulerar advektion, dispersion, adsorption, mikrobiell aerob och anaerob nedbrytning. Bioscreen använder sig av tre olika modelleringstyper: 1/ Transport av lösta ämnen utan bionedbrytning, 2/ Transport av lösta ämnen inkl. momentan nedbrytning, 3/ Transport av lösta ämnen inklusive bionedbrytning enligt 1:a ordningens nedbrytningsförlopp.

Bioscreen inkluderar sk momentan nedbrytning ("Instantaneous reaction"). Alternativet, som också inkluderas i Bioscreen är biologisk nedbrytning enligt 1:a ordningens förlopp (se framtagande av tillhörande nedbrytningskonstanter i avsnitt 6.1). Nedbrytning enligt 1:a ordningens förlopp är baserad på att nedbrytningshastigheten av förorening är en funktion av föroreningens koncentration. Med momentan nedbrytning menas att nedbrytningen av petroleumprodukt istället är begränsad av mängden tillgängliga elektronacceptorer. Med andra ord, de mikrobiella nedbrytningsreaktionerna bedöms i detta fall ske mycket snabbare än den tid som krävs för en akvifär att återställa/påfylla innehållet av elektronacceptorer i plymen. Fastän nedbrytningsreaktionerna kan ta signifikant tid (för aeroba reaktioner i storleksordningen dagar) så är vid moderata grundvattenflöden det totala tiden att föra in nya elektronacceptorer med friskt grundvatten mycket längre, storleksordningen år.

Det kan nämnas att undersökningar i USA anses ha visat att angreppssättet momentan nedbrytning, jämfört med 1:a ordningens förlopp, i åtskilliga fall kan ge bättre prognosering av framtida föroreningssituation för petroleumförorenade områden (se *Bioscreen*

Users Manual, Version 1.3 som, tillsammans med *Addendum V. 1.4 Revisions*, erhålls vid nedladdning från US EPA, 2003). De petroleumförorenade områden som detta anses inte gälla för, är främst de som har mycket kort hydraulisk uppehållstid (mycket högt grundvattenflöde och mycket kort längd på källzonen) (Koussis m. fl., 2003; se även Bioscreen Users Manual). I motsats till detta hävdar Borden m. fl. (1997) att anaerob nedbrytning av BTEX sammantaget väl kan beskrivas med 1:a ordningens förlopp.

Normalt baseras slutprognos med Bioscreen på 4-12 provomgångar under 1-3 års tid tills klar trend avseende förändring av föroreningssituationen, samt god överensstämmelse med reella data, erhålls. Områden med signifikant årstidsvariation i halter kan behöva minst tre års provtagning. Modellering kan behöva utföras både under, och i slutskedet av, NS-undersökningen. För mer ingående studier hänvisas till Bioscreen manual. Det kan tilläggas att om förfinad beräkning av källtermen, beskriven i nämnda manual (total mängd BTEX med potential att läcka ut i grundvattnet) behövs, kan hjälp till sådan beräkning erhållas i Appendix A i Wisconsin DNR (2003). Indatablad samt resultat från modellering med Bioscreen exemplifieras i figur 15.



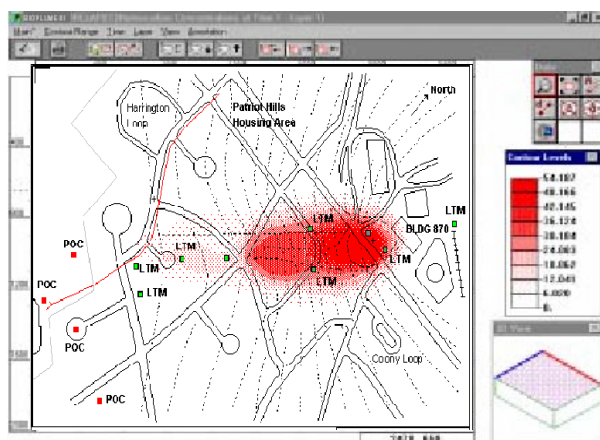
Figur 15. Indatablad (överst) samt två resultatblad i modelleringsprogrammet Bioscreen. Mittenbild, resultat mittlinje plym (semi-rörlig). Underst, plym (vridbar) samt massbalans (vald del av större excelblad).

7.2.2 Bioplume III

Bioplume III (version 1,0) är en tvådimensionell, finit differens modell som simulerar naturlig självrening av organiska föroreningar i grundvatten. De processer som inkluderas är advektion, dispersion, sorption och biologisk nedbrytning. Modellen/programmet baseras på USGS löslighets transport kod ”MOC” och använder ingående transportekvationer repetitivt sex gånger för att bestämma transport och öde av kolväten och elektronacceptorer (O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} och CO_2) samt reaktionsprodukten (Fe^{2+}).

Bioplume III innehåller en mer sofistikerad bionedbrytningsmodell än Bioscreen. Därtill kan Bioplume III nyttja partikelspårning kopplat till både kolväten och elektronacceptorer via en numerisk modul. Bioplume III kan dessutom sekventiellt nyttja bionedbrytningsreaktioner baserade på 1:a ordningen, momentan nedbrytning eller Monod kinetik. Dessa kan användas för både aeroba som anaeroba reaktioner. I modellen kan akvifären hydrogeologiskt beskrivas i djupled, likaså startförhållanden och randvillkor samt tid och rum införs som diskreta avgränsningar.

AVI-filer kan genereras som sekventiellt beskriver prognostiserat händelseförlopp. Vidare kan införs bl a halveringstider, jonbytes- och bionedbrytningsvariabler. Beräknade värden kan beskrivas 2-dimensionellt med en inbyggd grafisk modul samt om så önskas extraheras ut och överförs till grafiska datorprogram, t ex Surfer®. Bioplume III kan laddas ned gratis från Amerikanska naturvårdsverkets hemsida (US EPA, 2003).



Figur 16. Exempel på hur resultat kan se ut avseende prognostiserad föroreningsutbredning (en sekvens av flera, som kan sammanföras till en AVI-film).

7.2.3 GMS

Groundwater Modeling System (GMS) är ett datorprogram med olika beräkningsmoduler. Till dessa moduler kan olika modeller (datorprogram) koppas för att utföra beskrivning, beräkning och prognosering för olika ändamål, t ex enbart grundvattenmodellering, förorenings-spridning i mättad zon eller omättad zon, naturlig självrening, aktiv pumpning etc. Simulering inkluderar t ex platskaraktärisering, modellutveckling, kalibrering, efterprocessing, visualisering och kan stödja både finit-differens och finit-element modeller i både två och tre dimensioner.

Modellerna/programmen som är kopplade till GMS är MODFLOW 2000, MODPATH, MT3DMS/RT3D, SEAM3D, ART3D, UTCHEM, FEMWATER, PEST, UCODE,

MODAEM och SEEP2D. Den modell som främst är inriktad på naturlig självrening är MT3DMS/RT3D (MODFLOW koppling) och ART3D (den senare principiellt likartad Bioscreen).

En av flera fördelar med GMS är att den har en inbyggd "Map Module" med möjligheter att via GIS (geologiskt informationssystem) bygga/utveckla större komplexa modeller med prognos utifrån enkel konceptuell beskrivning ett förorenat område. Programmet är, i motsats till övriga ovan nämnda prognosprogram, inte gratis men ger istället en mer förfinad prognos av spridningar av föroreningar. Ytterligare information kan fås på GMS hemsida (GMS, 2003).

8 PROVTAGNINGSMETODIK FÖR GEOKEMISKA PARAMETRAR

Nedan ges förslag på provtagningsmetodik för geokemiska parametrar omnämnda i kapitel 4. Oavsett analys i laboratorium eller i fält skall prov för varje parameter tas (och eventuellt konserveras) och lagras/transporteras enligt direktiv från valt laboratorium eller enligt manual för fälttestutrustning/testkit. Metod som väljs för att generera data i fält bör beskrivas i varje resultatrapport tillsammans med utförd kvalitetskontroll och kvalitetssäkring för utförda fältmätningar. Detta gäller naturligtvis även för provtagning av prover att analyseras i laboratorium.

8.1 Löst syre

Syremätning är en viktig del i en NS undersökning (och KNS sanering). Resultaten ingår i det primära delbeviset (avsnitt 4.2). Mätning av löst syre i grundvattnet måste utföras i en lufttät, helt vattenfylld, flödescell eller med sond som sänks ned i grundvattenröret. Vattnet får absolut inte komma i kontakt med atmosfärsluft under mätningens gång, det senare kan vara problematiskt, speciellt efter att vattnet har omsatts.

Det bästa sättet att mäta syrehalten synes vara med tät, helt vattenfylld, sk flödescell (avsnitt 8.15). Avläsning av representativt värde görs när de kontinuerligt loggade värdena blir relativt konstanta (ibland svårt att erhålla absolut konstanta värden). Procentandel av totalt lösligt syre görs mot parallellt loggad temperatur.

I det fall nedsänkt syremätare används mäts syrehalten både före och efter omsättningspumpning. Av de så erhållna värdena används det värde som är lägst att representera halten i grundvattnet. Det är här viktigt att mätningarna i alla grundvattenrören i ett område görs på samma sätt (t ex samma nivå under grundvattenytan, samma interimre rengöring, vid behov kontroll av lufttryck etc). För att klargöra relativ procentuell andel av totalt lösligt syre krävs att temperaturen i grundvattnet mäts parallellt. Som nämns ovan, icke pålitliga resultat kan uppkomma vid mätningar efter omsättning eftersom potential föreligger att luftsyre då kan dras ned i grundvattenröret/vattnet.

Som nämns i kapitel 6.4 har nyligen utförda jämförelser av olika mätmetoder för syrehalt i grundvatten visat att membranbaserad elektrod ger osäkra värden då reell syrehalt understiger 1 ppm (Wilkin m. fl., 2001).

Alternativt, men förknippat med signifikant kontamineringsrisk (syre) under själva provtagningen, är sk modifierad Winkler titrering. Denna metod är, i motsats till de två ovanstående fältmetoderna, en laborativ metod. Under provtagningen måste alltså vattenprovets kontakt med luft minimeras. Provet tas i en behållare i vilken reagens innan är tillsatt (eller tillsätts direkt efter provtagningen). Provet ställs därefter i mörker ett par timmar. Syret fälls ut på botten av provbehållaren som sedan löses ut med tillsats av svavelsyra på laboratorium innan titrering mot tiosulfatlösning.

8.2 Temperatur

Mätningen utförs endast i fält. Grundvattnets temperatur mäts lämpligast under eller direkt efter att vattnet har omsatts i röret eller vid nyttjande av flödescell när flödescellens loggade värden blivit acceptabelt stabila. Temperaturmätning ingår som primärt delbevis, avsnitt 4.2. Normalt mäts temperaturen med någon av följande metoder.

8.2.1 Temperatursond nedsänkt i grundvattenröret

Mätning utförs med vattentät temperatur sond/sensor, med fördel kopplad till någon typ av automatisk datalagring. Metoden ger värdet på temperaturen hos grundvattnet vid mätögonblicket. Sonden/sensorn sänks ned i grundvattnet till önskat djup varefter den tillåts komma i jämvikt med vattnets temperatur innan mätvärdet registreras.

8.2.2 Temperatursond i flödescell

Metoden kräver sk lågflödespumpning (Low flow sampling, Micropurge sampling). Sådan kan genereras med t ex bladderpump. Info om lågflödesprovtagning kan fås i US EPA (1996b). Mätningen sker ovan jord i kontinuerligt uppumpande vatten, flödande genom en sk flödescell. All data genererade av sond i flödescell lagras kontinuerligt online i en logger med digital och/eller diagrammässig visualisering. Metoden är känslig för signifikanta skillnader mellan temperaturen ovan mark visavi i grundvattnet (varm sommar eller kall vinter). Detta kan minimeras genom användandet av så kort vattenslang som möjligt mellan grundvattenröret och flödescellen samt genom att skydda/isolera flödescellen från värme och kyla.

8.2.3 Termometer i prov

Mätning kan ske med vanlig termometer i ett uppumpat vattenprov om mätningen sker i vattnet direkt efter att det tagits upp (för att motverka påverkan av omgivningstemperatur) i en behållare som har samma temperatur som vattnet (för att motverka påverkan av omgivningstemperatur) eller helst i en behållare i vilken uppumpande vatten tillåts flöda över.

8.3 pH

Det är känt att vattenprovs pH kan ändras snabbt efter en provtagning varför det är viktigt att pH mäts antingen direkt nere i grundvattenröret, i en flödescell eller omedelbart efter tagning av vattenprov. Mätningen utförs med pH meter som kalibreras innan mätning. Kalibreringen görs med nya pH buffert lösningar, antingen pH7 och PH10 (om grundvattnets pH är över 7) eller pH7 och pH4 (om grundvattnets pH är under 7). Kalibreringen utförs i en temperatur hos buffertlösningen som inte varierar mer än +/- 5 °C från grundvattnets temperatur.

pH ingår som primärt delbevis (avsnitt 4.2). Mätning av pH utförs på likartade sätt som beskrivs för temperatur, avsnitt 8.1.

8.4 Specifik konduktivitet

Specifik konduktivitet mäts mellan två kemiskt inerta sensorer (elektrod) placerade med ett förbestämt avstånd mellan varandra, ofta i en sond. Kalibrering måste utföras i förväg mot en standard lösning av kaliumklorid. Konduktivitet är beroende av vattnets temperatur varför uppmätt konduktivitet måste mätas tillsammans med vattnets temperatur samt omräknas till standardtemperaturen 25 °C. Ofta görs sådan omräkning automatiskt i den logger eller displayutrustning som är kopplad till konduktivitetssonden,

förutsatt att också en temperaturgivare finns intill sensorerna och kopplad till samma logger/utrustning.

En icke korrekt mätning av konduktiviteten kan t ex orsakas av smutsig elektrod, dålig kalibrering, avläsning innan elektroden kommit i jämvikt med provet, dålig temperaturgivare eller dålig konvertering av uppmätt värde från existerande grundvattentemperatur till 25 °C.

Specifik konduktivitet ingår som primärt delbevis (avsnitt 4.2). Mätning av konduktivitet utförs på likartade sätt som beskrivs för temperatur, avsnitt 8.1.

8.5 Nitrat

Nitrat, som används som sekundärt delbevis (avsnitt 4.3), har mer och mer kommit att analyseras i form av kombinationen nitrat + nitrit. Eftersom nitrit normalt utgör enbart en liten andel av kombinationen kan värdet för kombinationen ansättas motsvara nitrat. Nitrit är vanligtvis inte stabilt utan omvandlas snabbt till ammoniak. Kontakta valt laboratorium för val av lämplig konservering. Alternativ analys av specifikt nitrat är naturligtvis teoretiskt att föredra men eftersom sådant prov i allmänhet inte konserveras så är det viktigt att specifikt nitrat analyseras inom 24-48 timmar. I annat fall kommer vattnets bakteriella innehåll att bryta ned nitraten och därmed negativt påverka resultatet. Laboratoriella metoder för bestämning av nitrat är än så länge att föredra framför fältmetoder. Emellertid pågår utveckling för att få fram, ur kvalitetssynpunkt, konkurrenskraftigt fältalternativ. Metoder som baseras på Brucinsulfat reagens är dock inte att rekommendera eftersom de kan ge alltför hög variation i resultaten hos enskilda prov.

8.6 Löst mangan (Mn^{2+})

Löst mangan (Mn^{2+}) används i form av sekundärt delbevis (avsnitt 4.3). Emellertid, löst mangan är mycket känsligt för oxidation. Härav är att rekommendera att vattenprovet inte kommer i kontakt med luft under filtrering i fält samt att analysen utförs så fort möjligt (helst omgående i fält). Fältfiltreringen utförs för att avlägsna partiklar innehållande Mn^{4+} . Totalhalten av mangan kan analyseras på relativt enkelt sätt i fält, vars resultat, förutsatt att nämnda filtrering utförs, då kommer att motsvara löst mangan. Existerande ”fältkit” analyserar enbart total mangan (inte löst mangan), men detta är då inte något problem, förutsatt filtrering sker i luftfri miljö (t ex sluten vakuumfiltrering eller filterhus med filter placerat i rörkoppling i utgående vattenslang förutsatt vattentrycket är tillräckligt). Totalmangan blir då detsamma som löst mangan. Observera att signifikant turbiditet i vattnet kan ge negativ påverkan i fälttestkit varför provtagning baserad på lågflödesteknik då kan vara fördelaktigt (t ex med sk Bladder Pump). Om ändå vatten med signifikant turbiditet provtas och analyseras med fältkit (normalt baserat på kolorimetrisk metod) så måste först turbiditetens bidrag till färgstyrkan bestämmas i det kolorimetriskt baserade provet innan manganhalten fastställs.

8.7 Löst järn (Fe^{2+})

Löst järn (Fe^{2+}) används som sekundärt delbevis (avsnitt 4.3). Likt Mn^{2+} är Fe^{2+} känsligt för syre varvid samma rekommendation avseende provtagning, som ges för löst mangan ovan, är att rekommendera också för Fe^{2+} . Det Fe^{3+} som finns på jordpartikeltytor i akvi-

fären i tillgänglig form för mikroorganismerna brukar bara vara en bråkdel av befintligt Fe^{3+} . Det är härav inte lämpligt att enbart analysera total järn eller dess andel Fe^{3+} . Istället analyseras Fe^{2+} och eventuellt totaljärn (kombination med det senare ger andel förbrukat Fe^{3+} , som då bör överensstämma med övriga delar i reaktionsekvationen för järn i avsnitt 6.4). Analys av Fe^{2+} utförs normalt enligt någon av följande två metoder:

- Filtrering av grundvattnet utförs under förhållanden så att luftkontakt med vattnet minimeras. Härav separeras Fe^{3+} bort och kvarvarande järn i vattnet ansätts motsvara Fe^{2+} och kan analyseras på laboratorium i form av totaljärn. Observera att så gott som allt Fe^{2+} i ett vatten med neutralt pH, samt i kontakt med luft, automatiskt omvandlas till utfällt Fe^{3+} inom en minut (kan gå ännu snabbare). Det är härav viktigt att grundvattnet tas upp och filtreras på sådant sätt att det aldrig kommer i kontakt med luft (t ex med filtersystem inkapslat i eller kopplat till grundvattenslang, i vilket vattnet aldrig kommer i kontakt med luft). För att säkra provet kan detta konserveras med tillsats av några droppar saltsyra (fråga laboratoriet!). Vid själva tillförseln av filtrerat vattenprov till provbehållaren kan vid behov ytterligare säkring göras genom att innan fylla provbehållaren med tung ädelgas. Dessutom ska vattnet undvikas att utsättas för solljus (på grund av Fe^{2+} instabilitet). Vid påfyllning av det filtrerade vattnet på flaska fylls denna lämpligen snabbt (dock inte med för stor omrörning för att undvika atmosfärsinblandning och inte för sakta) samt låt vattnet rinna över flaskan innan den tillsluts (tillsluts efter ev. tillsats av HCl).
- Analys av Fe^{2+} kan alternativt utföras i fält med något fälttest. Metoden kräver inte förfiltrering (reagens finns för specifikt Fe^{2+}). Emellertid, luftkontakt med vattnet måste minimeras, likaså solljus. I frånvaro av solljus tillförs vatten i behållare med reagens direkt. Detta kan lämpligtvis utföras med pumputrustning som utesluter luftkontakt. Den korta tid vattenprovet kommer i kontakt med luft då det förs in i reagensbehållaren kan accepteras (utsätts för luft i provbehållare högst någon sekund). Om ytterligare säkring mot luftsyre önskas kan reagensbehållaren fyllas med tung ädelgas innan provtillförsel. Analys görs direkt efter provtagningen. I det fall fälttestet är i form av kolorimetriskt testkit för Fe^{2+} samt om provet innehar signifikant turbiditet måste turbiditetens bidrag till färgstyrkan bestämmas före.

8.8 Sulfat

Mikrobiell sulfatkonsumtion används i form av sekundärt delbevis (avsnitt 4.3). Vid anaerob nedbrytning av petroleumprodukt kan mikroberna nyttja sulfat (SO_4^{2-}), varvid sulfid (S^{2-}) bildas, som i sin tur kan bilda utfällda metallsulfider. Sulfat kan relativt enkelt analyseras på laboratorium och provet är inte speciellt oxidationskänsligt (alltså behövs inte några speciella restriktioner vad gäller utsättande av provet för luftsyre). Alternativt, till att analysera sulfat på laboratorium, kan fälttestkit nyttjas men laboratorieanalys är att föredra (ger normalt säkrare haltbestämning än kolorimetriska fälttester, bl a på grund av turbiditetspåverkan).

8.9 Metan

Metan (CH_4) i vatten är vanligtvis svårare och mer kostsamt att bestämma än andra geokemiska parametrar. Eftersom metan är en lättflyktig gas kan den dessutom lätt försvinna från vattenfasen. Erfarenhetsmässigt har nyttjandet av metan som delbevis (metan används i form av tertiärt delbevis, avsnitt 4.4) inte alltid visat sig vara fullt tillförlitligt, om inte extraordinära försiktighetsåtgärder verkställs vid provtagningen. Provet måste i detta fall fyllas (inte med för stor omrörning och inte för sakta) i en liten sk glasvial med topp av membran som snabbt tillsluts med krymptång. Tillslutningen måste vara 100 % tät (kan vara svårt att uppnå). Provet måste snabbt iväg till laboratoriet i starkt kyld form. Alternativ som är bättre (men dyrt) är att analysera provet direkt i fält med GC (kräver normalt mobilt kalibrerat fältlaboratorium).

Det bästa alternativet är att låta uppumpat vatten utan lufttillträde, direkt efter att vattenslangen kommer upp ur grundvattenröret, passera genom en vågrät placerad provfylld glasbehållare med tillslutningskranar i båda ändarna. På ovandelen i mitten av glasbehållaren (som ofta är 500 ml) ska finnas ett gummimembran för provtagning med lufttät gasspruta. Innan provtagning tillförs ca 20-40 ml helt ren ädelgas (alternativt ren kvävgas kan accepteras) med gastät spruta in genom gummimembranet. Härav uppstår en liten gasbubbla i övre delen av glasbehållaren (under membranet). Vattnet måste flöda genom glasbehållaren tills jämvikt uppstått mellan vattenfasen och gasfasen (brukar ta upp till ½ timma). Därefter tas bestämd gasvolym ut från gasbubblan och tillförs direkt i kalibrerad GC (samma princip kan användas för analys av löst vätgas, metodbeskrivning ges i appendix A i US EPA, 1998; för den vätgas-intresserade se även Chapelle 1996; 1997; 1998; vätgas ingår dock inte (ännu?) som delbevis för naturlig självrening av petroleumkolväten).

Det är att rekommendera att provtagning och procedur för handhavande dokumenteras noggrant för att bestämma jämförbarhet mellan olika provresultat/provtillfällen. På grund av svårigheter och signifikanta kostnader förknippade med metanalyser är det viktigt att inför beslut om behov av metandata att man först klarlägger att analyserna kan ge tillförlitliga data och kommer att ge betydande del av totala beviskravet (sällan krävs tertiärt bevis för petroleumprodukter, se kapitel 4).

8.10 Redoxpotential

Redoxmätningar kan användas för att få en kvalitativ indikation på grundvattnets geokemi. Redoxresultat kan vara svåra att tolka. Erhållna mätvärden är återspeglar egentligen summan av många olika kemiska oxidations- och reduktionsreaktioner i grundvattnet. Man kan alltså inte associera erhållet mätvärde till en specifik reaktion. Vidare, kompatibiliteten mellan data erhållna med olika instrument är låg, speciellt om instrumenten baseras på olika elektroder (platina, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, Fe^{2+} , $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$, CO_2/CH_4 etc). Härav ska redoxmätningar, vars resultat ska jämföras, utföras med samma instrument/elektrod. Även om samma instrument används kan mätresultaten tendera att ”driva”, vilket ofta beror på oxidationsprodukter fastnat på elektroden. Då instrumentet hålls i trim kan dock redoxresultat ge användbar kvalitativ indikation på grundvattnets geokemi.

Redoxmätningar måste utföras i en lufttät, helt vattenfylld, flödescell eller med sond som kan sänkas ned i grundvattenröret. Vattnet får absolut inte komma i kontakt med

atmosfärsluft under mätningens gång. De fältsonder som finns för redoxmätningar består av en inert indikatorelektrod och en referenselektrod (ofta av platina). Redoxmätning används i form av tertiärt delbevis (avsnitt 4.4).

8.11 Alkalinitet

Alkalinitet bestäms genom syratitrering med bestämda volymer. I de fall alkalinitet inkluderas i en NS-undersökning eller i en efterföljande KNS sanering (alkalinitet används i form av tertiärt delbevis, avsnitt 4.4), är det att rekommendera att den mäts minst två gånger i alla rör samt minst en gång per år därefter i alla rör.

8.12 Kvalitetskontroll för fältmätningar

I avsikt att försäkra sig om att erhållna värden på fältdata är relevanta kan förslagsvis följande kontroll utföras.

- √ Kolla att halt löst syre och redox överensstämmer. Ju lägre syrehalt desto lägre redox. Som nämns i bl a avsnitt 8.1 kan vissa instrument som mäter löst syre ge osäkra värden under 1 ppm (1 mg/l). I princip bör dock negativa redox ge detekterbara halter av löst syre under 1 ppm. Används flödescell med loggning ska representativt mätvärden väljas enligt flödescellens manual.
- √ Fe^{2+} bör föreligga i detekterbara halter enbart då syrehalten är mycket låg (under 1 ppm). Alternativt bör redox vara negativt (se avsnitt 4.4.3, Redoxpotential).
- √ I det fall omsättningspumpning av grundvattnet sker innan provtagning måste halten syre och redox mätas både före och efter omsättningen. Syrehalt och redox får inte bli högre efter pumpningen eftersom det i så fall indikerar att vattnet blivit artificiellt syresatt genom pumpningen. Annan provtagningsmetod måste då ersätta omsättningspumpning, förslagsvis lågflödesteknik med bladderpump (bör förslagsvis egentligen väljas som primärt alternativ).

Observera att när vattenprov uppvisar icke kompatibla värden på olika parametrar (t ex hög syrehalt och signifikant Fe^{2+} halt) kan detta vara indikation på att själva provtagningen i provbehållare behöver optimeras eller att vald analysmetod behöver bytas ut mot bättre alternativ (men kanske mer kostsamt dito). Om anomalier i värdena därefter kvarstår bör analytisk kemist konsulteras. Kan problemet ändå inte lösas kan detta vara indikation på att provtagning sker i både förorenad och icke förorenad zon. T ex kan slitsarna i grundvattenröret föreligga i båda zonerna, vars vatten då blandas vid upptaget/uppumpning. Alternativt kan pumpflödet vara för högt, grundvattenytan i röret bör inte sjunka mer än någon decimeter under provtagningens gång. Icke kompatibla värden kan alltså, förutom behov av optimerad provtagning eller ändrad analysmetod, indikera behov av förändrad provtagningsmetod, t ex med sk packers som avskärmar den vertikala provtagningszonen.

8.13 Mikrobiella tester

I det tertiära beviset ingår bl a mikrobiella tester (avsnitt 4.4). Testerna fokuseras främst på närvaro och effektivitet hos befintliga kolvätenedbrytare. Om det visar sig absolut

nödvändigt, för att fastställa NS, att sådana tester måste utföras så måste valt testlaboratorium kontaktas innan provtagning av grundvattnet. Detta för att säkerställa att provet tas enligt de krav som ställs för att testet ska vara relevant. Bland annat kan följande komma att krävas:

I de flesta fall krävs minst 100 ml vattenprov från varje testpunkt. Om testerna ska utföras anaerobt måste provtagningen ske 100% anaerobt (alltså absolut ingen lufttillträde, vare sig vid uppumpning eller vid ifyllning av prover i provbehållare). Eventuellt kan det då vara tillräckligt att provbehållare med tung inert gas fylls långsamt (så att i inte luft blandas in) tills vattnet överflödar flaskan. Flaskan måste därefter tillslutas med 100 % tätning och ingen gas får finnas i flaskans head space. Proven måste därefter direkt lagras kallt (högst +4°C), dock absolut ej vid frystemperatur, och levereras till laboratoriet senast 48 timmar efter provtagning. Inga konserveringstillsatser eller annat får användas utan uttryckligt behov från laboratoriet.

8.14 Näringsämnesanalyser

Näringsämnesstatus ingår som tertiärt delbevis (avsnitt 4.4). På samma sätt som för mikrobiella studier (avsnitt 8.13) måste valt laboratorium kontaktas i förväg för att erhålla direktiv avseende provtagning. I allmänhet brukar minst 500 ml vattenprov från varje provpunkt behövas för testerna. Inga konserveringstillsatser får ske utan laboratoriets uttryckliga önskemål. Proverna måste lagras kallt (<+4°C; >frystemp.) och levereras så snabbt som möjligt (inom 24 timmar) till laboratoriet. För vissa specifika analyser (nitrat, fosfat, sulfat) kan eventuellt längre leveranstid accepteras av laboratoriet om så skulle behövas. De kan då vara förknippade med tillsats av vissa kemikalier för längre hållbarhet, allt enligt specificering av laboratoriet.

8.15 Flödescell

Med flödescell (kallas även Flow Cell eller Flow-Through Cell) kan ett antal parametrar mätas samtidigt och kontinuerligt i uppumpande vatten. Till flödescellen kopplas en tillhörande logger som semi-kontinuerligt (t ex varje femte eller tionde sekund) lagrar mätvärden för önskade parametrar. Sådana parametrar är t ex: syre, redox, specifik konduktivitet, temperatur, pH, TDS, salinitet (möjliga parametrar och antal kan variera beroende på fabrikat). Lämplig uppumpning utförs så att vattnet aldrig kommer i kontakt med luft innan det passerat flödescellen. Parametervärde för det uppumpade vattnet tas ut när parametervärde stabiliserats. Detta kan ta allt från några minuter upp till en halvtimme (eller eventuellt längre). Kalibrering bör ske samma dag som provtagning utförs. För att minimera turbiditet i cellen utförs uppumpning av vatten lämpligen med lågflödesteknik (t ex med bladder pump). Info om lågflödesteknik kan fås i US EPA (1996b).

REFERENSER

- Alvarez P., Heathcote R., Powers S., 1998. Caution against interpreting gasoline release dates based on BTEX ratios in ground water. *Ground Water Monitoring Research (GWMR)*, Fall 1998, pp. 69-76.
- Antoine, F., 1999. Predicting DO. Frostburg State Univ., Dept. Chem. Maryland USA. <http://antoine.fsu.umd.edu/chem/senese/101/solutions/faq/predicting-DO.shtml>
- ASTM, 1995. Standard guide for developing conceptual site models for contaminated sites. American Society of Testing and Materials. ASTM Standard E1689-95.
- ASTM, 1995b. Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites. Amer. Soc. for Testing and Materials. ASTM E-1739-95, Phil., PA.
- ASTM, 1998. Standard guide for remediation of ground water by natural attenuation at petroleum release sites. American Society for Testing and Materials. ASTM E-1943-98, West Conshohocken, PA.
- Azadpour-Keeley A., Russell H., Sewell G., 1999. Microbial processes affecting monitored natural attenuation of contaminants in the subsurface. *Ground Water Issue*, sept. 1999. US EPA. EPA/540/S-99/001. <http://www.epa.gov/ada/download/issue/microbial.pdf>
- Borden, R, Melody J., Shafer M., Barlaz M., 1997. Anaerobic biodegradation of BTEX in aquifer material. EPA/600/S-97/003. <http://www.epa.gov/ahaazvuc/download/briefs/anabtex2.pdf>
- Buscheck, T., Alcantar C., 1995. Regression techniques and analytical solutions to demonstrate intrinsic bioremediation. I 3(1) *Intrinsic Bioremediation*, Battelle Press, Columbus, OH, pp. 109-116. Third Int. In Situ and On Site Bioreclamation Symp, San Diego, USA.
- Chapelle F., McMahon P., Dubrovsky N., Fujii R., Oaksford E., Vroblesky D., 1995. Deducing the distribution of terminal electron-accepting processes in hydrologically diverse groundwater systems. *Water Resour. Res.*, vol. 31, pp. 359-371.
- Chapelle F., Haack S., Adriaens P., Henry M., Bradley P., 1996. Comparison of Eh and H₂ measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, no 12, pp. 3565-3569
- Chapelle F., Vroblesky D., Woodward J., Lovley D., 1997. Practical considerations for measuring hydrogen concentrations in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 31, No. 10, pp. 2873-2877.
- Dawson K., Istok J., 1991. *Aquifer testing – Design and analysis of pumping and slug tests*. Lewis Publishers, MI.
- Domenico P., Schwartz F., 1990. *Physical and Chemical Hydrogeology*. J. Wiley & Sons, New York.
- Driscoll F., 1986. *Groundwater and wells*. 2:nd Edition. Johnson Division, St. Paul, Mn.
- Elshahed M., Gieg L., Mcinerney M., Suflita J., 2001. Signature metabolites attesting to the in situ attenuation of alkylbenzenes in anaerobic environments. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, pp. 682-689.
- Elsgaard L., 2000. Ethylene removal at low temperatures under biofilter and batch conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 66, no 9, pp. 3878-3882.
- Gibson D., Subramanian V., 1984. Microbial degradation of aromatic compounds. I Gibson ed., *Microbial Degradation of Aromatic Compounds*. Marcel Dekker Inc, ISBN 0-8247-7970-3.
- GMS, 2003. *Ground Water Modeling System*. <http://www.ems-i.com/GMS/gms.html>

- Griffioen J., Peters R., 1997. Hydrogeochemical characterization of intrinsic biodegradation of BTEX-compounds at anoxic locations. *I* Gottlieb J., m. fl, (eds.), *Field Screening Europe*, pp 109-112. Kluwer Publ.
- Howard P., Boetling R., Jarvis W., Meylan W., Michalenko E., 1991. *Handbook of environmental degradation rates*. Lewis Publ., Inc. ISBN 0-87371-358-3.
- Kaplan, I., Galperin, Y., Alimi, H., Lee, R. and Lu, S., 1996. Patterns of chemical changes during environmental alteration of hydrocarbon fuels. *Groundwater Monitoring and Remediation* 16 (4), 113-124.
- Knoblauch K., Jörgensen B., Harder J., 1999. Community size and metabolic rates of psychrophilic sulfate-reducing bacteria in arctic marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 65, no 9, pp. 4230-4233.
- Kruseman G., de Ridder N., 1991. *Analysis and evaluation of pumping test data*. International Institute for Land Reclamation and Improvement, The Netherlands.
- Levine D., Ramsey P., Smidt R., 2001. *Applied statistics for engineers and scientists; Using Microsoft Excel® and MINITAB®*. Prentice-Hall Int. (UK) Limited, London. ISBN 0-13-488801-4.
- Lovanh N., Zhang Y.-K., Heathcote R., Alvarez P., 2000. Guidelines to determine site-specific parameters for modeling the fate and transport of monohydrocarbons in groundwater. Iowa Comprehensive Petroleum Underground Storage Tank Fund Board, West Des Moines, IA, USA.
<http://www.iowadnr.com/land/ust/technicalresources/monohydrocarbons/documents/monohydrocarbons.pdf>
- Molz F., Boman G., Young S., Waldrop W., 1994. Borehole flowmeters: Field application and data analysis. *J. Hydrol.*, vol. 163, pp. 347-371.
- Molz F., Young S., 1993. Development and application of borehole flowmeters for environment assessment. *The Log Analyst*, Jan-Feb, pp. 13-23.
- Odenchantz, J., Varljen M., Vogl R., 2002. Natural attenuation rate clarifications: The devil's in the details. 18th An. Int. Conf. Cont. Soils, Sediments and Water, Analysis, Site Assessment, Fate, Environ. and Human Risk Assessment, Remediation and Regulation. Univ. of Massachusetts at Amherst, October 21-14.
- Parker J., Lenhard R., Kuppusamy T., 1987. A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. *Water Resources Research*, vol. 23, pp. 618-624.
- Prince R., m. fl., 1999. Bioremediation of a marine oil spill in the arctic. *I* *In Situ Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons and Other Organic Compounds*. Alleman och Leeson (Eds.). *The Fifth Int. In Situ and On-Site Bioremediation Symp.*, San Diego April., p. 227-232.
- Rügner H., Teutsch G., Schollenberger U., Kirchholtes H., 2003. Source/plume remediation. Natural Attenuation. INCORE. <http://www.umweltwirtschaft-uw.de/incore/doku/WP6a%20Natural%20attenuation.pdf>
- Sahm K., Knoblauch C., Amann R., 1999. Phylogenetic affiliation and quantification of psychrophilic sulfate-reducing isolates in marine arctic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 65, no. 9, pp. 3976-3981.
- Salkinoja-Salonen M., Kähkönen M., Wittmann C., Peltola R., 1998. Microbial activity in cold climate. *I* *Prospective Terrestrial Environment and Groundwater Pollution Research Conference*. European Science Foundation, MISTRA, Göteborg University, Göteborg 15-18 nov., pp 109-117.
(2001-02-07: <http://www.esf.org/ftp/pdf/Lesc/GpollGoteborg.pdf>)

- Shiu W., Maijanen A., Ng A., Mackay D., 1988. Preparation of aqueous solutions of sparingly soluble organic substances: II. Multicomponent systems-Hydrocarbon mixtures and petroleum products. *Environ. Toxicol. Chem.* v. 7, pp.125-137.
- So C., Young L., 1999. Initial reactions in anaerobic alkane degradation by a sulphate reducer, strain AK-01. *App. Env. Microbiol.*, Vol. 65, No 12, pp. 5532-5540.
- TPHCWG, 1996. Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group, Fate and Transport Technical Action Group, Vol. III. Amherst Scientific Publishing.
- US EPA, 1995. Conducting risk-based corrective action for federally regulated UST petroleum releases. U.S. Environmental Protection Agency – Reg. 5, USA. http://www.epa.gov/RCRIS-Region-5/wptdiv/tanks/usts_rbca_guide.pdf
- US EPA, 1996. Soil Screening Guidance: User's Guide. EPA540/R-96/018. Attachment A: Conceptual Site Model Summary. <http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/attacha.pdf>
- US EPA, 1996b. Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures. by Puls R., Barcelona M.; Ground Water Issue, EPA/540/S-95/504. <http://www.epa.gov/ahaazvuc/download/issue/lwflw2a.pdf>
- US EPA, 1998. Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water. EPA/600/R-98/128. http://www.epa.gov/correctiveaction/resource/guidance/rem_eval/protocol.pdf
- US EPA, 2001. Treatment technologies for site cleanup. Tenth Ed. Annual Status Report. EPA 542-R-01-004. http://clu-in.org/download/remed/asr/main_doc.pdf
- US EPA, 2002. Calculation and use of first-order rate constants for monitored natural attenuation studies. Ground Water Issue. By Newell C., Rifai H., Wilson J., Connor J., Aziz J., Suarez M.; EPA/540/S-02/500. <http://www.epa.gov/ada/download/issue/540S02500.pdf>
- US EPA, 2002b. Issues associated with natural attenuation. By Dana S. Tulis, U.S EPA/OUST. <http://www.epa.gov/swerust1/rbdm/issues.htm>
- US EPA, 2003. CSMoS ground-water modeling software. Free Public Domain Ground-Water and Vadose Zone Models. Ground Water and Ecosystems Restoration Research. <http://www.epa.gov/ada/csмос/models.html>
- US EPA, 2003b. <http://www.epa.gov/swerust1/oswermna/softtool.htm>
- US EPA, 2004. EPA-510-F-04-001. <http://www.epa.gov/swerust1/pubs/pb.pdf>
- Walton W., 1988. Practical aspects of groundwater modeling. NWWA WorthingtonOH.
- Verschueren K., 1983. Handbook of environmental data on organic chemicals, 2nd ed. Van Nostrand Reinhold Co. NY.
- Westervelt W., Lawson P., Wallace M., Fosbrook C., 1997. Intrinsic remediation of arctic diesel fuel near drinking water wells. Vol. 1, Fourth Int. In Situ and On-Site Biorem. Symp., New Orleans, pp. 61-66. ISBN 1-57477-026-8.
- Whyte L., Bourbonniere L., Greer C., 1997. Biodegradation of petroleum hydrocarbons by psychrotrophic *Pseudomonas* strains possessing both alkane (alk) and naphthalene (nah) catabolic pathways. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 63, no. 9, pp. 3719-3723.
- Whyte L., Hawari J., Zhou E., Bourbonniere L., Inniss W., Greer C., 1998. Biodegradation of variable-chain-length alkanes at low temperatures by a psychrotrophic *Rhodococcus* sp. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 64, no. 7, pp. 2578-2584.
- Wiedemeier T., Wilson J., Kampbell D., Miller R., Hansen J., 1999. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. US Air Force guidance in cooperation with US EPA. AFCEE, TT division, San Antonio, USA.

- Wilkin R., McNeil M., Adair C., Wilson J., 2001. Field measurement of dissolved oxygen: A comparison of methods. *Ground Water Monitoring Research (GWMR)*, vol. 21, nr 4 (Fall), pp. 124-132.
- Wisconsin DNR, 2003. Guidance on natural attenuation for petroleum releases. Wisc. Dept of Natural Resources. Bureau for Remediation and Redevelopment. PUB-RR-614. <http://www.dnr.state.wi.us/org/aw/tr/archives/pubs/RR614.pdf>
- Vogel T., Grbic-Galic D., 1986. Incorporation of oxygen from water into toluene and benzene during anaerobic fermentative transformation. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 52, No. 1, pp. 200-202.
- Zymaxforensics, 2003. Estimating fuel release date. <http://www.zymaxusa.com/zymaxenviro/zymaxforensics/forensicsprimer/indexdating.htm> (alt.: <http://www.emt.orst.edu/grad/course490590/Hydrocarbon%20time%20of%20release.pdf>)



Statens geotekniska institut
Swedish Geotechnical Institute

SE-581 93 Linköping, Sweden

Tel: 013-20 18 00, Int + 46 13 201800

Fax: 013-20 19 14, Int + 46 13 201914

E-mail: sgi@swedgeo.se Internet: www.swedgeo.se