

Naturlig självrening av klorerade alifater – vägledning

Lennart Larsson



STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT
SWEDISH GEOTECHNICAL INSTITUTE

Varia 601

**Naturlig självrening av
klorerade alifater
– vägledning**

Lennart Larsson

LINKÖPING 2009

Varia	Statens geotekniska institut (SGI) 581 93 Linköping
Beställning	SGI – Informationstjänsten 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--09/601--SE
Dnr SGI	1-0605-0288
Proj.nr SGI	12843

FÖRORD

Det har veterligen ännu inte i Sverige genomförts, eller offentligt dokumenterats, någon undersökning av potential för naturlig självrening (NS-undersökning) med efterföljande kontrollerad naturlig självrening (KNS) gällande klorerade lösningsmedel. En av orsakerna kan vara att det hittills inte funnits någon svensk beskrivning eller dokumenterad erfarenhet av hur detta kan tillämpas i Sverige.

Behov bedöms finnas i Sverige att implementera naturlig självrening på grundvattenområden förorenade med klorerade lösningsmedel. Branschen, inkl. miljöansvariga hos kommuner och länsstyrelser, har hos SGI efterfrågat vägledning, delvis jämförbar med den vägledning som tidigare tagits fram för naturlig självrening av petroleumprodukter (Larsson och Lind, 2004: SGI Varia 541-1).

En målsättning i detta projekt har varit att referera till dokument som utgivits av internationella institutioner, verk och organisationer och som samtidigt är gratis nedladdningsbara från Internet. Detta gäller även de i vägledningen beskrivna datorprogrammen för beräkning och modellering av naturlig självrening av klorerade alifater.

På senare tid har s.k. förstärkt naturlig självrening (FNS) aktualiserats både nationellt och internationellt för klorerade alifater och denna vägledning har som målsättning att till del även kunna ingå i underlag för val av sådan typ av efterbehandlingsstrategi.

En ytterligare målsättning har varit att ta fram en relativt omfattande referenslista där de allra flesta referenserna ska kunna gå att kostnadsfritt laddas ned från Internet.

Vägledningen har finansierats av SGI:s interna FoU-anslag. Den som önskar använda denna vägledning, t.ex. i någon form av sanering, gör det på eget ansvar.

Vägledningen är indelad i ett huvuddokument och sju bilagor plus referensbilaga. Vägledningen och bilagorna har skrivits av Lennart Larsson, SGI, undantaget bilagan om känslighetsanalys och statistisk säkerhet som Fredric Engelke, SGI, tillsammans med Lennart Larsson, har författat. Huvuddokumentet har granskats av professor Bo Lind, SGI. Därtill har texten i bilagan om nedbrytning granskats av professor Bo Svensson, Linköpings Universitet. Larsson vill ge ett speciellt tack till professor Svensson för erhållna råd samt för en mycket konstruktiv granskning.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	INLEDNING	6
2	SYFTE	8
3	VÄGLEDNINGENS INDELNING.....	9
4	VAD ÄR NATURLIG SJÄLVRENING AV KLORERADE ALIFATER	10
4.1	NS-UNDERSÖKNING, KNS OCH FNS	12
4.2	NÄR SKA NS INTE ANVÄNDAS SOM ENSAM METOD	14
5	NS-UNDERSÖKNING OCH KNS AV KLORALIFATER I GRUNDEVATTEN	16
5.1	STEG 1: SCREENING OCH INLEDANDE KONCEPTUELL MODELL.....	17
5.1.1	Provpunktplacering och provtagning.....	17
5.1.2	Hydrogeologi.....	18
5.1.3	Rumslig utbredning av förorening	18
5.1.4	Nedbrytningshastighet och total reduktionshastighet.....	18
5.1.5	Enkel modellering och beslut	20
5.1.6	Förslag till arbetsplan för screening av NS av klorerade alifater.....	21
5.1.7	Sammanfattning inledande NS-screening.....	25
5.2	STEG 2: FÖRDJUPAD NS-UNDERSÖKNING.....	27
5.2.1	Fördjupad karaktärisering	27
5.2.2	Fördjupad modellering	29
5.2.2.1	Kort om analytiska modeller	32
5.2.2.2	Kort om numeriska modeller	32
5.2.3	Beslut	33
5.2.4	Förslag till arbetsplan för fördjupad undersökning av NS av kloralifater ...	33
5.2.5	Sammanfattning fördjupad NS-undersökning	39
5.3	STEG 3 OCH STEG 4: GENOMFÖRANDE AV KNS OCH AVSLUT	41
5.3.1	Förslag till arbetsplan för KNS av klorerade alifater samt avslut.....	42
5.3.2	Sammanfattning KNS och avslut	43
6	FÖRKORTNINGAR OCH FÖRKLARINGAR.....	44

BILAGOR

- Bakgrund och status
- Grunder i NS-undersökning och KNS
- Egenskaper, provtagning, analys
- Multinivåprovtagare
- Nedbrytning
- Verktyg för potential och prognos
- Känslighetsanalys/statistisk säkerhet
- Referenser

1 INLEDNING

Klorerade lösningsmedel, eller klorerade alifater som de också kan kallas (deras kemiska familj/strukturtyp), utgör en betydande del av dagens föroreningsproblematik i grundvatten. De förknippas med utsläpp från främst kemtvättar men även från verkstadsindustrier som nyttjat dem för avfettning. Det finns idag ca femhundra aktiva kemtvättar och något tiotusental verkstadsindustrier i Sverige där klorerade alifater förekommer. Tidigare har det uppskattningsvis funnits något tusental kemtvättar i Sverige. Hur många verkstäder som under åren har använt klorerade alifater är svårt att uppskatta men bör inte ha varit mindre än vad som finns idag.

Utsläpp av klorerade alifater har normalt åtgärdats med aktiva metoder som inneburit höga saneringskostnader, inte sällan även lång saneringstid. Förutsatt att inga human- och miljömässigt oacceptabla risker föreligger och kommer att föreligga så har man internationellt på senare tid alltmer nyttjat vanligtvis billigare naturlig självrening som åtgärdsmetod, där så varit lämpligt.

Förorenade områden har varierande inneboende naturlig förmåga att på kortare eller längre tid reducera både halter och mängder av förorening som finns i området. Denna självrening baseras på plats specifika processer i jord och grundvatten. Detta sker utan mänskligt ingripande och reducerar massa, toxicitet, mobilitet, volym eller koncentration av förorening i dessa media. Processerna inkluderar främst biologisk nedbrytning, advektion, dispersion, sorption, förångning och/eller kemisk nedbrytning av förorening. För vissa föroreningar kan även kemisk/biologisk stabilisering vara betydande men anses i de flesta fall inte vara någon signifikant process för naturlig självrening av klorerade alifater. Den viktigaste delprocessen inom naturlig självrening av klorerade alifater är nedbrytning. Om denna delprocess inte utgör en signifikant andel av den totala självreningens processen i en akvifer så anses inte naturlig självrening vara lämpat för området.

Denna vägledning är indelad i ett huvuddokument (detta dokument) och i sju bilagor samt en referensbilaga. Huvuddokumentet är i princip en punktvis sammanfattning av hur NS-undersökning och KNS kan genomföras. Huvuddokumentet bygger till stor del på bilagorna och det rekommenderas att bilagorna studeras innan huvuddokumentet nyttjas. I slutet av detta huvuddokument ges förklaring till ett urval av ord och förkortningar som används i denna vägledning.

Ett flertal internationella vägledningar har legat till grund för denna vägledning. De är Alaska DEC (2000), ITVA (2004), MPCA (2006), NAVFAC (1999b), NCDWM (2000), RTDF (1997), SNH (1999), US EPA (1998), WDNR (2003), Wiedemeier m.fl. (1996), Wiedemeier m.fl. (1997), Wiedemeier och Chapelle (1998), WSRC (2004c), WSRC (2004d), WSRC (2006b) samt WSRC (2006c).

2 SYFTE

Syftet med denna vägledning är att ge kunskapsstöd vid undersökning av ett områdes naturliga självreningspotential av klorerade alifater i grundvattnet samt beskriva en arbetsgång vid genomförande av efterbehandling med hjälp av s.k. kontrollerad naturlig självrening.

Vägledningen ger även information som kan vara behjälplig vid aktiv sanering av klorerade alifater.

Vägledningen riktar sig till ansvariga myndigheter, markägare, konsulter och entreprenörer.

Vägledningen är baserad dels på dagens tillgängliga internationellt publicerade kunskaper inom området, dels på kunskap som författaren muntligen erhållit från experter inom området och dels på de fälttester som utförts inom SGI:s FoU-ramar.

Vägledningen fokuserar på undersökning av naturlig självrening av klorerade alifater (NS-undersökning) samt efterföljande kontrollerad naturlig självrening (KNS). Fastän naturlig självrening baseras på icke-aktiva saneringsåtgärder så är naturlig självrening långt ifrån passiv. I NS-undersökning utförs löpande omfattande kontroller av föreningens nuvarande och framtida öde. KNS utförs endast då man entydigt har visat att naturens egen självrenande potential har möjligheter att nå uppsatta saneringsmål inom acceptabel tidsram.

I vissa fall kan KNS av klorerade alifater behöva förstärkas genom att temporärt påskynda den naturliga självreningsprocessen. Naturlig självrening av klorerade alifater har de senaste åren börjat inkludera sådana aktiva åtgärder, s.k. förstärkt naturlig självrening (FNS). Genomförandet av sådan förstärkning berörs översiktligt i denna vägledning men underlaget för beslut om FNS är i princip detsamma som för KNS.

FNS tas alltså upp översiktligt i denna vägledning men kan eventuellt komma att presenteras i en separat vägledning framöver från SGI. Genomförandet av FNS av klorerade alifater bygger till stor del på grunder som är desamma som för NS och KNS. Föreliggande vägledning kan härav förhoppningsvis ge information som är till nytta även för förståelsen av grunderna i FNS.

NS-undersökning och applicering av KNS (och FNS) är under ständig utveckling. Vägledningen är därför inte avsedd att framöver användas som enda referens för att förstå, genomföra och utvärdera naturlig självrening som efterbehandlingsalternativ. Den bör framgent användas tillsammans med eventuella nya publicerade dokument inom detta teknisk-vetenskapliga område, lärdomar från kurser inom området, etc. Detta gäller inte minst kommande tänkbara utveckling i användandet av FNS av klorerade alifater.

Enligt Naturvårdsverkets hemsida ska en rapport komma ut under våren 2009, inom Naturvårdsverkets kunskapsprogram Hållbar Sanering, som beskriver naturlig självrening (Törneman m.fl., 2009). Innehållet i den rapporten är inte känt vid pressläggning av föreliggande vägledning. Vad gäller naturlig självrening av klorerade alifater bör föreliggande vägledning kunna ge betydande information.

3 VÄGLEDNINGENS INDELNING

Vägledningen är indelad i ett sammanfattande huvuddokument (detta dokument) och i åtta bilagor. Angivna referenser är sammanställda i en av dessa bilagor.

Detta huvuddokument ger en sammanfattning av tillvägagångssätt vid genomförande av NS-undersökning och KNS. Den tar stort stöd i vägledningens bilagor. I slutet ges en lista med förklaring av förkortningar använda i huvuddokumentet samt i bilagorna.

Bilaga ”Bakgrund och status” ger en kort historisk bakgrund kring naturlig självrening, dagens internationella status, erfarenheter och vägledningar samt internationellt föreslagna förnyad inriktning, främst förstärkt naturlig självrening (FNS) av klorerade alifater.

Bilaga ”Grunder i NS-undersökning och KNS” ger inledningsvis en översiktlig beskrivning av genomförande av undersökning av naturlig självrening (NS), förhållanden som är lämpade för sådan undersökning samt konceptuell modell och framtagande av bevis på NS av klorerade alifater. Denna bilaga ger även information om när det är lämpligt att initiera en efterföljande kontrollerad naturlig självrening (KNS) och hur sådan bör genomföras, reservplan för alternativa åtgärder, samt slutförande av KNS.

Bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys” beskriver bl.a. klorerade alifaters spridningsegenskaper, lämplig placering av- och lämpligt antal provpunkter samt provtagningsfrekvens för NS-undersökning och KNS. Därtill ges information om föreningar, inkl. intermediärer, och analysparametrar som är lämpliga att analysera.

Bilaga ”Multinivåprovtagare” ger information om aktiva och passiva multinivåprovtagare i grundvatten. Bilagan är framtagen eftersom klorerade alifater i grundvatten kräver provtagning på flera nivåer.

Bilaga ”Nedbrytning” ger grunder i de olika sätt som klorerade alifater kan brytas ned främst mikrobiellt (biotiskt), men även kemiskt (abiotiskt). Bilagan ger även information om halveringstider och olika plymtyper visavi olika nedbrytningssätt.

Bilaga ”Verktyg för potential och prognos” tar upp hur man enkelt kan uppskatta reduktionskonstanter och halveringstider utifrån fältdata, några enkla tumregler för att uppskatta nedträngningsdjup, potential för fri produkt, lämpligt antal provpunkter och provtagningsfrekvens. Bilagan ger även exempel på beräkning av massbalanser samt information om gratis tillgängliga, analytiskt och numeriskt baserade, datorprogram att användas för modellering och prognostisering av klorerade alifater i grundvattnet.

Bilaga ”Känslighetsanalys, statistisk säkerhet” ger information om olika faktorerers påverkan på spridning av löst förorening i akvifären, hur man kan bedöma säkerheten i en regressionsanalys, trender i datavärden och sannolikhet i trenderna. Bilagan kan hjälpa till att bedöma säkerheten i en prognos av föroreningens status i akvifären baserad på haltvärden i grundvattnet.

Bilaga ”Referenser” består av en omfattande lista på alla de referenser som anges i detta dokument samt i dess bilagor. Målsättningen har varit att referenserna enkelt ska kunna laddas ned gratis från Internet i form av pdf-filer och som kostnadsfria datorprogram.

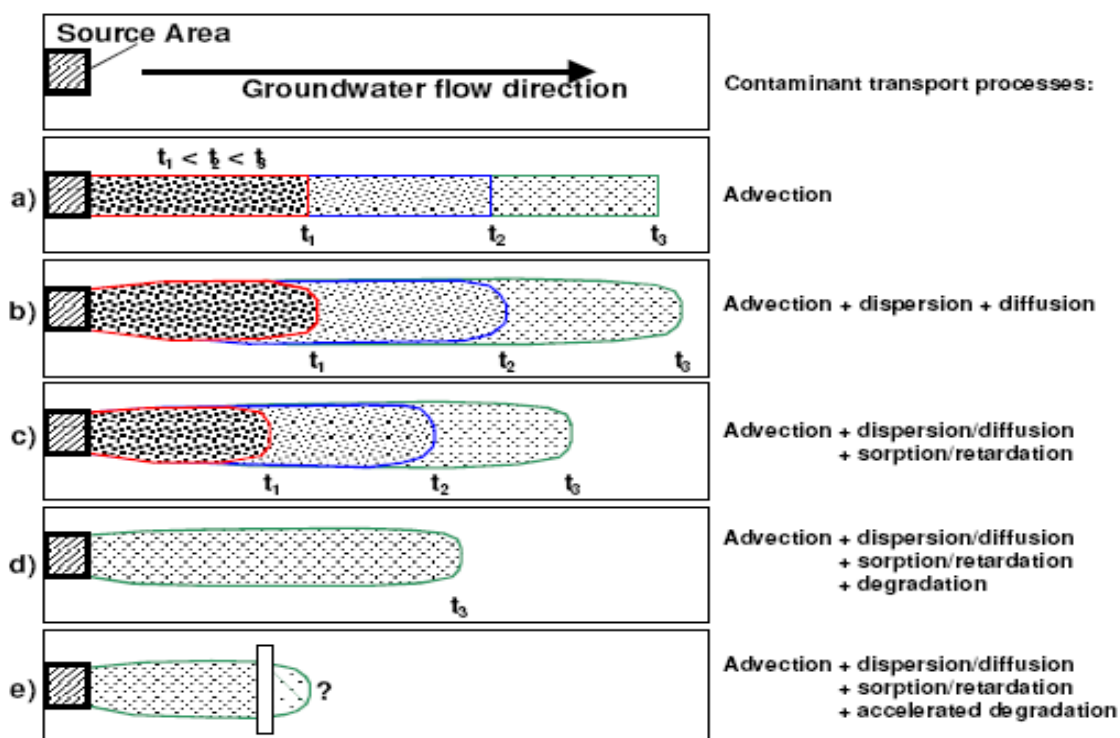
4 VAD ÄR NATURLIG SJÄLVRENING AV KLORERADE ALIFATER

Naturlig självrening, NS, har av US EPA definierats som, fritt översatt: ”Naturligt förekommande processer i marken som reducerar massa, toxicitet, mobilitet, volym eller halt av förorening utan mänskligt ingripande” (US EPA, 1999). Nedan ges en kort inledning till de processer som naturlig självrening bygger på.

Naturlig självrening innefattar följande huvudprocesser:

- Biologisk nedbrytning (omvandling, mineralisering, humifiering¹)
- Abiotisk, fysikalisk-kemisk, nedbrytning
- Utfällning
- Sorption (adsorption, absorption, desorption, komplexbindning)
- Utspädning (advektion, dispersion, diffusion)
- Förångning, sublimering

Figur 1 ger principen för hur dessa processer kan påverka en förorenad grundvattenplym över tid. Figur 1a) och figur 1b) visar hur utbredning av förorening och dess halter i en akvifär förändras med tiden, orsakat i det första fallet av endast advektion och i det andra fallet av advektion, dispersion och diffusion. Dessa processer är icke-destruktiva (inga processer som bryter ned förorening), d.v.s. den totala mängden av förorening minskas inte med tiden.



Figur 1. En förorenad grundvattenplyms utveckling över tid t_1 – tid t_3 ; bild d) och bild e) visar enbart t_3 (ITVA, 2004). ”Degradation” = nedbrytning. ”Source area” = utsläppsområde/hotspot/källa/källterm. Halt av förorening i blå del (vid tid t_2) lägre än i röd del (vid tid t_1) och ännu lägre i grön del (vid tid t_3).

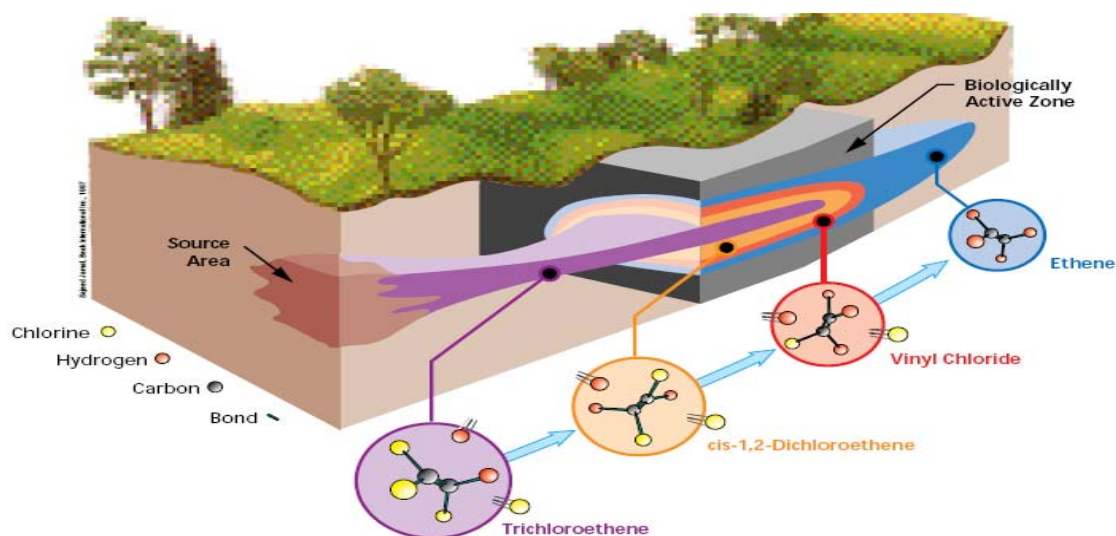
¹ Med humifiering menas att vid nedbrytning kan en del kol från förorening fixeras/bindas in i jorden.

I figur 1c) tillkommer ytterligare en icke-destruktiv process, sorption. Resultatet av denna kombination blir att transporthastigheten hos föroeningen minskar, men fortfarande är den totala mängden över tid densamma. I figur 1d) tillkommer destruktiv process, nedbrytning, och dess effekt kan jämföras med den grönmarkerade delen (t_3) i figur 1c). Det framgår då att nedbrytning gör att plymens utbredningshastighet minskar samt att den totala massan minskar. Figur 1e) visar vad som händer om nedbrytningen i plymen förstärks. I det här fallet med en reaktiv barriär, men barriärdelen kan principiellt även gälla för insatt förstärkt naturlig självrening (FNS). Till höger om barriären har plymen ytterligare minskat sin utbredning samt sin massa.

Figur 1d) kan ses så att fastän det föreligger en permanent källa som släpper ut förorening så kan plymen ändå minska sin utbredning. Om plymens utbredning är konstant över tid så tar de naturliga självreningssprocesserna hand om samma föroreningsmängd per tidsenhet som släpps ut från källan. Om plymen drar sig tillbaka tar NS-processerna hand om mer förorening än vad som kommer ut från källan. Om plymen expanderar kommer mer förorening ut från källan än vad NS-processerna kan ta hand om.

Vid ett nytt utsläpp ökar plymens utbredning tills den blir stabil/stagnant. De sammanlagda NS-processerna i den förorenade plymen är då så "starka" (den sammanlagda "NS-kraften" ökar med ökat utbredningsområde), att de kan uppväga den mängd förorening som per tidsenhet läcker ut från föroreningskällan. Om NS-processerna över tid inte förändras kommer plymen att vara stagnant tills utläckande mängd per tidsenhet från källan förändras. Om den utläckande mängden övergår till att minska med tiden har källan övergått från att vara s.k. oändlig till att vara s.k. ändlig källa/källterm.

Det ska noteras att figur 1 är en stark förenkling av NS av klorerade alifater. Även om hotspot bara innehåller en typ av klorerad alifat så det mest vanliga nedbrytningsförloppet reaktiv deklorering (se bilaga "Nedbrytning"). Den klorerade alifaten omvandlas då till en annan klorerad alifat enligt ett bestämt nedbrytningsmönster, exemplifierat i figur 2. Därtill utbreder sig inte plymen med så raka linjer som beskrivet i figur 1 och kan också ha flera vertikala och/eller horisontella sektioner beroende på grundvattnets flöde över tid samt akvifärens olika lager med varierande permeabilitet.



Figur 2. Reduktiv deklorering av ursprunglig TCE förorening (RTDF, 1997).

4.1 NS-undersökning, KNS och FNS

Ett akvifärs inneboende självreningsförmåga undersöks under flera år genom en s.k. **NS-undersökning**. Den kan delas in i en första inledande NS-screening samt en efterföljande fördjupad NS-undersökning. Den innefattar provtagning, beräkning och prognostisering av föroreningens historiska, aktuella, och framtida, situation och utbredning. Vidare innefattar den framtagning av en tillräckligt säker prognos som, för att NS ska ha potential att tillåtas fortgå, ska visa att områdets förorening i akvifären inte utgör, och inte kommer att utgöra, något human- och/eller miljömässigt oacceptabelt hot. Hälso- och miljösyn ska även tas till grundvattnets skyddsvärde. Därtill bestäms möjliga saneringsmässiga del- och slutmål (inkl. åtgärds mål) baserat på prognosen.

Om NS-undersökningen visar att områdets inneboende NS-förmåga är, och kommer att vara, tillfredställande så föreligger potential att applicera s.k. **kontrollerad naturlig självrening (KNS)** på området. KNS kallas ibland alternativt för övervakad naturlig självrening. Också KNS baseras på förståelse, kvantifiering och dokumentering av de naturligt pågående platsspecifika processerna. KNS är i princip en fortsättning av NS-undersökningen där provtagningsfrekvens, provpunkter samt analysomfattning kan skilja sig åt i förhållande till den föregående undersökningen. KNS är alltså ett övervakningsprogram som sätts in för att kontrollera att de prognoser som tagits fram i NS-undersökningen realiserar. Detta inkluderar kontroll av att uppställda saneringsmässiga del- och slutmål, avseende halter i olika delar av akvifären, realiserar inom bestämd tidsram.

Fokus under KNS ligger alltså på att genom fortsatt provtagning undersöka, och med tillfredsställande säkerhet fastställa, att området når de saneringsmål (del- och slutmål) som satts upp på basis av NS-undersökningen. Alternativt kan behov föreligga (främst under det inledande skedet av KNS) att fastställa något justerade, men fortfarande acceptabla, del- och slutmål utifrån finjustering av prognos, baserat på de ytterligare data som erhålls under KNS gång.

NS-undersökningen kan även ligga till grund för att avgöra om det är lämpligt att under KNS applicera s.k. **förstärkt naturlig självrening (FNS)** under kortare eller längre tid. FNS innebär att man påverkar akvifären så att NS-processerna går fortare, t.ex. genom att föra ned miljövänliga nedbrytningsstimulerande ämne/ämnen i akvifären. FNS benämns internationellt antingen ”Enhanced natural attenuation” eller ”Enhanced passive remediation” eller enbart ”Enhanced attenuation” (den sistnämnda benämningen börjar få övertaget och förkortas på engelska ”EA”). FNS beskrivs översiktligt i bilagan ”Bakgrund och status”.

Istället för att sätta in aktiva åtgärder, som gäller för aktiva ingenjörstekniska metoder, baseras KNS och FNS på undersökning, dokumentering och förståelse av de naturligt förekommande processer som reducerar risken till acceptabla nivåer. KNS och FNS är alltså acceptabla saneringsmetoder när naturligt förekommande fysikaliska, kemiska och biologiska processer agerar sammantaget för att reducera massa, toxicitet och/eller mobilitet av förorening in situ på ett sådant sätt och till en sådan grad och hastighet att de humana och miljömässiga riskerna från föroreningen reduceras med acceptabla hastigheter till acceptabla nivåer.

KNS (och FNS) kan kallas ”kunskapsbaserad sanering”. Med detta menas att utifrån en relevant ingenjörsmässig analys av situationen mäta, förstå, bedöma, prognostisera och

dokumentera NS-processerna. Detta görs till stora delar i NS-undersökningen. KNS (och FNS) realiserar inte förrän NS-undersökningen visat att så är lämpligt. Sådan undersökning baseras på en strategi med återkommande provtagningar, utvärdering av analyser, genomförande av prognoser, samt förståelse av alla platsspecifika självreningsprocesser. Strategin kan internationellt variera något beroende på land och stat men genomgående söks bevis på att den platsspecifika självreningen fortgår på ett, ur risksynpunkt, acceptabelt sätt, samt kommer att nå uppställda saneringsmål (inkl. åtgärds mål) inom acceptabel tidsram med acceptabla kostnader.

Fri fas bör som grundprincip tas bort innan NS-undersökningen.

Om det föreligger akut hot mot människa och miljö initieras inte någon NS-undersökning förrän hotet är undanröjt (förutsatt att betydande halt/mängd förorening därefter finns kvar). Framkommer under själva NS-undersökningen att människa eller miljö kommer att hotas (t.ex. recipient kommer att bli förorenad) vidtas åtgärder för att stoppa detta hot. Det kan innebära att NS-undersökningen tillfälligt eller slutgiltigt avbryts.

I de fall mängden icke-sanerbar fri produkt är liten och dess utläckage till grundvattnet är tid- och mängdmässigt begränsad med resultat att plymen är stagnant och kommer att minska/dra sig tillbaks samt inte utgör, och inte kommer att utgöra, någon oacceptabel risk, bör NS-undersökningen visa att områdets grundvatten kan få sina föroreningshalter och mängder reducerade till uppsatta platsspecifika slutmål inom acceptabel tid.

I de fall plymen drar sig tillbaks, men kraven på minskning av halter och mängder i grundvattnet ändå inte kan nås inom uppsatt tid, d.v.s. att de platsspecifika målen inte kommer att nås, kan aktiva saneringsåtgärder behövas innan området kan genomgå NS-undersökning och KNS. En metod som då bör beaktas är FNS för att påskynda reduktion av halter och mängder.

Under KNS utförs återkommande provtagningar som syftar till att visa att given prognos och accepterat utfall från denna, framtagen under NS-undersökningen, håller (inom rimliga halt- och tidsmässiga gränser). KNS innefattar provtagningar som är mer begränsade jämfört med NS-undersökningen, både avseende innehåll, provpunkter och periodicitet (se t.ex. bilagan "Egenskaper, provtagning, analys"). KNS utförs vanligtvis under avsevärt fler år än NS-undersökningen. Undersökningen av NS av klorerade alifater tar vanligtvis ca 2-6 år medan KNS kan ta ca 5 år - maximalt acceptabelt antal år.

Acceptans att genomföra KNS förutsätter vanligtvis att föroreningsplymen drar sig tillbaka. I vissa fall kan KNS appliceras även om plymen är, och kommer att fortsatt vara, stagnant i sin utbredning och haltinnehåll, förutsatt att inga hot mot människa och miljö uppkommer. KNS blir då egentligen enbart en långtidskontroll av situationen i grundvattnet och faller då i princip utanför begreppet efterbehandling. Applicering av KNS på stagnanta plymer bör vara tidsbegränsad tills man funnit ny platsspecifikt lämpad metod som kan reducera halter och mängder i sådan grad att plymen drar sig tillbaks. Om stagnant plym orsakas av kontinuerligt utläckage av förorening till grundvattnet bör, som grundprincip, källan tas bort.

Inför inledande val av åtgärdsmetoder för efterbehandling av klorerade alifater i grundvatten bör naturlig självrening ingå bland de potentiella efterbehandlingsalternativen.

Om NS bedöms ha platsspecifik potential bör aktuellt områdes NS-kapacitet alltid jämföras med övriga alternativa efterbehandlingsmetoder. Den metod eller kombination av metoder som ger störst kostnadseffektivitet inom acceptabel tid för att nå uppsatta efterbehandlingsmål/åtgärds mål väljs lämpligen. Genomförande av KNS i kloralifat förorenade akvifärer, inte minst i kombination med andra metoder som t.ex. FNS, inklusive förutsatt att fri produkt/hot spot dessförinnan avlägsnats, har internationellt visat sig vara fördelaktigt (se bilaga "Bakgrund och status").

Sammanfattningsvis, NS och KNS bör rutinmässigt ingå bland tänkbara efterbehandlingsmetoder för klorerade alifater (klorerade lösningsmedel). För att undersöka platsspecifik potential för KNS utförs en NS-undersökning. Faller den väl ut kan KNS ingå i det urval av saneringsmetoder som har platsspecifik potential att implementeras. KNS är främst en kunskapsbaserad saneringsmetod som, om den genomförs, i princip är en fortsättning på NS-undersökningen. För klorerade alifater i grundvatten har det på senare tid blivit alltmer vanligt att koppla KNS med FNS. Denna koppling har hittills främst utförts i plymen men även i begränsad utsträckning i hotspot. Vid behov och möjlighet utförs dock först som princip aktiv sanering av hotspot.

4.2 När ska NS inte användas som ensam metod

Lämplighet att applicera KNS undersöks och utvärderas i den föregående NS-undersökningen. I vissa fall är det inte ens lämpligt att göra sådan undersökning. Det finns många områden förorenade med klorerade alifater där man snabbt kan konstatera att naturlig självrening är direkt olämplig eller omöjlig att applicera som ensam metod eller i kombination med andra metoder. Det kan t.ex. gälla områden som utgör akut hot mot dricksvattentäkter, inom eller i direkt anslutning till skyddsvärda och potentiella grundvattenresurser, områden som har odefinierade föroreningskällor, eller har dåligt eller svår-/definierade föroreningsplymer som inte kan kartläggas på ett adekvat sätt eller där grundvattenriktningen avsevärt varierar (till den grad att någon prognos inte kan göras).

Några ytterligare förhållanden eller faktorer som gör NS olämplig ges i WDNR, (2003b), t.ex.:

1/ om det finns fri fas av produkt som kan tas bort. Denna ska tas bort så långt möjligt innan NS-undersökning startar. Enbart en liten reduktion av fri produkt i hotspot ger ändå en stor minskning av tiden tills NS har genererat önskad reduktion i halter i grundvattnet. Borttagande av fri produkt kan ge mycket stora positiva effekter på en efterföljande naturlig självrening i akvifären (kortare tider tills haltmål nås).

2/ om den förorenade grundvattenplymen trendmässigt expanderar. Sådan plym indikerar att den mängd förorening som kommer från hotspot är större än den mängd som de naturliga självreningprocesserna kan ta hand om. Förutsatt att riskbedömning så visar kan en eller flera åtgärder behöva sättas in för att stoppa expansionen.

3/ om hotspot och/eller den förorenade plymen idag utgör ett hot mot människa och/eller miljö. Exempelvis kan föroreningar i plymen övergå i gasfas upp i omättad zon och in i bebyggelse. Om risken i ett sådant fall är låg kan NS-undersökning fortlöpa men med parallell aktiv ventilation. Grundvattnet kan vara en vattentäkt för människor

och/eller djur och halterna kan överskrida gällande riktvärden. Grundvattnet kan vara i kontakt med ytvatten och generera oacceptabla halter i ytvattnet.

4/ om de klorerade kolvätena finns till betydande del i grundvatten i berg. Det finns idag inte tillräckligt med internationellt underlag som visar att naturlig självrening av klorerade alifater som ensam metod fungerar tillfredställande i berg. Förutsatt att andra metoder kan reducera problemet ska dessa föredras eller utföras parallellt tills åtgärden genererat acceptabelt resultat. Om förorening fortsatt finns i akvifären kan NS därefter realiserats som ensam metod.

NS innefattar processer varav flera anses vara ineffektiva i sprickigt berg. Exempelvis, mikroorganismer som är involverade i nedbrytning i en akvifär sitter vanligtvis i akvifärens jordmatrix. Sprickigt berg har mindre andel ytor för mikrobiell fastsättning per volym förorenat vatten (och mängd förorening) som transporteras förbi. Spricksystemet i sig ger alltså mindre kontakt mellan de lösta föroreningarna och de mikroorganismer som krävs för signifikant nedbrytning.

Spricksystemen i berg är ofta geologiskt och hydrogeologiskt komplicerade. Detta gör det svårt att få till stånd relevant provtagning och modellering av de naturliga självreningprocesserna. Det kan dock visa sig platsspecifikt lämpligt att applicera NS på akvifären ovan berg parallellt med, eller efter, att någon aktiv metod satts in som fokuserar på sanering av sprickorna i berget.

5/ om fri fas av förorening eller betydande mängd löst förorening kommit in i en rörgrav eller in i dess rörsystem. Transport av förorening i avloppsrör, eller i själva rörgraven, kan få förorening att transporteras avsevärt snabbare, och mycket längre bort, än i kringliggande akvifär. Om möjligt spolas dessa rörsystem och rörgraven saneras, innan NS-undersökning igångsätts.

I bilagan ”Grunder i NS-undersökning och KNS” ges några ytterligare faktorer som gör NS-undersökning inte är lämplig att utföras.

5 NS-UNDERSÖKNING OCH KNS AV KLORALIFATER I GRUNDVATTEN

Inför genomförande av NS-undersökning och KNS rekommenderas genomgång av bilagan ”Grunder i NS-undersökning och KNS”. I detta kapitel ges utökad och strategisk steg-/punktvis beskrivet genomförande av NS-undersökning, KNS och avslut.

NS-undersökning består av aktiviteter som har som målsättning att klarlägga;

- grad och omfattning av förorening, inklusive närvaro av residuala och mobila klorerade alifater,
- geologisk och hydrogeologisk undersökning med hänsyn till föroreningstransport,
- nedbrytningsmönster av förorening samt förändringar i geokemiska faktorer (t.ex. löst syre, nitrat, tvåvärt järn, sulfat, metan, etc.),
- faktorer som driver nedbrytningen av de klorerade kolvätena samt bestämning av hur dessa faktorer kommer att fortsätta att verka tills de föroreningsbaserade slutmålen (plats specifika riktvärden, andra åtgärds mål etc.) är nådda,
- hastigheter av massminskning (av de klorerade alifaterna) samt prognos av när plats specifika slutmål kan komma att nås.

Resultatet av undersökningen ska kunna ligga till grund för beslut om genomförandet av längre tids undersökning (provtagning/analys), d.v.s. genomförandet av KNS.

Under KNS verifieras att uppsatta mål, framtagna under NS-undersökningen (med ev. justering under KNS-processens gång), nås.

Alternativ åtgärdsplan ska finnas ifall alternativa undersöknings- och/eller saneringsåtgärder behöver sättas in under NS-undersökningen eller under KNS/FNS-tiden.

Alla steg och punkter nedan är inte alltid nödvändiga att genomföra vid NS av klorerade alifater. Vilka steg och punkter som behöver utföras avgörs från fall till fall. Det viktiga är att ta fram information så att man tillräckligt säkert kan avgöra om KNS är plats specifikt lämpligt att genomföras eller inte, samt vid behov om förhållandena är lämpade för FNS. Genomförande av NS av klorerade alifater består av följande huvudsteg:

1 / Screening, inledande NS-undersökning

2/ Fördjupad karakterisering/undersökning samt fördjupad analys under den fortsatta NS-undersökningen

3/ Implementering av KNS

4/ Avslut

Steg 1 - Steg 2 ingår i den s.k. NS-undersökningen. Implementering, Steg 3, ingår i den efterföljande KNS-fasen. Förutsatt att uppställda del- och slutmål nåtts inom acceptabel tidsram (för en acceptabel kostnad) kan KNS därefter avslutas, Steg 4. Dessa steg beskrivs i separata avsnitt nedan och sammanfattas i tabellform i slutet av motsvarande avsnitt (tabell 1 sammanfattar den inledande NS-screeningen, tabell 3 vad som vanligtvis behöver ingå i den fortsatta NS-undersökningen, tabell 4 i efterföljande KNS samt dess avslut).

5.1 Steg 1: Screening och inledande konceptuell modell

Detta inledande steg utförs för att översiktligt bedöma platsspecifik potential för naturlig självrening av klorerade alifater i grundvattnet. I detta ingår provpunktplacering och provtagning, kartläggning av akvifärens hydrogeologi/grundvattnets flödeskaraktistik, utbredning av föroreningsplymen, enkla uppskattningar av nedbrytningshastighet, hastighet av föroreningstransport v.s. total reduktionshastighet av förorening samt om uppskattad total reduktionshastighet har potential att motsvara vissa screeningkriterier. Utifrån de data som inhämtas tas konceptuell modell fram och förfinas allteftersom nya data erhålls. Information om konceptuell modell ges bilagan ”Grunder i NS-undersökning och KNS”.

5.1.1 Provpunktplacering och provtagning

Den inledande screeningen består i bästa fall av endast en provtagningsomgång. Med bästa fall menas att det förutsätts finnas historisk information om att akvifären är förorenad samt grov information om plymens ungefärliga utbredning och innehåll. Antal och placering av provpunkter ska som minimum innefatta dels det plymområde som har högst halt, nedan kallat hotspot, dels nedströms i plymen innehållande lägre halter, dels i grundvattnet uppströms hotspot samt vid sidan av plymen. De sistnämnda tas för bakgrundsinformation och båda kan placeras något vid sidan om övre delen av plymen om det är svårt att placera provpunkten direkt uppströms (fastighet blockerar etc.).

Placering av provpunkter/grundvattenrör ska avspegla rumsliga haltvariationer i hela plymen. Ju mindre plym desto mindre provpunkter behövs. Minimum bör vara 6-7 punkter (liten plym), inklusive en punkt uppströms hotspot. I plymen bör det finnas minst två transekter av provpunkter, dels för att avspegla plymutbredning och dess variation i sidled, dels för massbalansberäkning. Lämpliga provpunkter, helst alla, provtas på flera djupnivåer. Observera, ju mindre man från början vet om plymens utbredning desto mer information behöver samlas in. Förutom provtagning i jord och grundvatten, kan det i sådana fall vara fördelaktigt att i detta initiala skede även provta och analysera träd/träd kärnor i området samt utföra gas-/luftprovtagningar (både porgas och i luft, t.ex. i byggnader).

Information om lämpligt antal provpunkter, provpunktplacering, provtagningsintervall och nivåer samt analysparametrar ges i bilagorna ”Grunder i NS-undersökning och KNS”, ”Egenskaper, provtagning, analys”, ”Multinivåprovtagare” samt i bilagan ”Verktyg för potential och prognos”.

De ämnen och parametrar som bör analyseras ska avspegla geokemin kopplat till nedbrytning och potential för fortsatt sådan nedbrytning. Analysval av klorerade alifater görs utifrån känd ursprungsförorening samt de ämnen som härvid kan bildas. Ju större osäkerhet i ”känd ursprungsförorening”, desto bredare intervall av olika klorerade alifater, samt av föroreningar som kan agera energi-/vätekälla, vid reduktiv deklorering (t.ex. BTEX vid parallellt petroleumutsläpp). Vid behov kan bilagan ”Nedbrytning” studeras.

I denna inledande screening bör ingå att använda betygssystem angivna i bilaga ”Bakgrund och status” (där tabellerna 2 och 3) för att översiktligt bedöma om det är relevant att gå vidare i denna screeningfas. Observera, det är viktigt att förstå svagheterna i betygssystemet, se nämnda bilaga. I princip bör man gå vidare med denna screeningfas

förutsatt att betygsvärdena inte är lägre än värdet 5. Om lägre värden erhålls, rådgör innan beslut med de litteraturreferenser som ges i bilagan, kopplade till betygssystemet. Inget slutgiltigt beslut om att upphöra med fortsatt screening ska baseras enbart på utfallet från betygssystemet! Betygssystemet är främst till för att få en uppfattning om vilka ämnen och parametrar som är speciellt viktiga för att avslöja NS-potentialen i området. Observera att ett lågt betygsvärde kan vara en indikation på att alternativt FNS (förstärkt naturlig självrening, se bilaga ”Bakgrund och status”) kan vara lämpligt för området och om FNS övervägs behöver man ändå genomföra denna screeningfas.

5.1.2 Hydrogeologi

Val av lämpliga hydrogeologiska parametrar beror till del på den eller de beräkningsmodeller eller enklare transportekvationer som man avser att använda. Även om denna inledande screeningdel endast nyttjar enkla ekvationer för överslagsberäkning av NS-potential (se nedan) bör redan i detta skede, så långt rimligt, värden tas fram på de hydrogeologiska parametrar som kan komma att krävs som indata i mer komplicerade modeller under de eventuellt efterföljande fördjupade NS-undersökningarna.

Vad som behövs i detta läge är främst hydrogeologiska data från området för att beskriva eller uppskatta grundvattnets flödeskaraktistik. Data som grundvattnets hastighet, förorenings transport i grundvattnet, områdets hydrauliska konduktivitet och dess gradient/-er tas fram. Porositet och dispersivitet kan uppskattas utifrån litteraturvärden. Därutöver behövs bl.a. totalt organiskt kol (TOC) i akvifärens fasta material för att kunna beräkna förorenings retardation längs med grundvattenströmmen. Om reellt analysvärde ännu inte tagits fram i denna screeningfas kan det räcka med att uppskatta TOC-andelen utifrån typ av mark/jord. TOC analyseras mer ingående i den efterföljande fördjupade NS-undersökningen, Steg 2 (TOC ger då även info om potentiell fermentation). Övriga nödvändiga parametrar beror av vilka ekvationer/datorprogram som man avser att nyttja (se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”). Mer sofistikerad analys, kopplat till grundvattenflöde och föroreningstransport, kan utföras i efterföljande Steg 2.

5.1.3 Rumslig utbredning av förorening

I denna screeningfas (Steg 1) uppskattas, eller grovt bestäms, den spatiala (rumliga) utbredningen och halter av förorening i plymen, hotspot område/-n, potentiella och reella recipienter. Därtill bestäms om det finns någon punkt eller linje som föroreningen av någon anledning inte får passera eller inte föreligga i/vid med en halt som överstiger förbestämt värde (t.ex. kontrollpunkt, ”Point of compliance”). Därtill klarläggs andra möjliga exponeringar som kan utgöra risk för människa och miljö. Denna information, fastän den screeningsmässigt tas fram, kan redan i detta initiala skede, ge viktig kunskap om huruvida området är lämpligt att gå vidare med, d.v.s. lämpligt att genomföra fortsatt NS-undersökning på. Föroreningskällan/hotspot lokaliserar och avståndet till nersta delen av plymen längs flödesriktningen uppskattas, likaså till recipient och/eller annan viktig exponeringspunkt.

5.1.4 Nedbrytningshastighet och total reduktionshastighet

Under denna screeningfas uppskattas biologisk nedbrytningshastighet (eller halveringstid) m.a.p. främst ursprunglig förorening (t.ex. TCE) i grundvattnet. Som nämnts ovan

består denna screeningfas vanligtvis av endast ett provtillfälle. Någon relevant modellering av både ursprungsförening och dess intermediärer kan då inte göras. Det utförs istället i det eventuellt efterföljande Steg 2. Om dock historiska data finns/kan användas tillsammans med data från denna screeningfas kan en bättre bild fås av situationen. Beroende på dessa historiska data kan eventuellt beräkningarna inkludera nedbrytningsprodukter. Som minimum ska dock biologisk nedbrytningskonstant (och halveringstid) uppskattas för ursprunglig förening baserat på denna screeningfas enda provtillfälle.

Beräkningssätt 1

Här förutsätts att det inte finns, för ändamålet, historiska data, utan enbart relevanta data från denna screeningfas enda provtagningstillfälle. Minimum är här att grovt beräkna biologisk nedbrytningskonstant av ursprungsförening baserat på rumsliga haltdifferenser av denna förening. Om data så tillåter kan även total nedbrytningskonstant baserat på rumsliga haltdifferenser beräknas (se för båda fallen bilagan ”Verktyg ...”). Detta ingår då i den totala bedömning som görs efter denna inledande screeningfas för beslut om det är relevant att gå vidare med NS-undersökningen.

Beräknad biologisk nedbrytningskonstant (halveringstid) av ursprungsförening bör jämföras med litteraturdata. Information om halveringstider ges bl.a. i bilagan ”Nedbrytning”. Därtill görs bedömning av NS-potentialen utifrån ovan nämnda betygssystem. Observera att detta utförs främst i denna inledande screeningfas för att få en grov uppskattning av områdets självreningspotential. Beräkning av halveringstider utifrån rumslig bedömning, baserat på endast ett mättillfälle, innebär inneboende signifikanta osäkerheter.

Beräkningssätt 2

Förutsatt att relevanta historiska data finns utöver data från denna inledande screening kan reduktionskonstanter baserade på tidsberoende haltdifferenser (både total reduktionskonstant och biologisk nedbrytningskonstant) eventuellt beräknas för den ursprungliga föreningen samt om möjligt även för dess intermediärer. Detta genererar större säkerhet i underlaget för beslut om man ska gå vidare med NS-undersökningen eller inte. Dessa beräkningar kan i detta initiala skede utföras med något lämpligt enkelt analytiskt program (se bilaga ”Verktyg ...”). Därtill rekommenderas även här betygssystem enligt ovan nämnda betygssystem i bilagan ”Bakgrund och status”.

I ett initialt skede, då behov föreligger att få fram storleksordning på halveringstider och reduktionskonstanter kan resultat från ett eller fåtal provtagningstillfällen nyttjas. Dessa data tas fram för att ingå i det underlag som behövs för att initialt bedöma om den plats-specifika reduktionen är någorlunda signifikant för fortsatt NS-undersökning, d.v.s. om man ska gå vidare med NS-undersökningen eller inte.

Halveringstider för klorerade alifater baseras idag vanligtvis på 1:a ordningens förlopp (bilaga Verktyg ...). Sådant förlopp har i de allra flesta fall visat sig vara ett enkelt och tillräckligt bra angreppssätt för att få fram relevanta halveringstider för klorerade alifater. Dock innebär detta, inte minst vid beräkning av total reduktionskonstant, en generalisering av hur haltförändringarna påverkas av de kemiska, fysikaliska och biologiska förloppen i akvifären. Detta innebär osäkerheter och vanligtvis ju fler mättillfällen desto större säkerhet i underlaget för bedömning. Bedömning görs alltså inte enbart efter den

inledande screeningen utan även efter varje provtillfälle under den eventuellt fortsatta NS-undersökningen (Steg 2, beskrivs i separat avsnitt nedan).

En första grov uppfattning av storleksordning av mikrobiell halveringstid för nedbrytning av ursprungsförening kan fås utifrån det första provtillfället. Sådan beräkning baseras på s.k. rumslig utbredning av förening. Man nyttjar då haltvärden i olika punkter i plymens mittlinje vid ett och samma tillfälle. De metoder som står till buds utifrån rumslig utbredning baseras på regression v.s. avstånd och/eller jämförelse med konservativt spårämne (för de klorerade alifaterna används klorid), se bilaga ”Verktyg ...”.

Beräknad halveringstid bör jämföras med halveringstider i litteraturen för bedömning av relevans i framräknade data. De kan tillsammans även ge grov information om inom vilket intervall som de reella halveringstiderna ligger (ta hänsyn till att halveringstid baserat på rumslig utbredning vid ett tillfälle ger signifikant osäkerhet i värdet).

Som indikerats ovan, enkla beräkningssätt för att grovt uppskatta reduktionskonstanter och halveringstider, baserade på rumsligt uppmätta halter, ges i bilagan ”Verktyg ...”. Observera att dessa enkla beräkningar kräver att halterna minskar med avståndet från utsläppskällan. Detta brukar föreligga för den eller de klorerade alifater som ursprungligen släpptes ut men inte i lika stor utsträckning för de klorerade intermediärer som bildats genom reduktiv deklorering. Halterna av intermediärer kan i stället vara låga vid utsläppspunkten och högst längre nedströms i plymen varefter de åter minskar (se t.ex. figurer i bilaga ”Egenskaper ...”). Dessa enkla beräkningar kan då endast utföras på ursprung förening.

Det kan tilläggas att rumslig utbredning även kan ge indikation på eventuellt abiotisk nedbrytning. Om reduktiv deklorering föreligger så bör redox vara lågt. Men om man finner att den ”biologiska” halveringstiden för reduktiv deklorering av högklorerade alifater är signifikant, fastän redox i form av geokemiskt innehåll är relativt högt (minst nitratreducerande vilket bör innebära att det inte sker någon mikrobiell reduktiv deklorering), så kan denna halveringstid vara orsakad av abiotisk nedbrytning. Man bör då ta prover från akvifärens fasta material och visa att den innehåller magnetit eller pyrit samt utföra labstudier som visar abiotisk nedbrytning med platsspecifikt material (som då innan uppvärms för att göra provet sterilt, se t.ex. Ferrey m.fl., 2004; Wilson m.fl., 1996b). Se även information om detta i bilagan ”Nedbrytning”.

Därtill kan det, som indikerats ovan, vara bra att jämföra erhållna beräknade platsspecifika värden på biologiska halveringstider med vad som har erfarits internationellt. Information halveringstider ges även det i bilagan ”Nedbrytning”.

5.1.5 Enkel modellering och beslut

De enligt ovan beräknade halveringstiderna kan sättas in i någon enkel analytisk screeningmodell (bilaga ”Verktyg för potential och prognos”) för att grovt prognostisera plymens haltmässiga utveckling och utbredning. Utfallet från sådan prognos sätts i relation till de kriterier som satts upp för området. Dessa är vanligtvis främst relaterade till human- och miljörisker (t.ex. att plymen inte når recipient eller att plymens nedersta del inte når förbestämd punkt eller linje) samt till acceptabel total efterbehandlingstid tills reduktion av halter eller mängder i förbestämda punkter eller område uppnås.

De frågor som man i detta läge bör ställa är: Visar utfallet från denna enkla screening/modellering, eller kan utfallet på andra goda grunder tolkas så, att;

- plymen har, och kommer att ha, en utbredning som är kortare/mindre än om det inte förekom någon biologisk nedbrytning, baserat på det datum som föroreningsutsläppet skedde?
- det är möjligt att föroreningen självsaneras med en hastighet som innebär att förbestämda efterbehandlingskriterier för området grovt kan uppskattas bli uppfyllda?

Om svaren på båda dessa frågor är ”Ja” avslutas denna screening och undersökningen går istället in i den fördjupade fasen, Steg 2. Om något av svaren är Nej kan det även i detta fall behövas ett mer detaljerat underlag/fördjupad karakterisering för att klargöra bakomliggande orsaker samt för att överväga om det är möjligt att påskynda den naturliga självreningen med FNS.

Det kan alternativt visa sig att hotspot inte är tillräckligt karakteriserad. Det kanske finns mer fri produkt eller den föreligger som sorberad med hög halt i en omfattning som hittills inte är känt. Om så kan antas vara fallet, och om det är möjligt att aktivt ta bort hotspot, kan detta förbättra förutsättningarna för en efterföljande naturlig självrening. Fastän denna inledande screening kanske inte ger överväldigande bevis för att fortsätta NS kan det alltså ändå vara relevant att gå vidare med valda delar av nedan givna fördjupade karakterisering. Detta för att få fullödigt underlag för beslut om vilka åtgärder som området kräver för att nå uppställda saneringsmål (inkl. åtgärds mål).

5.1.6 Förslag till arbetsplan för screening av NS av klorerade alifater

I det följande ges punkt-/stegvisa förslag till uppgifter som behöver utföras under screeningfasen, delvis baserade på MPCA (2006). Punkter inom parantes är inte nödvändiga med kan i undantagsfall ändå behövas. Observera att ansvarig miljömyndighet ska informeras kontinuerligt/periodvis enligt överenskommelse och därtill omedelbart informeras om analysdata pekar på hot mot människa och/eller miljö.

Det förutsätts att en översiktlig undersökning av grundvattnet har gjorts som indikerar att grundvattnet är förorenad av någon/några klorerade alifater. För nedan givna placering av grundvattenrör förutsätts därtill att man har en någorlunda god uppfattning om grundvattenriktning och plymens ungefärliga utbredning. Ju mindre man vet om detta desto fler rör kan behöva sättas och provtas i denna inledande screening (Steg 1) och behöva kompletteras i en eventuellt efterföljande fördjupad NS-undersökning (Steg 2).

Därtill är det fördelaktigt om det föreligger fältprotokoll som visar jordlagerföljder, ungefärliga nivåer till berg/täta lerlager samt ger indikation på om det kan finnas mer än en akvifär. En del i denna undersökning kan också vara att komplettera med MIP-sondering (Membrane Interface Probe) för att få information om föroreningsdjup, plymens utbredning, elektriska konduktiviteter, m.m.

1:1/ Placering av grundvattenrör, minimum

- 1 bakgrundspunkt, uppströms föroreningskällan/utsläppskällan
- 1 bakgrundspunkt, vid sidan av plymen eller vid sidan om källområdet
- 1 punkt i området med föroreningskällan, minst två provtagningsnivåer

- 2 punkter i plymen av löst förorening, företrädesvis i plymens mittlinje, varje rör ska ha minst två provtagningsnivåer
- 1 punkt nedanför nedre delen av plymen, minst två provtagningsnivåer

Vad som ska undersökas, provtas, analyseras samt beräknas ges nedan. Först lite information om behov av ytterligare provpunkter.

1:2/ Placering av grundvattenrör utöver minimum

Antal provpunkter ovan gäller liten plym. Ju större, eller mer komplicerad, plym desto fler provpunkter behövs. I denna screeningfas sätts dock inte ut och provtas fler punkter än vad som krävs för att kunna göra en grov bedömning av områdets NS-potential med enkla beräkningssätt. Om historiska data finns och kan användas kan underlaget till denna bedömning eventuellt kompletteras med någon enkel analytisk modellering. Komplettering av provpunkter och analysparametrar görs istället i den fördjupade NS-undersökningen (Steg 2).

1:3/ Provtagning av grundvatten

I denna inledande screeningdel (Steg 1) utförs endast en provtagningsomgång i samtliga grundvattenrör. Data från denna omgång utvärderas för beslut huruvida det är befogat att gå vidare i en fördjupad undersökning (Steg 2). Beslut baseras på utfallet från enkla beräkningar/modelleringar samt översiktlig bedömning i övrigt.

Beroende på hur omfattande de historiska data är för föroreningssituationen i grundvattnet kan olika enkla uppskattningar göras av dess NS-potential. Om data från enbart en eller få provomgångar finns får uppskattningar av huvudföroreningens biologiska halveringstid och total reduktionstid baseras på rumslig utbredning (se bilaga "Verktyg..."). Dessa värden ger grov indikation på omfattning av nuvarande NS-process.

Nedan ges lämpliga ämnen och parametrar att analyseras i grundvattnet i Steg 1. Punkter inom parantes görs enbart om övriga data ger oklara bedömningar. Vissa utförs istället rutinmässigt i den eventuellt efterföljande fördjupade undersökningen.

1:3a/ Geokemiska analyser av grundvatten

Se bl.a. bilaga "Egenskaper, provtagning, analys" för kompletterande information.

Fältanalyser:

- Löst syre
- Temperatur
- Redox
- pH
- Fe²⁺ (kan alternativt utföras på lab)
- Mn²⁺ (kan alternativt utföras på lab)
- (•) CO₂
- (•) Elektrisk konduktivitet
- (•) Sulfid (om tid tills alternativ lab-analys är lång och oxidation av provet kan förväntas under denna tid)
- (•) Löst väte (helst enbart i PVC-rör). Lämplighet, se ovan nämnda bilaga.

Labanalyser:

- Nitrat (NO_3^-)
- Sulfat (SO_4^{2-})
- Sulfid (H_2S)
- Metan (CH_4)
- Klorid (Cl^-)
- TOC (totalt organiskt kol)
- (•) Alkalinitet (Seagren m.fl., 1998, kan vara till hjälp vid tolkning)

1:3b/ Labanalys av förorening i grundvatten

Analysomfattning styrs av om det är känt vilken eller vilka föroreningar som har spillts i området. Ju mindre som är känt desto bredare analys och fler ämnen analyseras. Om det t.ex. är fastställt från början att endast PCE har släppts ut samt att det inte finns utsläpp av drivmedel räcker det med att analysera PCE samt de intermediärer/ nedbrytningsprodukter som kan bildas av PCE. Se bilaga "Egenskaper, provtagning, analys" samt bilaga "Nedbrytning" för kompletterande information.

Följande är en mix som kan vara lämplig att börja med i de flesta fall (BTEX bör inkluderas om man inte säkert kan avfärda dess förekomst). Om annan/andra klorerade alifatiska föroreningar släppts ut ska helt eller delvis andra föreningar och nedbrytningsprodukter analyseras, se bilaga "Nedbrytning".

I grundvattnet:

- Tetrakloreten (PCE)
- Trikloreten (TCE)
- Trikloreten (TCA)
- Dikloreten (både *cis*-DCE, *trans*-DCE, och 1,1-DCE)
- Dikloreten (DCA)
- Vinylklorid (VC)
- Kloreten (CA)
- BTEX (bensen, toluen, etylbensen, xylener)
- Eten
- Etan

I jorden:

- (•) Föroreningssituation i källområdet, fördelning vertikalt och helst även horisontellt kartläggs. Val av mix som i akvifären. Om fri produkt föreligger ska så mycket som möjligt av denna tas bort innan NS-undersökning igångsätts.

1:4/ Data om akvifären

- Hydraulisk konduktivitet
- Hydraulisk gradient
- Porositet (kan uppskattas)
- Översiktlig bestämning av den lokala geologin (jord- och akvifärtyper och lager, berggrund, möjlig grundvattenriktning etc., bestäms till del utifrån fältprotokoll vid borrning av gv-rör)
- Riskanalys av påverkan på receptorer nedströms
- Krav på haltgränser i vissa punkter nedströms plym, bestämda av ansvarig miljömyndighet

- (•) Data om den vertikala geokemin
- (•) Variationer/fluktuationer av grundvattennivåer i området
- (•) Totalt organiskt kol (TOC) i akvifärens fasta material

1:5/ Hydrogeologiska/geokemiska uppskattningar/beräkningar.

- Beräkna grundvattnets hastighet utifrån hydraulisk konduktivitet och gradient.
- Ta fram/uppskatta värden på retardation och sorption av förorening.
- Jämför gv-halter av elektronacceptorer samt gv-halter av klorid i plymen med halterna uppströms och vid sidan om/utanför plymen och källan/hotspot. Denna punkt liknar parantesmarkerad punkt i 1:6/ nedan men är något enklare i det att endast jämförelse av halter görs för att dels se om elektronacceptorer konsumeras och vilket redox som är förhärskande, dels för att beräkna haltskillnader uppströms och i plym (haltdifferenserna behövs i vissa modelleringsprogram för att beräkna hur mycket elektronacceptorer som plymen konsumerar, främst vid nedbrytning av lågklorerade alifater).

1:6/ Uppskatta/beräkna biologisk nedbrytningshastighet (nedbrytningskonstanter/halveringstider)

- Platsspecifik uppskattning av halveringstider baserad på rumslig regressionsanalys av lämplig förorening (d.v.s. förorening som uppvisar trend i halter som går att göra sådan analys på). De indata som här behövs förutsätts vara framtagna.
- Ta fram konservativa halveringstider från litteraturen (se t.ex. bilaga ”Nedbrytning”) och jämför med beräknade data.
- (•) Platsspecifik uppskattning av halveringstider baserad på spårämnesmätning av klorid. De indata som här behövs förutsätts vara framtagna.
- (•) Laboratiemässig mikrocism studie (nedbrytningsstudie).

Halveringstid baserad på bl.a. kloridanalyser görs om beräknade halveringstider utifrån rumslig regression av halter av kloralifater ger data som bedöms mindre relevanta. Om så kloriddata ger orimliga utfall kan mikrocism studie(-er) i lab behövas.

1:7/ Enkel uppskattning av NS-potential

- Betygsätt de platsspecifika förutsättningarna för NS av klorerade alifater, se betygssystem i bilagan ”Bakgrund och status”.
- Uppskatta/beräkna total reduktionskonstant (främst av ursprunglig förorening) baserat på rumslig utbredning, se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”.
- Gör en enkel modellering/screening av hur plymen kan komma att utvecklas.
- Bedöm akuta/framtida risker på recipienter, i samråd med ansvarig myndighet.
- Bedöm potential för fortsatt NS-undersökning; vid behov ta fram reservplan.
- (•) Om relevanta historiska data föreligger så är det fördelaktigt att redan i detta skede utföra modellering med screeningprogram, t.ex. med BIOCHLOR (beskrivs i bilagan ”Verktyg ...”). Om BTEX samtidigt föreligger kan ev. även den likartade modellen BIOSCREEN (US EPA, 1997) användas.

5.1.7 Sammanfattning inledande NS-screening

Ovanstående sammanfattas i tabell 1. I tabellen anges vad som bör ingå i en inledande undersökningsomgång. Punkter/uppgifter som är markerade med ifyllda svarta rutor är sådana som vanligtvis är nödvändiga, medan de som är markerade med vita tomma rutor är tillägg som kan behöva utföras i speciella fall.

Den inledande NS-screeningen utförs för att få en uppfattning om det är relevant att gå vidare med NS-undersökningen. Kostnader och ansträngningar kan minimeras om det visar sig att NS fortgår med så låga hastigheter att det redan i detta läge innebär att det inte är befogat att gå vidare. Dock i sådant läge rekommenderas en bedömning av om kortare eller längre FNS kan ge önskad effekt. Denna vägledning innefattar endast NS-undersökning och KNS. Om FNS övervägs rekommenderas inledningsvis bilagan ”Bakgrund och status” (den del som kortfattat tar upp FNS) samt de referenser som där ges kopplade till FNS.

Tabell 1. Tabellerat genomförande av en inledande NS-undersökning (första provomgång/screening). Legend: ■ Ska utföras. □ Ej generellt nödvändig, beslutas från fall till fall.

INLEDANDE NS-UNDERSÖKNING													
Antal/placering av grundvattenrör, 1 provtagningsomgång													
■	Minst 1 uppströms hotspot/källa					■	Minst 1 i källområdet/hotspot						
■	Minst 1 utanför/vid sidan om plymen eller källan					■	Minst 2 i plymens mittlinje ^{1/}						
■	Minst 1 nedströms plymens mittlinje ^{1/}												
Geokemiska data, kan analyseras direkt i fält i prov från ovanstående gv-rör													
■	Löst syre	■	pH	■	Temperatur	■	Fe(II)	■	Redox	■	Mn(II)		
□	Sulfid	□	H ₂ ^{A/}	□	Konduktivitet	□	CO ₂						
Geokemiska data, analyseras på laboratorium i prov från ovanstående gv-rör													
■	NO ₃ ⁻	■	SO ₄ ²⁻	■	Sulfid H ₂ S	■	Metan	■	Klorid	■	TOC	□	Alkalinitet/TIC
Ämnesdata, analyseras på laboratorium i prov från ovanstående gv-rör^{2/}													
■	PCE	■	TCE	■	Cis-1,2-DCE	■	Trans-1,2-DCE	■	1,1-DCE	■	VC		
■	Eten	□	Etan	□	TCA	□	DCA	□	CA	□	BTEX		
□	Ett urval av ämnen som analyseras i gv analyseras även i mättad/omättad jord från hotspot												
Akvifär data													
■	Hydraulisk konduktivitet				■	Effektiv porositet (uppskatta/tabelldata)							
■	Hydraulisk gradient				■	Lokal geologi (marklager, grundvattenlager, etc.)							
□	Vertikal geokemi				■	Enkel riskanalys av nedströms receptorer							
□	TOC i akvifärens sedimentdel												
□	Bestäm yttre plymgräns, tillåten maxhalt i nedströms kontrollpunkt/er "Point of compliance"												
Bionedbrytningsdata/halveringstider													
■	Regressionsanalys (Buscheck o Alcantar metod i bilagan "Verktyg ...")												
■	Ta fram litteraturdata på halveringstider/nedbrytningshastigheter (bilaga "Nedbrytning")												
□	Halveringstider utifrån tester med konservativa spårämnen (se bilagan "Verktyg ...")												
□	Mikrocism studier (se Tertiära bevis i bilagan "Grunder i NS-undersökning ...")												
Övriga beräkningar													
■	Grundvattenhastighet (med akvifärdata ovan, se bilaga "Verktyg ...", alt. manual Biochlor)												
■	Jmf elektronacceptorer/kloridhalter i och uppströms plymen (se bilagan "Verktyg ...")												
■	Beräkna/uppskatta platsspecifik retardation/sorption för föroreningarna (t.ex. med Biochlor)												
□	Regressionsanalys (Metod enligt Buscheck och Alcantar, ges i bilagan "Verktyg ...")												
Inledande screening/modellering^{3/}													
■	Genomför betygsättning, se "screening scheman" i bilagan "Bakgrund o status"												
□	Genomför enkel modellering med något analytiskt program, se bilagan ("Verktyg ...")												
Bedömning av ev. fortsatt NS-undersökning													
■	Bedömning, utifrån ovan framtagna data samt krav/mål från ansvarig myndighet												
■	Ta fram reservplan och realisera vid behov												

A/ Ang. provtagning av löst väte, se bilaga "Egenskaper, provtagning, analys".

1/ Det kan vara svårt att inledningsvis veta plymens exakta mittlinje, placeras enligt bästa bedömning.

2/ Dessa kompletteras med, eller byts ut mot, andra eventuellt potentiella klorerade alifater och deras intermediärer utifrån vad områdets historiebeteckning indikerar. Angivna ämnen gäller då det är fastställt att endast PCE (eller TCE) är förorening. Ju mindre kunskap om vad som spillts desto bredare analys/ fler klorerade alifater samt deras intermediärer/nedbrytningsprodukter ska ingå i analysomgången. Information om vilka intermediärer som kan förekomma, se bilagan "Nedbrytning". BTEX inkluderas om det därtill finns misstanke om spill av petroleum.

3/ Dessa screeningprocedurer ska ge initialt underlag för beslut om huruvida det är idé att gå vidare med NS-undersökningen. Fastän det inte krävs kan det rekommenderas att redan i detta inledande läge utföra enkel översiktlig modellering med t.ex. programmet Biochlor (bilagan "Verktyg för potential och prognos). Dessa screeningprocedurer kan resultera i att NS- undersökning avbryts. Ytterligare kostnader för fortsatt NS-undersökning kan minimeras om den totala reduktionshastigheten inte är tillräckligt hög visavi uppsatta myndighetskrav. I så fall rekommenderas att satsa medel på att undersöka potentiellt utfall av temporär förstärkt naturlig självrening, s.k. FNS (varefter potential för fortsatt NS-studie avsevärt förbättras). Information om FNS, se bilagan "Bakgrund och status".

5.2 Steg 2: Fördjupad NS-undersökning

5.2.1 Fördjupad karaktärisering

Denna fördjupade NS-undersökning, Steg 2, förutsätter att föregående inledande NS-screening (Steg 1) har indikerat att det är relevant att gå vidare med detta steg. Beroende på omfattning av, och relevansen i, eventuella historiska data från det förorenade området kan denna fördjupade undersökning till del redan ha utförts under föregående screeningdel. Ju bättre underlag som förelåg i den föregående screeningen, desto mindre omfattande kan denna fördjupade undersökning bli.

Under detta Steg 2 tas mer detaljerad information fram om den platsspecifika NS-processen. Avsikten är bl.a. att på ett mer säkerställt sätt visa hur effektiv den naturliga självreningen av klorerade alifater är. Undersökningen är avsedd att ta fram viktiga data som saknas, förfinas den konceptuella modellen, inklusive dagens status, samt ge underlag för en förfinad prognos av föroreningsutbredningen i grundvattnet. Detta innebär inte sällan att, utifrån Steg 1, beslut tas om behov och placering av ytterligare grundvattenrör samt komplettering av analysparametrar. Undersökningen fokuseras på följande:

- Bedöm om det finns, och i så fall lokalisera, fri produkt. Bedöm och beskriv dess tre-dimensionella utbredning. Bedöm hur mycket fri produkt som finns och om det är möjligt att ta bort hela/delar av denna (tas i så fall bort så tidigt som möjligt). Eftersom Steg 2 initierats har Steg 1 gett information som indikerar att Steg 2 kan genomföras oavsett, eller enbart efter, att denna fria produkt är borttagen.
- Bedöm behovet av kompletterande grundvattenrör. Dessa bör till del placeras så att det går att utföra massbalansberäkningar, se bilagorna ”Verktyg för prognos och potential” och ”Egenskaper, provtagning, analys”. I den förra bilagan ges exempel på placering för massbalans. Den senare ger generell info om bl.a. placering och frekvens.
- Utför fördjupad analys av föroreningens nuvarande och framtida exponeringsvägar.
- Om det inte redan utförts i Steg 1, ta fram alternativ åtgärdsplan. Den används vid akut hot mot någon recipient (människa/miljö) eller om hot bedöms, eller oförutsett kommer att, uppstå framgent.
- Ta fram fördjupad hydrogeologisk information som dels beskriver eventuella variationer i områdets hydrogeologi, dels ger information om variationer i föroreningsplymens yttre gränser. Hydrogeologin, framtagen under Steg 1, kan vara bristfällig.

Om föroreningsplymen bedöms ha potential att variera i sin riktning och/eller har komplicerade flödesvägar kan dessa behöva kartläggas i denna fördjupade karaktärisering. Metoder för detta ges t.ex. i Molz och Boman (1996) och i US DOE (2006d).

Därtill kan t.ex. olika jordlager i akvifären behöva kartläggas och deras effektiva porositeter bestämmas. Mellanliggande jordlager med relativt hög porositet kan

få DNAPL (som t.ex. klorerade alifater) att transporteras i riktningar som man kanske inte förväntar sig, se bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys”.

För att beskriva föroreningsplymens utbredning tre-dimensionellt behövs provtagning av grundvattnet i diskreta vertikala intervall. Utrustning för provtagning på flera nivåer ges i bilagan ”Multinivåprovtagare”. Provtagning på endast en nivå ger vanligtvis ofullständig information. Om denna nivå ligger i den ytligare delen av föroreningsplymen kan det innebära att man tolkar värdena så att det inte föreligger förutsättningar för nedbrytning av tyngre klorerade alifater. Tre-dimensionell beskrivning av plymens innehåll av förorening, intermediärer/ nedbrytningsprodukter och geokemiska indikatorer är alltså viktig för att klargöra pågående nedbrytning och/eller olika förutsättningar för olika typer av nedbrytning av klorerade alifater.

Förutom förorening kan bl.a. redoxparametrar behöva undersökas i dessa intervall, t.ex. för att indirekt klargöra eventuell vertikalt migrerad förorenings nedbrytningspotential. Tabell 2 exempel på hur redox/geokemin kan variera vertikalt i en akvifär och därmed förutsättningar för olika nedbrytnings sätt. Reaktionsmekanismer visavi olika redox ges i bilagan ”Nedbrytning”. I tabellexemplet minskar redox med ökat akvifärdjup (kan noteras att i detta exempel är järnhalten generellt låg, i annat fall borde Fe^{2+} öka med djupet). Om i övrigt akvifären har förutsättningar för t.ex. reduktiv deklorering (lågt redox, energikälla / väte etc., se nämnda bilaga) så indikerar tabellexemplet att sådan nedbrytning har störst potential på djupet (förutsatt att alla andra parametrar påverkar på NS har samma värde i de olika lagren).

Tabell 2. Exempel på vertikal variation av redoxparametrar i en akvifär. Alla värden i enheten mg/l, utom redox som är i mV (Brandon m.fl., 1998).

Ämne/parameter	Övre del av okonsoliderad akvifär	Mellandel av okonsoliderad akvifär	Nedre del av okonsoliderad akvifär	Konsoliderad akvifär/berg
Löst syre	9,5	0,8	0,2	0,2
NO_3^-	2,6	<0,1	<0,1	<0,1
Mn^{2+}	0,13	1,1	1,3	0,67
Fe^{2+}	<0,1	<0,1	<0,1	1,8
SO_4^{2-}	28	3,3	4,6	6,8
CH_4	< detektgräns	0,06	0,02	0,01
Redox	118	-60	-119	-243

- Mikrobiell tillgång, och fermentering, av organiska kolföreningar är en viktig faktor för nedbrytning, i form av reduktiv deklorering, av klorerade alifater (se bilagan ”Nedbrytning”). Akvifärens TOC-status behöver härav kartläggas. Viss undersökning utfördes eventuellt redan i screeningfasen (organiskt innehåll i fast fas för beräkning av retardation) men behöver i detta steg alltså utökas/förfinas. TOC analyseras nu i både akvifärens fasta material och grundvattnet. Lämpligen tas de fasta proverna vid borrhning av grundvattenrören.
- Klarlägg eventuell påverkan på aktuell akvifär från andra föroreningskällor. Det kan t.ex. gälla läckande drivmedeltankar (bensin, diesel, etc.) i eller uppströms området (sådana föroreningar kan vara orsaken bakom förhöjd nedbrytning av de

klorerade alifaterna, se t.ex. reduktiv deklorering i bilaga ”Nedbrytning”). Om indikation på långsam nedbrytning föreligger, trots att goda förutsättningar indikeras i övrigt, bör undersökning kompletteras med analys av tungmetaller i någon/några valda grundvattenpunkter (tungmetaller kan hämma den mikrobiella nedbrytningsprocessen) (US EPA, 1998).

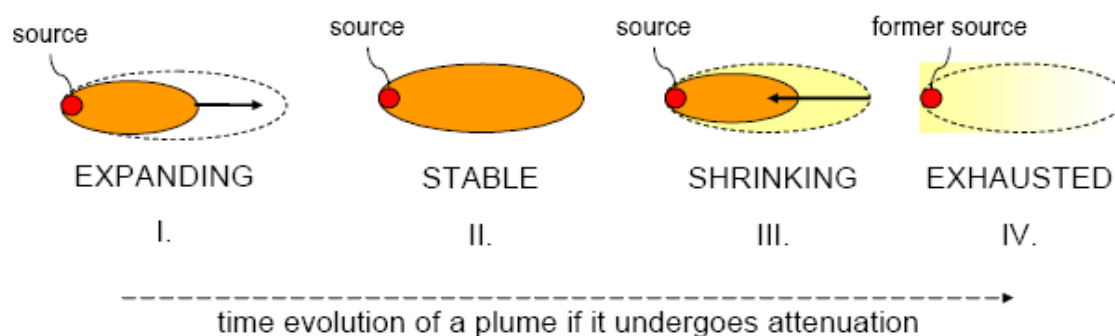
Om alla vanliga indikatorer pekar på att signifikant nedbrytning borde föreligga och denna ändå inte sker bör det som en sista utväg undersökas om det finns mikrobiella predatorer i akvifären, t.ex. protozoer (se. t.ex. Kinner m.fl., 1997) samt om det går att tillföra miljövänliga ämnen som minskar deras aktiviteter/antal (kan ingå som del i FNS-utförande).

- Om inte entydigt svar avseende omfattning av den biologiska nedbrytningen gått att få fram (orsakat av komplicerad akvifär, icke entydiga bevis etc.) kan undersökningen kompletteras med ytterligare tester (H_2 -analys, isotopanalys etc.), se bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys”.

5.2.2 Fördjupad modellering

Utöver ovanstående kan behov finnas att förfina beräkningarna av hur föroreningsplymen skiljer sig från själva grundvattenplymen i hastighet, t.ex. genom att förfina beräkning av sorptions- och retardationseffekter, beräkning av platsspecifik fördelning mellan eventuell fri fas, löst fas och sorberad fas i akvifärens fasta material etc. Detta är vanligtvis en iterativ process som utförs i en fördjupad modellering där utfallet av modelleringen jämförs med områdets historiska och nuvarande data.

En föroreningsplym med ändlig källa (begränsad mängd förorening som tillförs grundvattnet) kan delas in i fyra faser, figur 3: expanderande, stabil/stagnant, retarderande och upplösning. Det är i de allra flesta fall från och med det retarderande stadiet som NS av klorerade alifater har störst potential. I det expanderande stadiet är massurladdning från källan per tidsenhet större än områdets naturliga självreningshastighet. Under stabil fas uppväger dessa två faktorer varandra medan då plymen minskar är självreningen per tidsenhet snabbare/kraftigare än massutsläppet per tidsenhet. Upplösning innebär att halterna i hela plymen har minskat till den grad att de nu ligger nära bakgrundshalterna.



Figur 3. En föroreningsplyms olika faser då källan är ändlig (US DOE, 2006c).

Om utsläppskällan under lång tid är kontinuerlig (brukar kallas oändlig källterm, t.ex. läckande processrör som kontinuerligt tillför förorening till grundvattnet) expanderar först plymen tills den når jämvikt med omgivning, d.v.s. blir stagnant. Jämvikten innebär att plymen har brett ut sig över ett område som är tillräckligt stort för att självreningen ska kunna ta hand om samma föroreningsmängd/tidsenhet som släpps ut i grundvattnet från hotspot. Stagnant plym kan även föreligga mer temporärt, t.ex. i övergången från expanderande till retarderande plym. Detta sker vanligtvis om utsläppskällan är ändlig. Sådan stagnant plym motsvarar då inte långsiktigt specifikt jämviktsläge.

Modellering av NS av förorening i grundvattnet kan utföras på mer eller mindre avancerade sätt (se bilagan ”Verktyg för potential och prognos”). Modelleringen har alltid som målsättning att visa nuvarande och framtida omfattning av den naturliga självreningens processen samt prognos av om och när vissa förbestämda sanerings-/efterbehandlingsmål (halter i olika punkter, andra åtgärds mål etc.) kan nås. Det är också viktigt att modelleringen visar att biologisk nedbrytning av föroreningen, och valda intermediärer, är signifikant bidragande till deras, med tiden, minskande halter (d.v.s. att det biologiska/mikrobiella bidraget till total haltreduktion är signifikant). I annat fall är KNS inte lämpligt för området.

Om man kan visa att föroreningshalterna i grundvattnet med tiden minskar, eller snart kommer att minska, samtidigt som plymen drar sig tillbaks så är detta ett viktigt delargument för att KNS kan vara effektiv efterbehandlingsmetod för områdets grundvattnet. Med modelleringen undersöks i sådant fall hur lång tid det tar tills förbestämde delmål (vanligtvis värden under vilka halterna ska nås i olika grundvattenpunkter vid olika framtida tidpunkter) och slutmål (inkl. åtgärds mål) uppnås. Målet/målen kan inkludera halter som har bestämts att nås i en eller flera delar av plymen vid vissa sluttider.

Ibland kan modelleringsutfallet ligga till grund för bestämning av vilka halter som bör nås vid olika tidpunkter (utfallet av modellering kan alltså ibland styra de platsspecifika del- och slutmålen). Dessa mål beslutas i samråd med ansvarig myndighet. Det kan i detta sammanhang nämnas att information om olika åtgärds mål kan komma att ges i en rapport från Naturvårdsverket som sannolikt utkommer 2008 eller 2009, med den preliminära titeln ”Att välja efterbehandlingsåtgärd. En vägledning från övergripande till mätbara åtgärds mål”.

Om plymen temporärt expanderar ska modelleringen visa hur långt nedströms detta kommer att ske och den tid det tar tills del- och slutmål nås. Det är vanligt att om en plym av klorerade alifater expanderar så kommer tiden tills slutmålen nås att vara alltför lång/icke acceptabel. Om däremot plymen är temporärt stagnant och på väg att börja retardera så kan potential eventuellt finnas att acceptera KNS.

Ju säkrare utfall man önskar från modelleringen desto viktigare är det att dataunderlaget ger tillräcklig statistisk säkerhet, se bilaga ”Känslighetsanalys, statistisk säkerhet”. Det räcker då inte med någon eller några provtillfällen som bevis på att KNS kan vara lämpad för området, även om dessa visar att halterna i plymen minskar med tiden. Under dessa få provtillfällen kan halterna tillfälligt minska men därefter, eller under mellanti- derna, istället öka, se bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys”.

Därtill kan den totala reduktionshastigheten vara relativt konstant under ganska lång tid men därefter minska betydligt. Detta kan inträffa t.ex. för de klorerade alifaterna om

tillgänglig fermenterbar förening tar slut och/eller för främst de lågklorerade alifaterna om tillgängliga elektronacceptorer motsvarande relativt högt redox av någon anledning tar slut. Det förra fallet baseras på att nedbrytningen sker via reduktiv deklorering (kräver parallell tillgång till löst väte, vanligtvis via fermentation) och i det senare fallet att hastigheten på den oxidativa nedbrytning av de lågklorerade alifaterna minskar med minskat redox (se möjliga nedbrytnings sätt visavi nödvändiga förutsättningar i bilaga "Nedbrytning").

Den konceptuella modell som är framtagen vid denna tidpunkt ska bl.a. ge underlag för beslut om huruvida den datormodell som behövs för relevant prognos ska baseras på en-, två- eller tre-dimensionell beskrivning av föroreningsplymen. Val av modell beror på de data som erhållits från området samt vilket mål som modelleringen har.

Tre-dimensionell modellering är lämpad när data från området visar att föroreningsutbredningen varierar signifikant i alla tre dimensionerna. Detta gäller inte minst om denna variation är inhomogen/icke-linjär (d.v.s. fler än en källa som ger flera delpolymer, en källa med oregelbunden utbredning av höga och låga halter nedströms, två eller flera separata akvifärer, etc.).

I bästa fall är föroreningsutbredningen i plymen så homogent fördelad att det räcker med att fokusera på plymens mittlinje. Det kan då räcka med en-dimensionell modell. Detta är dock inte sällan som halter av klorerade alifater varierar vertikalt, även om den horisontella riktningen är den samma. Om plymen på så sätt är enhetligt utbredd i endast en akvifär kan två-dimensionell modell eventuellt vara tillräckligt (t.ex. BIOCHLOR eller REMChlor, se bilaga "Verktyg för potential och prognos").

Tre-dimensionell modellering behövs t.ex. om förorening föreligger i mer än en akvifär (t.ex. både i yttlig akvifär och i en underliggande annan akvifär), om grundvattenuttag sker som påverkar modellerad akvifär, om plymen består av minst två delpolymer (t.ex. från två olika källor), eller ev. om innehållet i plymen påverkar eller kommer att påverka närliggande ytvatten. Mer ingående information om när olika modeller kan användas samt information om olika modeller ges i bilagan "Verktyg för potential och prognos".

Rapport med modelleringsresultat bör, förutom resultaten, innehålla följande (någon/några av punkterna nedan gäller främst numerisk modellering):

- Syftet med modelleringen.
- Platsspecifik konceptuell modell.
- Urvalskriterier för använd beräkningsmodell (stöd i Wiedemeier m.fl., 1999).
- Skillnader mellan reella förhållanden och kod som datormodellen baseras på.
- Berättigande för inputvärdena till modelleringen och om värdena är uppmätta platsspecifikt eller antagna, eller från litteraturdata etc.
- Beskrivning av hur iterationerna eller kalibreringarna av inputvariabler utförts, kopplat till varje interimmässigt modellerat/beräknat/presenterat utdata.
- Tolkning av resultaten med diskussion om hur variation i inputvärdena påverkar slutsatserna från modelleringen (typ av känslighetsanalys) samt hur väl syftet med modelleringen har gått att realisera.
- Diskutera begränsningarna i erhållna modelleringsresultat (här kan ev. Anderson och Woessner, 1992, eller liknande vara till hjälp).

5.2.2.1 Kort om analytiska modeller

Inledningsvis enkel modellering med något screeningbaserat datorprogram kan utföras när tillräckligt relevanta indata föreligger. Sådana program är vanligtvis analytiskt baserade. Några av de vanligaste programmen som används i detta läge är BIOCHLOR och REMChlor. De är idealiska som screeningverktyg för bedömning av naturlig självrening av klorerade alifater i grundvattnet. Fördelen med att använda sådana screeningverktyg, jämfört med mer komplexa modeller (som t.ex. det numeriskt baserade RT3D), är att de vanligtvis snabbt kan ge ett tillfredställande underlag för bedömning av den platsspecifika potentialen för naturlig självrening av klorerade alifater (inkl. intermediärer), utifrån relativt begränsade data. Men utfallet beror alltid av relevansen i indata. Exempelvis är det betydligt bättre att i indata använda beräknade halveringstider utifrån en serie historiska data än utifrån data från ett tillfälle.

Som nämnts ovan måste den biologiska nedbrytningen vara en signifikant del av den totala halt-/mängd-reduktionen av förorening per tidsenhet för att KNS kan anses relevant att appliceras på området. Analytiska modeller kan härvid ge snabb information om omfattning av den del av NS som beror av biologisk nedbrytning.

Jämför plymens utveckling bakåt i tiden (förutsatt att historiska data finns), dels genom att sätta den biologiska nedbrytningen till noll, dels genom att sätta nedbrytningen till det eller de värden som enkelt beräknats enligt beskrivningar i bilaga ”Verktyg för potential och prognos”. Gör detsamma avseende framtiden och få härav information om hur mycket eller lite som den biologiska nedbrytningen bidrar till i den totala haltreduktionen. Är utfallet av dessa jämförelser samma eller nästan samma bör KNS inte appliceras på området (dock beakta att i sådant fall temporärt eller under längre tid sätta in FNS, se bilaga ”Bakgrund och status”). Försök alltså att så snart möjligt bedöma om FNS är ett möjligt/lämpligt/nödvändigt alternativ.

Analytiska modeller har sina för- och nackdelar. De är vanligtvis två-dimensionella screening modeller och enkla att använda men deras applikationer är begränsade. De baseras på matematiska lösningar av bl.a. transport av förorening i grundvatten som kan vara en förenkling av den reella situationen. Sådana förenklingar kan t.ex. vara homogena akvifära egenskaper samt steady-state flöde av grundvatten.

Detta innebär att modellerna inte tar hänsyn till heterogena akvifärer, divergerande flöden, utströmning till ytvatten, transport av förorening p.g.a. grundvattenpumpning (t.ex. från enskild brunn eller från större kommunala anläggningar), ej heller advektiv föroreningstransport i mer än en dimension (transport i övriga två dimensioner ansätts bero på enbart dispersion) etc. Val av analytisk modell samt för och nackdelar beskrivs mer utförligt i bilagan ”Verktyg för potential och prognos”.

5.2.2.2 Kort om numeriska modeller

Komplicerade akvifärer och flöden kräver sofistikerade modelleringsprogram och dessa baseras vanligtvis på numerisk modellering (t.ex. programmet RT3D, se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”). Även sådana program har sina för- och nackdelar. Fördelarna är att de kan bemästra de flesta svagheter som de analytiska programmen har, men nackdelarna innefattar bl.a. att de utför vissa approximativa lösningar samt att de är relativt tidsödande att nyttja.

Numeriska modelleringar karakteriseras vanligtvis av att man delar in det markområde som ska modelleras i ett rutnät. Ju fler rutor i nätet och fler processer i varje ruta, desto längre tid tar datorn på sig att beräkna hela nätet/systemet. Kompromiss måste göras mellan antal rutor/rutstorlek, yttre områdesgräns för modelleringen och beräkningstid i datorn.

Om rutnätet är alltför komplicerat, tillsammans med många variabler, som i sig inte är exakta, kan avsevärda/signifikanta fel i utdata genereras från numeriska modeller. Men ett alltför glest rutnät kan orsaka numerisk dispersion av plymen som i sin tur gör den modellerade plymen mer diffus än den reella plym den ska avspegla. Rutnätets storlek kan också orsaka fel i massbalansberäkningarna.

Ett minimikrav på den numeriska modell som är tänkt att användas för NS av klorerade alifater bör vara att den kan hantera systemets totala massbalans. Det kan vara svårt att få detta rätt, orsakat av det numeriska sätt som varje ruta är kopplad till närmast liggande ruta visavi storleken på varje ruta.

Numerisk modellering kräver även randvillkor. De behöver vara noggrant specificerade men det kan ibland vara svårt att sätta relevanta plats specifika randvillkor. Fel randvillkor kan ge fel i hela modelleringen. Det är inte ovanligt att ett områdets geohydrologi påverkas av faktorer bortom gränsen/randen för det modellerade området. Om det finns t.ex. ett ytvattendrag eller dricksvattenuttag utanför områdesgränsen, kan fluktuationer i dessa påverka grundvattennivån inom området. Dock, om input till modelleringen samt modelleringsutförande görs rätt, samt att de reella/akvifära förutsättningarna är någorlunda komplicerade, kan numerisk modellering ge signifikant bättre resultat/säkrare utfall än analytisk dito. Se vidare i bilagan ”Verktyg för potential och prognos”.

5.2.3 Beslut

Resultat från genomförda undersökningar sammanställs och presenteras för ansvarig myndighet, markägare och närboende. Baserat på utfallet från denna fördjupade NS-undersökning (Steg 2) tas beslut i samråd avseende om området ska gå in i den efterföljande KNS-fasen eller inte. Realisera reservplan vid behov. Ytterligare information ges i bilagan ”Grunder i NS-undersökning och KNS”.

5.2.4 Förslag till arbetsplan för fördjupad undersökning av NS av kloralifater

I det följande ges punktvisa förslag till uppgifter som är lämpliga att utföras under en fördjupad undersökning av klorerade alifater. De är delvis baserade på MPCA (2006). Punkter inom parantes är inte nödvändiga med kan eventuellt ändå behövas. Observera att ansvarig miljömyndighet ska informeras kontinuerligt/periodvis enligt överenskommelse och därtill omedelbart informeras om analysdata pekar på akut hot mot människa och/eller miljö.

2:1/ Kompletterande provpunkter och provtagningsfrekvens

- Förutom de provpunkter som utplacerades och provtogs under screeningfasen (punkt 1:1), utplaceras ytterligare grundvattenrör och provtagningsnivåer som bedöms behövas (baserat på de data som hittills finns) för att få en fullödlig nuvarande och framtida bild av föroreningssituationen. I bilagan ”Verktyg för prognos och potential” ges exempel på datorprogram som kan användas för att optimera placering av ytterligare grundvattenrör.

Provutrustning för vertikal provtagning, se bilaga ”Multinivåprovtagare”. Provpunktsplacering, se bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys”. Exempelvis, om massbalanser ska beräknas så behövs tvärgående stråk av gv-rör över plymen (se även bilaga ”Verktyg för potential och prognos”).

- Val av lämplig provtagningsfrekvens, se bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys” samt bilaga ”Verktyg för potential och prognos”.

Om plymens utbredning är stor och akvifären är komplex samt om tidigare provresultat är svårtydbara kan provtagning behöva utföras mer frekvent. Tänk på att när, var och hur proverna tas bestäms av att resultaten ska användas så att NS-modelleringen och prognosen blir relevant (i detta läge, d.v.s. under den fördjupade NS-undersökningen, är frekvensen mer intensiv än under den efterföljande KNS-fasen, då framtagna prognos verifieras).

2:2/ Geokemiska data

Utöver nedanstående, ges kompletterande information i bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys”. Observera att geokemiska ämnen och parametrar inte nödvändigtvis behöver analyseras vid varje provtillfälle. Frekvensen är platsspecifik. Deras eventuella variation under årstiderna bör klarläggas och om de, tillsammans med plymens utbredning, uppvisar bra stabilitet kan provtagningsfrekvensen reduceras. Ju större variation mellan provtagningarna desto mer frekvent analys.

Geokemiska ämnen och parametrar ingår i det sekundära beviset (bilaga ”Grunder i NS-undersökning och KNS”). De analyseras för att få information om nedbrytningspotential samt existerande och potentiella nedbrytningsreaktioner. Detta kan indirekt indikeras via redoxstatus och halter av dessa ämnen samt bl.a. om det föreligger konkurrens avseende elektronacceptorer i de fall reduktiv deklorering, eller annan reaktionsmekanism, föreligger som kan indikeras med analys av dessa.

För förståelse av hur data av geokemiska elektronacceptorer kan användas bör grundläggande kunskap av olika nedbrytnings sätt samt plymtyper och variation av geokemiska ämnen i plymen först inhämtas, förslagsvis från bilagan ”Nedbrytning”. Exempelvis vid reduktiv deklorering är de klorerade kolvätena själva elektronacceptorer, samt att olika redoxnivåer (och därmed närvaro av olika geokemiska elektronacceptorer) i sådana fall sätter begränsning i vilka klorerade kolväten som kan genomgå reduktiv deklorering. Om plymen inte är fullt anaerob utan istället delvis aerob så kommer den del av plymen som är aerob eller anoxisk att underlätta direkt oxidation av vissa klorerade kolväten genom direkt konsumtion av vissa geokemiska elektronacceptorer, etc.

Fältanalyser, grundvatten:

- Löst syre
- Temperatur
- Redox
- pH
- Fe²⁺ (kan alternativt göras på lab)
- Mn²⁺ (kan alternativt göras på lab)
- Elektrisk konduktivitet
- (•) CO₂
- (•) Sulfid (fältanalys, förutsatt att tid tills alternativ lab-analys är lång och oxidation av provet kan förväntas under denna tid, i annat fall labanalys nedan)
- (•) Löst väte (helst enbart i PVC-rör, se ovan nämnda bilaga)

Labanalyser, grundvatten:

- Nitrat (NO₃⁻)
- Sulfat (SO₄²⁻)
- Sulfid (H₂S)
- Metan (CH₄)
- Klorid (Cl⁻)
- TOC (totalt organiskt kol i grundvattnet)
- (•) Alkalinitet (Seagren m.fl., 1998, kan vara till hjälp vid tolkning), och/eller TIC (totalt oorganiskt kol).

2:3/ Labanalys av föroreningar

Utgångspunkten är här vilka typer av klorerade alifatiska produkter som den föregående screeningen har identifierat samt vilka intermediärer som kan härav bildas. Bilagan ”Nedbrytning” kan härvid vara till hjälp.

Nedan gäller för det fall produkten är enbart PCE. Har screeningen även identifierat BTEX tas detta med samt eventuellt en utvidgad analys av andra kolväten, beroende på vilken kolväteprodukt som kan ha spillts.

I grundvattnet:

- Tetrakloreten (PCE)
- Trikloreten (TCE)
- Dikloreten (både *cis*-DCE, *trans*-DCE, och 1,1-DCE)
- Vinylklorid (VC)
- Eten
- Etan
- Trikloreten (TCA) (kan uteslutas om inledande undersökning så visat, se reaktioner i bilaga ”Nedbrytning”)
- Dikloreten (DCA), (kan uteslutas om inledande undersökning så visat, se reaktioner i bilaga ”Nedbrytning”)
- Kloreten (CA), (kan uteslutas om inledande undersökning så visat, se reaktioner i bilaga ”Nedbrytning”)
- (•) BTEX (endast om inledande undersökning indikerat petroleum)
- (•) Acetylen (endast om abiotisk nedbrytning signifikant, se reaktioner i bilaga ”Nedbrytning”)
- (•) Isotopanalys (val av isotoper, se bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys”).

I jorden (mättad/omättad zon):

- Provtagning och analys av jorden utförs i källområdet (hotspot) med målsättning att kartlägga och avgränsa föroreningens fördelning vertikalt och horisontellt (förutsatt att detta inte är utfört under screeningen). Provtagning främst i mättad zon men vid misstanke om förorening i omättad zon som kan påverka grundvattnets innehåll ska även denna zon provtas. Analysera samma föreningar som i grundvattnet ovan.

2:4/ Labanalyser av andra jordparametrar

Val av jordparametrar görs utifrån krav på indata till valda beräkningsmodeller (se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”), exempelvis:

- Bestäm jordens/fasta materialets densitet
- Bestäm jordens/akvifärmaterialets porositet (alternativt kan litteraturdata nyttjas utifrån bestämning av jordtyp)
- Jordens TOC-innehåll, främst i akvifären
- (•) Bestäm magnetit och pyrit innehållet/halt i akvifärens fasta material (behövs om man bedömer att abiotisk nedbrytning är signifikant, se bilaga ”Nedbrytning”)
- (•) Vid behov av att bättre fastställa elektronacceptor potential (vid ev. oxidativ nedbrytning av främst lågklorerade alifater) eller alternativt elektronacceptor konkurrens med klorerade alifaterna (vid reduktiv deklorering), kan elektronacceptorer analyseras (Fe^{3+} kan uppskattas i akvifärens fasta material, se t.ex. Kennedy m.fl., 1999).

2:5/ Bestämning/uppskattning utifrån jordanalyserna

- Bedöm utbredning och uppskatta/beräkna total massa av förorening i hotspot, se exempel i bilaga ”Verktyg för potential och prognos”. Som angivits flera gånger tidigare, om fri produkt föreligger ska denna om möjligt tas bort direkt. Finns, förutom DNAPL, även fri produkt av LNAPL gäller denna punkt även dessa. Om det inte är enkelt och billigt att ta bort fri produkt så kan det först behövas en kostnad/nytta/risk bedömning av hur borttagandet av källa påverkar framtida NS-förlopp. Eventuellt kan då t.ex. programmet REMChlor vara till hjälp (se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”). Detta kan behöva kopplas till 2:6 nedan.
- Ta fram litteraturdata på Kd- eller Koc-värden för aktuella föroreningar (krävs som indata till modelleringsverktyg, se nämnda bilaga).

2:6/ Akvifärdata

- Uppskatta mängd och utbredning av fri produkt i/på grundvattnet och om sådan föreligger ska denna om möjligt tas bort direkt (om förorening finns på grundvattenytan har man ibland satt gränsen vid tunt skikt av max 1 mm). Som nämnts ovan, bedömning av hur borttagandet av källa kan påverka framtida NS-förlopp kan utföras med REMChlor (se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”; kräver nämnda mängduppskattning).
- Sammanställ och analysera de lokala geologiska och hydrogeologiska egenskaperna t.ex. olika jordlager, akvifärer (om det finns övre, undre m.m., brunnsuttag etc.); använd borrhologgar, hydrogeologiska sektionsskarter etc.
- Mät och beskriv variation i grundvattennivåerna (återkommande vid minst varje provtagningstillfälle). Bedöm grundvattenriktning/-ar. Bedöm inverkan på halt-

variation samt behov av ändrad provtagningsfrekvens, se bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys”.

- Utför/beräkna mass flux /massbalanser, se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”. Detta kan till del behöva kopplas till 2:5 ovan. Massflux/massbalanser anges vara en viktig utvidgning av US EPA-protokollet, se avsnitt 2.3 i bilaga ”Bakgrund och status”.
- Utifrån multivåprovtagning av grundvattnet, beskriv tre-dimensionell utbredning av förorening och vid behov även av elektronacceptorer.
- Litologi (beskriv jordarter / bergarter, kornstorleksintervall etc.). Främst för att ansätta/bedöma uppmätta hydrauliska konduktiviteter. Kan även indirekt indikera potential för spricksystem i underliggande berg i vilka det kan finnas potential för upplagring av de klorerade kolvätena.
- Utför riskanalys (human/ekologisk; nuvarande/framtida) avseende receptorer nedströms pplymen.
- Klarlägg vilka krav som ansvarig myndighet har för området, t.ex. sluthalter, gränser för nuvarande och framtida plymutbredning /gränser för påverkan av förorening.
- Ta fram kartor med isolinjer som beskriver horisontala haltvariationer av förorening, intermediärer, elektronacceptorer.
- (•) Om så behövs ta fram kartor med isolinjer som beskriver vertikala haltvariationer av förorening, intermediärer, och/eller elektronacceptorer.
- (•) Vid behov (svårtolkad spridning av löst förorening i gv), identifiera zoner i grundvattnet med hög transmissivitet (delområden med hög genomsläpplighet som grundvattnet föredrar på väg nedströms), t.ex. med CPT eller flödesmätning (se Molz och Boman, 1996).

2:7/ Beräkna nedbrytningspotential och total reduktionspotential

I detta läge finns data från mer än en provomgång. Vanligtvis, ju fler omgångar som data kan användas från, desto säkrare beräkningar. Om bara några få omgångar är gjorda kan bara nedbrytningspotentialen samt total reduktionspotential uppskattas grovt. Nedanstående punkter kan utföras under hela NS-undersökningen men är främst avsedda att utföras efter varje provomgång (eller när så behövs för uppdatering) efter det att de inledande två-tre provomgångarna genomförts.

Det förutsätts att det vid denna tidpunkt finns, förutom haltdata av ämnen i olika punkter, data på hydraulisk konduktivitet, hydraulisk gradient, effektiv porositet, jorden bulkdensitet, fördelningskoefficienter, andel organiskt kol i jorden, etc., d.v.s. de basdata som krävs för att utföra dessa uppskattningar/beräkningar.

- Uppskatta/bedöm nedbrytningspotential (nedbrytningskonstanter/halveringstider) för aktuella föreningar med hjälp av lämpligt beräkningssätt, beskrivet i bilaga ”Verktyg för potential och prognos” (se däri kapitel om reduktionskonstanter och halveringstider). Kan t.ex. utföras med hjälp av inert spårämne/klorid.
- Uppskatta total reduktionskonstant (och halveringstid) av främst ursprungsförorening utifrån tidsberoende haltdifferenser (se nämnda kapitel i bilaga ”Verktyg för potential och prognos”). Ovan utförda massflux/massbalansberäkningar kan ev. även vara till hjälp här (se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”). Ta hänsyn till eventuella fluktuationer i grundvattennivåer (se avsnitt om inverkan av variabel grundvattennivå på total reduktionskonstant i nämnda kapitel; se även bilagan ”Egenskaper, provtagning, ...”).

- Laboratoriell mikrocosm studie (nedbrytningsstudie av föroreningar i förorenat grundvatten från området). Detta kan utföras då bedömning av nedbrytningspotential, halveringstider, inte gått att entydigt få fram på annat sätt. Se begränsningar och osäkerheter förknippade med sådan studie i bilaga ”Grunder i NS-undersökning och KNS” (se där under ”Tertiära bevis”).

Gör en första bedömning av om biologisk halveringstid är signifikant del av total reduktionskonstant (d.v.s. att mikrobiell nedbrytning är en signifikant del av den totala reduktionen). Beräkna även grovt under vilket år som den totala reduktionen kommer att generera en acceptabel halt av ursprungssämnet (se regressionsmetoder med log-/lin-diagram eller enkla datorbaserade beräkningsmodeller i nämnda bilaga).

Bedöm, tillsammans med massbalansberäkningen, om det förorenade området är lämpat att undersökas vidare. Om det visar sig att tiden det uppskattas ta tills önskad halt kan nås är mycket längre än vad som är platsspecifikt acceptabelt kan detta vara en indikation på att KNS inte är lämpligt (kan istället behöva t.ex. FNS).

Observera att ovan nämnda totala reduktionskonstant vanligtvis inte kan beräknas på ovan givna sätt för annat än ursprungsförening men det ger indikation på att det tar minst lika lång tid för intermediärerna. Orsaken till att beräkning enligt ovan av total reduktionskonstant vanligtvis endast är lämpad för ursprungsförening är att beräkningssätten kräver att halterna reduceras med avstånd eller tid. Eftersom nedbrytning av ursprungsförening i form av klorerad alifat vanligtvis bildar intermediärer, bestående av andra klorerade alifater, kan halterna av dessa vara relativt låga i hotspot, öka en bit nedströms för att därefter minska igen längre ned. Därtill kan denna halt-puckel förändra sitt läge över tid.

2:8/ Fördjupad modellering

Med data från provtagningar under Steg 1 och nya från Steg 2 kan de förenklade beräkningssätten som utfördes i Steg 1 nu ersättas av mer sofistikerade datorberäkningar. Se kapitel om datorbaserade program för NS-modellering och prognostisering av kloralifater i bilagan ”Verktyg för potential och prognos”.

Hittills (Steg 1) beräknade eller inhämtade data, bl.a. nedbrytningskonstanterna, kan i initialt i detta Steg 2 användas som en första ansats i modellering med t.ex. någon analytisk modell som tar hänsyn till bildade intermediärer (t.ex. BIOCHLOR eller REMChlor). Med dessa modeller kan värden av t.ex. konstanterna iterativt behöva ändras för att få ett utfall som tillräckligt väl efterliknar hittills erhållna haltvärden i pplymen. Beräkningar och modellering bör utföras efter varje ny provomgång i Steg 2.

Det är viktigt att bedöma om det räcker med att använda analytiska beräkningsmodeller eller om det är nödvändigt att använda numerisk beräkningsmodell (se kapitel om datorbaserade program för NS-modellering av klorerade alifater i bilaga ”Verktyg för potential och prognos”).

Oavsett val av modelleringsverktyg blir utfallet av modellering och prognostisering vanligtvis säkrare ju fler provtagningstillfällen/data som finns för jämförelse. Antalet provtillfällen måste vara tillräckligt många för att utfallet från modelleringarna och tillhörande prognoser ska ha tillräckligt hög säkerhet.

För bedömning av antal provtillfällen och total provtagningstid, se bilaga ”Känslighetsanalys och statistisk säkerhet”. Exempelvis, för att erhålla tillräckligt säkert prognosutfall behövs det inte sällan minst 6-10 provtillfällen under upp till 5-10 år.

Sammantaget behövs i detta stadium följande utföras:

- Inledande modellering med något analytiskt modelleringsverktyg och utför känslighetsanalys.
- Bedöm och välj vilken/vilka sofistikerade beräkningsmodeller som nu är lämpliga att användas.
- Utför lämplig modellering efter varje provtagningsomgång tills utfallet blir tillräckligt säkert.
- Utför kontinuerligt förbättrad tredimensionell konceptuell modell av området (kan eventuellt behöva 3-D modellering).
- Bedöm efter varje provtagningsomgång om behov finns att placera ut ytterligare grundvattenrör för provtagning, och/eller om tilläggsanalys av ämnen/parametrar behövs, för bättre modellering och prognos.
- Förutsatt att prognos med tillräcklig säkerhet indikerar att del- och slutmål satta av ansvarig miljömyndighet inte kommer att nås: Bedöm möjligheter att sätta in FNS.
- Utför ytterligare massflödesberäkningar (se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”) om så behövs.
- När tillräckligt säker prognos kan ges, sammanställ alla data, prognosutfall etc. och ta fram argument för/emot att genomföra KNS. Presentera för ansvarig miljömyndighet som underlag för beslut om att gå vidare eller inte.

5.2.5 Sammanfattning fördjupad NS-undersökning

Ovanstående sammanfattas i tabell 3. I tabellen anges vad som vanligtvis ingår i de provomgångar i den fortsatta NS-undersökningen (Steg 2) som eventuellt efterföljer den inledande screeningen (Steg 1), fram till beslut om huruvida KNS ska genomföras eller inte. Punkter/uppgifter som är markerade med ifyllda svarta rutor är sådana som vanligtvis anses nödvändiga att utföras medan de som är markerade med vita tomma rutor är sådana som inte är nödvändiga men som kan behöva utföras av platspecifika orsaker.

Tabell 3. Tabellerat genomförande av fördjupad NS-undersökning (flera efterföljande provomgångar). Legend: ■ Ska utföras. □ Ej generellt nödvändig, beslutas från fall till fall.

FÖRDJUPAD KARAKTERISERING/UNDERSÖKNING/ANALYS															
Antal/placering av grundvattenrör															
■	De grundvattenrör som nyttjats under den föregående inledande undersökningen (tabell 1) ^{1/}														
■	Fler gv-rör. Antal/placeringar baseras på analys av föregående undersökning, se därtill bilaga "Verktyg ..." samt bilaga "Egenskaper ..."														
■	Utökade provtagningsnivåer; minst tre nivåer i flera rör, se bilaga "Egenskaper, ..." samt bilaga "Multinivåprovtagare"														
■	Provtagningsfrekvens och provtagningsomgångar, se bilagorna "Egenskaper, ..." + "Verktyg ..."														
Geokemiska data, kan analyseras direkt i fält i prov från ovanstående gv-rör ^{2/}															
■	Löst syre	■	pH	■	Temperatur	■	Fe(II)	■	Redox	■	Mn(II)				
□	Sulfid	□	H ₂ ^{A/}	■	Konduktivitet	□	CO ₂								
Geokemiska data, analyseras på laboratorium i prov från ovanstående gv-rör ^{2/}															
■	NO ₃ ⁻	■	SO ₄ ²⁻	■	Sulfid	■	CH ₄	■	Cl ⁻	■	TOC	□	Alkalinitet		
Ämnesdata, analyseras på laboratorium i prov från ovanstående gv-rör ^{3/}															
■	PCE	■	TCE	■	Cis-1,2-DCE	■	Trans-1,2-DCE	■	1,1-DCE	■	VC				
■	Eten	■	Etan	■	TCA	■	DCA	■	CA	□	BTEX	□	Acetylen	□	Isotop
Övrig föroreningsinformation ^{4/}															
■	Provta och analysera jord från hotspot m.a.p. platspecifika klorerade alifater (+ ev. LNAPL)														
■	Ta fram litteraturdata för Kd- eller Koc-värden för aktuella föroreningar														
■	Bedöm utbredning av förorening och dess intermediärer/nedbrytningsprodukter														
■	Bedöm var gränsen/gränserna går mellan hotspot/källa och plym med enbart lösta produkter														
■	Utför massbalansberäkningar				■	Bedöm, med övrig info, behov av aktiv åtgärd									
Akvifär															
■	Utifrån jordkartering ta fram litteraturdata om jordens densitet och effektiva porositet														
	Analysera TOC i jord/sediment ^{5/}				■	Uppskatta advektion + dispersivitet				□	Fe ³⁺ (pot. acc.)				
■	Akvikärens djup och gv-nivåer				■	Riskanalys (nuvarande och framtida receptorer)									
■	Lokal litologi och hydro-/geologi (marklager, grundvattenlager, borrhöggar, CPT, etc.)														
■	Bestäm yttre plymgräns, tillåten maxhalt i nedströms kontrollpunkt/er "Point of compliance"														
■	Ta fram isopleth kartor (se bilaga "Egenskaper ..."), horisontellt och vertikalt, över förorening, nedbrytningsprodukter, elektron-acceptorer/-donatorer														
□	Magnetit-/pyrit-innehåll i jorden i mättad zon (endast vid signifikant abiotisk nedbrytning)														
Bionedbrytningsdata/halveringstider ^{6/}															
■	Nedbrytningshastigheter, regressionsanalys (bilaga "Nedbrytning"; bilaga "Verktyg ...")														
□	Mikrocism studier (se Tertiära bevis i bilagan "Grunder i NS-undersökning ...")														
Övriga beräkningar, modellering och analys ^{6/}															
■	Retardationskoefficient			■	Föroreningarnas fördelningskoefficienter i vatten										
■	Beräkna platspecifik retardation/sorption för föroreningarna (t.ex. med Biochlor)														
■	Förfina beräkningar av grundvattenhastighet (se bilaga "Verktyg ...", alt. manual Biochlor)														
■	Total reduktionshastighet (regressionsanalys) (se bilagor "Nedbrytning" och "Verktyg ...")														
■	Förfina transportmodellering				■	Massfluxberäkningar (se bilaga "Verktyg ...")									
■	Förfina föroreningsutbredning i 3-D				■	Prognos av framtida föroreningsutbredning									
■	Nuvarande/framtida NS-potential				□	Ändra provpunkter, frekvens, analysparametrar									
□	Vid behov, bedöm effekt av aktiv massreduktion och/eller av FNS														
Bedömning av ev. fortsatt NS-undersökning															
■	Bedömning, utifrån ovan framtagna data samt krav/mål från t.ex. ansvarig myndighet ^{7/}														
■	Presentera resultat för ansvarig myndighet, markägare, närboende														
■	Realisera reservplan vid behov														

A/ Ang. provtagning av löst väte, se bilaga "Egenskaper, provtagning, analys". Kan vid behov kompletteras, eller ersättas, med t.ex. $\delta^{13}\text{C}$ -analys på lab (se alternativ i bilaga "Egenskaper, provtagning, analys").

- 1/ Om inledande undersökning indikerar att de gv-rör som då placerades ut "i plymens mittlinje" inte är optimalt placerade får dessa kompletteras med nya rör som placeras mer optimalt längs denna linje.
- 2/ Om det kan visas att halterna/motsvarande redox-förhållanden inte nämnvärt ändras över tid (t.ex. inte varierar signifikant med årstid under de första fyra provomgångarna) kan analys av dessa reduceras både vad gäller provpunkter, nivåer och över tid. Därtill, om det är klarlagt att hela plymen är an aerob och att endast reduktiv deklorering sker, krävs analys av enbart de ämnen/föreningar som då är aktuella. Se vidare under 2:2/ Geokemiska data, ovan.
- 3/ Dessa kompletteras med, eller byts ut mot, andra eventuellt potentiella klorerade alifater och deras intermediärer utifrån vad dels den inledande undersökningen indikerat, dels vad områdets historiebeskrivning indikerat. Angivna ämnen gäller då det är fastställt att endast PCE (eller TCE) är förorening. Klorethanerna är här medtagna främst eftersom de antingen kan bildas abiotiskt, eller abiotiskt omvandlas till kloretenor, se bilaga "Nedbrytning". Ytterligare information om vilka intermediärer som kan förekomma, se nämnda bilaga. Ju mindre kunskap om vad som spillts desto bredare analys/ fler klorerade alifater samt deras intermediärer/nedbrytningsprodukter ska ingå i analysomgången. Vägledning, se bilaga "Nedbrytning". BTEX inkluderas om det finns misstanke om spill av petroleum.
- 4/ Efter varje provomgång.
- 5/ Behövs bara utföras initialt i några lämpliga punkter (t.ex. i jord som tagits upp vid gv-rör sättningen).
- 6/ En eller flera av dessa punkter finns redan inlagda i, eller beräknas automatiskt av, datoriserade modelleringsprogram, se bilaga "Verktyg för potential och prognos".
- 7/ Efter varje provomgång.

5.3 Steg 3 och Steg 4: Genomförande av KNS och avslut

Bedömning av om det förorenade området är lämpat att genomgå KNS eller inte, baseras på de historiska data som hittills föreligger (från den inledande och fördjupade NS-undersökningen ovan) inklusive modellerad prognos av framtida utveckling av föroreningssituationen i plymen. Det ska då framgå att föroreningen inte utgör, och inte kommer att utgöra, hot mot människa och miljö (eventuellt undantaget miljön i/skyddsvärdet hos själva akvifären). Prognosen ska med tillräcklig säkerhet visa att grundvattenhalter av förorening i valda provpunkter kommer att nå ned till förbestämda haltvärden, som bestämts i samråd med ansvarig myndighet, inom acceptabel tidsrymd. Därtill kan delmål ställas upp som innebär att förbestämda haltnivåer ska understigas i olika punkter vid olika tider (ex.vis. utifrån förenklat riskbaserat synsätt, se t.ex. Larsson och Lind, 2004). KNS innebär bl. a. att man regelbundet kontrollerar att del- och slutmålen nås.

KNS består av fyra huvuddelar:

1/ Ta fram och implementera en övervaknings- och provtagningsplan som sträcker sig tillräckligt långt in i framtiden för att kunna säkerställa att del- och slutmål nås. Denna plan ska innehålla provtagningstider, provpunkter, provtagnings sätt, analysparametrar etc. med avsikt att verifiera framtagen prognos. Det ska finnas provpunkter nedanför/ utanför nuvarande plymgräns som ingår i provtagningsplanen för att säkerställa att plymen inte expanderar på ett riskfyllt sätt (varje punkt provtas på flera lämpliga nivåer). Vanligtvis, ju större/mer komplicerad plym desto fler provpunkter och provnivåer och därtill ju mer komplicerad geohydrologi desto fler provtillfällen. Det minsta antal provpunkter som provtas i en liten plym av klorerade alifater är: en punkt uppströms hotspot och en vid sidan om plymen, en punkt i hotspot på minst två nivåer, två punkter längs med föroreningsplymens (löst förorening) mittlinje nedströms hotspot, båda på minst två nivåer samt en punkt nedanför yttre delen av plymen i plymens riktning på minst två nivåer.

2/ Ta fram en back-up plan för alternativa åtgärder som kan sättas in tillräckligt snabbt om föroreningsituationen ändras i förhållande till prognos på ett oacceptabelt sätt. Även om föroreningsituationen ändras på ett signifikant negativt sätt men ändå inte tillräckligt mycket för att avbryta KNS, ska det i denna back-up plan finnas en delplan avseende snabb realisering av utökad provtagning samt eventuellt borrning av, och provtagning i, nya provpunkter. I detta fall kan stora delar av föregående NS-undersökning behöva göras om, inte minst dess modellering, prognostisering samt riskbedömning. Ny konceptuell modell och ny bedömning av huruvida området är lämpad för fortsatt NS måste då bedömas, baserat på tillräckliga kompletterande data. I denna back-up plan bör även finnas med ett alternativ som innebär förstärkt naturlig självrening, FNS (nyttjandet av FNS på klorerade alifat-förorenade akvifärer kommer troligtvis att öka i framtiden), bilaga ”Bakgrund och status”.

3/ Genomför provtagning enligt provtagningsplanen. Valda provpunkter inom och utom plymen provtas och analyseras på alla ursprungliga klorerade alifater och möjliga intermediärer. Även löst syre, nitrat, Fe^{2+} , sulfat och metan kan behöva analyseras i plymen men frekvensen och lämpligheten bedöms från fall till fall (se ”2:2/ Geokemiska data” i avsnitt 5.2.4 ovan). Provpunkter utanför plymen kan eventuellt helt undandras analys av nitrat, Fe^{2+} , sulfat och metan (avgörs från fall till fall).

Provtagningsfrekvens, antal provnivåer vertikalt samt var och i hur många punkter som detta behövs, avgörs platsspecifikt utifrån erfarenheter från NS-undersökningen (se bilagan ”Egenskaper, provtagning, analys”).

4/ Redovisa interimiska och slutliga resultat för ansvarig myndighet.

Efter att ovanstående punkter är genomförda och målen uppnåtts avslutas KNS. Förslag på vad sådant avslut bör innefatta ges i bilagan ”Grunder i NS-undersökning och KNS” (kapitel 5).

5.3.1 Förslag till arbetsplan för KNS av klorerade alifater samt avslut

- Välj ut, bland de existerande grundvattenrören, lämpliga punkter och provtagningsnivåer, som utifrån NS-undersökningen kan bedömas lämpliga för verifiering av prognos. Om modellering och utveckling av konceptuella modellen visar att dessa inte är tillräckliga i denna verifikationsfas (de är vanligtvis tillräckliga), får nya rör och nivåer placeras ut och provtas. Bland de gv-rör som provtas ska ingå bra placerade gv-rör utanför och nedströms plymen (förslagsvis bl.a. ”Point of compliance”). Dessa provtas för att säkerställa och verifiera att plymen inte ökar/förändrar sin utbredning så att human- och/eller miljöriskerna blir oacceptabla och/eller så att halterna i dessa inte överstiger, av ansvarig miljömyndighet förbestämda, rikt-/gränsvärden.
- Lämplig provtagningsfrekvens baseras på erfarenhet under NS-undersökningen av hur snabba halt- och utbredningsförändringarna varit. Ju snabbare förändringar desto oftare provtas grundvattnet. Hjälptill val av provpunkter, provnivåer och frekvens, se bilagan ”Egenskaper, provtagning, analys”.
- Varje prov från grundvattenrör i plymen analyseras på:
 - Aktuella föroreningar, inkl. intermediärer.
 - Löst syre, nitrat (NO_3^-), järn (Fe^{2+}), mangan (Mn^{2+}), sulfat (SO_4^{2-}), metan (CH_4) (frekvens, se punkt 3/ ovan).

- Mät grundvattennivåerna i gv-rören vid varje tillfälle.
- Inkludera provtagning och analys av annat ämne/parameter om ansvarig myndighet så kräver.
- Varje prov från grundvattenrör utanför plymen analyseras på:
 - Aktuella föroreningar, inkl. intermediärer.
- (•) Prov från grundvattenrör utanför plymen analyseras på:
 - Löst syre, nitrat (NO_3^-), järn (Fe^{2+}), mangan (Mn^{2+}), sulfat (SO_4^{2-}), metan (CH_4). Huruvida denna punkt behöver realiseras samt provfrekvens styrs av platsspecifika reaktionsmekanismer, se punkt 3/ ovan.
- Aktivera plan för åtgärdsalternativ/back-up plan om analysresultaten visar
 - att plymen ökar/förändrar sin utbredning så att human- och miljöriskerna hotas/ökar och/eller på annat sätt omkullkastar fortsatt KNS
 - att halterna i gv-rör utanför plymen överstiger, av ansvarig miljömyndighet förbestämda, rikt-/gränsvärden
 - i en ny prognos (som utförs efter varje provtillfälle) med hög säkerhet att den totala reduktionen går betydligt långsammare än tidigare prognos så att de prognostiserade slutmålen ej kommer att nås.
- Förutsatt att initiering och kontroll av KNS har gått utan problem så avslutas KNS-fasen när uppsatta efterbehandlingsmål (inkl. åtgärds mål) nåtts och kontrollerats. Se vidare i bilagan ”Grunder i NS-undersökning och KNS”.

5.3.2 Sammanfattning KNS och avslut

Ovanstående sammanfattas i tabell 4. I tabellen anges vad som vanligtvis behövs för genomförande av KNS. Punkter/uppgifter som är markerade med ifyllda svarta rutor är sådana som vanligtvis är nödvändiga. Punkter markerade med vita tomma rutor är sådana som inte är nödvändiga men som kan behöva utföras av platsspecifika orsaker.

Tabell 4. Tabellerad implementering av KNS. Legend: ■ Ska utföras. □ Ej generellt nödvändig, beslutas från fall till fall.

KONTROLL / KNS SAMT AVSLUT	
Antal/placering av grundvattenrör	
■	De grundvattenrör som nyttjats under föregående NS-undersökning (tabell 3) ^{1/}
Provpunkter, frekvens, provnivåer	
■	Provpunkter, frekvens och provnivåer, se bilaga ”Egenskaper, ...” samt bilaga ”Verktyg ...”
Geokemiska data, kan analyseras direkt i fält i prov från ovanstående gv-rör ^{2/}	
■	Väljs utifrån erfarenheter från föregående NS-undersökning
Geokemiska data, analyseras på laboratorium i prov från ovanstående gv-rör ^{2/}	
■	Väljs utifrån erfarenheter från föregående NS-undersökning
Ämnesdata, analyseras på laboratorium i prov från ovanstående gv-rör ^{3/}	
■	Väljs utifrån erfarenheter från föregående NS-undersökning
Reservplan	
□	Realisera reservplan (vid behov)
Redovisning och avslut	
■	Redovisa med lämplig frekvens och omfattning resultat, moderingar, prognoser, utfall etc. för myndighet och övriga berörda. Avbryt om målen inte nås på acceptabelt sätt. I annat fall genomför avslut (se vidare bilaga ”Grunder i NS-undersökning och KNS”).

1/ Vid behov utöka eller reducera antal provpunkter och provnivåer utifrån erfarenheter från föregående NS-undersökning och förfinad konceptuell modell.

6 FÖRKORTNINGAR OCH FÖRKLARINGAR

1,1-DCE	1,1-dikloreten.
Abiotisk	Icke-biologisk, d.v.s. stöder kemiska och/eller fysikaliska processer.
Alifat	Kolväte (d.v.s. molekyl bestående av kol och väte) som har raka eller grenade bindningar mellan kolatomerna. Bindningarna kan vara enkla, dubbla eller trippla men alifat har inte någon aromatisk ringstruktur (sådana kolväten kallas istället vanligtvis för aromater). Alifater kan delas in i alkaner, alkener och alkyner.
Alkan	Alifat som endast har enkelbindning/-ar mellan kolen. Även kolväte med ett kol ingår i definitionen. Några vanliga klorerade alkaner är TCA, CT, DCM etc.
Alken	Alifat med minst två kol med dubbelbindning/-ar mellan kolen. Alken har minst en sådan bindning (om det finns två sådana bindningar har den minst tre kol och kan då kallas di-alken etc.). De vanligaste klorerade alkenerna är PCE, TCE, DCE och VC.
Alkyn	Alifat med trippelbindning mellan två kolatomer. Alkyn har minst en sådan bindning. Relativt sällsynta föreningar (reaktiva). Exempel på alkyn som endast består av kol och väte är acetylen.
Biotisk	Biologisk.
BOD	Biologisk syreförbrukning. Ett mått på biologiskt nedbrytbart material.
BTEX	Bensen, Toluen, Etylbensen, Xylener.
CA	Monokloreten, kloreten.
CF	Triklormetan, kloroform.
Cis-DCE	Cis-1,2-dikloreten.
CM	Klormetan, monoklormetan, metylklorid.
CT	Tetraklormetan, koltetraklorid.
DCA	Dikloreten.
DCE	Dikloreten.
DCM	Diklormetan.
DNA	Deoxyribonukleinsyra.
DNAPL	”Dense Non-Aqueous Phase Liquid”, vätskeförening som är tyngre än vatten och bara delvis lös i vatten.
DO	Löst syre.
Etan	Icke-klorerad alkan, H_3C-CH_3 . Bl.a. produkt vid nedbrytning av eten.
Eten	Icke-klorerad alken, $H_2C=CH_2$. Bl.a. produkt vid reduktiv deklorering av vinylklorid.
FNS	Förstärkt naturlig självrening.
HCA	Hexakloreten.
Intermediär	Mellanprodukt (”dotterprodukt”). Ämne som bildas av ett annat ämne vid nedbrytning och som inte är fullständigt mineraliserat; har vanligtvis potential att vidare bli nedbrutet.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
Klorerade alifater	Klorerade lösningsmedels kemiska tillhörighet.
Klorerade lösningsmedel	Enligt Kemikalieinspektionen ”kolväten med en till två kolatomer och där flera väteatomer är utbytta mot kloratomer”.
KNS	Kontrollerad naturlig självrening (kallas ibland alternativt för övervakad naturlig självrening).

Koc	Jordens organiska kolinnehålls fördelningskoefficient
Kow	Oktanol-vattens fördelningskoefficient
Källterm	Fria fas, vanligtvis kopplad till någon utsläppspunkt, källa. När den fria fasen når grundvattnet löser delar av innehållet ut i vattnet och bildar då en löst ”föroreningsplym”.
LNAPL	”Light Non-Aqueous Phase Liquid”, vätskeförening som är lättare än vatten och bara delvis löslig i vatten.
Massflux	Mängd av förorening per areaenhet och per tidsenhet. Med massflux menas alltså mängd (massan) av ett ämne/förening i en plym som per tidsenhet passerar en transekt vinkelrät mot grundvattenflödet.
Matris	Material/omgivning i vilken förorening föreligger, vanligtvis jord eller berg (förorening då i bergsprickor) men kan även vara vatten, sällan luft.
MC	Metylenklorid, äldre benämning för DCM.
Mol	Förhållandet mellan ett ämnes vikt i gram och ämnets molvikt.
(m)RNA	Messenger RNA.
NS	Naturlig självrening.
ORP	Redoxpotential.
PCA	Tetrakloreten, äldre benämning är perkloreten.
PCE	Tetrakloreten, äldre benämningar är perkloretylen och tetrakloretylen.
PCR-teknik	Polymerase chain reaction (teknik för analys av gener)
Residual	Återstående/kvarvarande förorening, vanligtvis i fast matris.
RNA	Ribonukleinsyra.
Smear zone	Zon eller area där fri produkt i jorden smetats ut under inverkan av fluktuerande grundvattennivåer. Främst applicerbar på DNAPL.
Stagnant	Icke rörlig.
$t_{1/2}$	Halveringstid.
TCA	Trikloretan.
TCE	Trikloretan, äldre benämning är trikloretylen.
TEA	Slutlig elektron acceptor (”terminal electron acceptor”).
TeCA	Nyare benämning på tetrakloreten.
<i>Trans</i> -DCE	<i>Trans</i> -1,2-DCE.
Transekt	En tvärsektion genom vilken grundvattnet flödar.
US EPA	Amerikanska naturvårdsverket (U.S. Environmental Protection Agency).
USGS	U.S. Geological Survey
VC	Vinylklorid, monokloreten.

Bilaga:
Bakgrund och status

Innehållsförteckning

1	KORT BAKGRUND	3
2	INTERNATIONELL STATUS	6
2.1	INTERNATIONELLA VÄGLEDNINGAR.....	6
2.1.1	USA.....	6
2.1.1.1	US EPA.....	6
2.1.1.2	AFCEE.....	10
2.1.1.3	NFCSE.....	10
2.1.1.4	NCDWM.....	10
2.1.1.5	RTDF/ITRC.....	11
2.1.1.6	Minnesota Pollution Control Agency.....	11
2.1.1.7	Sandia National Laboratories.....	11
2.1.1.8	State of New Hampshire.....	11
2.1.2	EU.....	11
2.1.2.1	Danmark.....	12
2.1.2.2	Finland.....	13
2.1.2.3	Tyskland.....	13
2.1.2.4	Nederländerna.....	13
2.1.2.5	Storbritannien.....	14
2.2	INTERNATIONELLA ERFARENHETER.....	14
2.2.1	Fältundersökningar.....	14
2.2.1.1	USA.....	14
2.2.1.2	EU.....	16
2.2.2	Internationell utvärdering.....	16
2.3	FÖRNYAD INRIKTNING.....	20
2.3.1	NS-utförande.....	20
2.3.2	Förstärkt naturlig självrening (FNS).....	22

BILAGA: BAKGRUND OCH STATUS

Bilaga till vägledning: Naturlig självrening av klorerade alifater

Referenser i denna bilaga ges listade i den separata bilagan "Referenser".

1 KORT BAKGRUND

Det var under 1980-talet som NS fick sitt inofficiella genombrott i USA. Det var delvis orsakat av erfarenheter från olika kontrollprogram avseende spridning av petroleumprodukter i grundvatten till viktiga recipienter. Utfallet av åtskilliga sådana program indikerade att föroreningshalterna i plymen med tiden minskade avsevärt mer än vad som kunde tillskrivas rent kemiska, fysikaliska och hydrogeologiska faktorer. Vanliga hydrogeologiska modeller gav prognosutfall som inte stämde med verkligheten. Programmen och modellerna indikerade vid flertal tillfällen att plymen skulle komma att utgöra ett hot mot någon recipient men detta skedde mindre frekvent i realiteten. När man där- efter förde in en biologisk nedbrytningsmodul i dessa program, samt undersökte plymerna m.a.p. inputvärden (mikrobiella halveringstider) till sådan beräkningsmodul, så fann man istället avsevärt bättre överensstämmelse (Mahaffey, 1997).

Med tiden utvecklades en hel undersökningsstrategi som inkluderade hänsyn till biologisk nedbrytning av petroleumprodukter i grundvattnet som kunde ligga till grund för prognoser av plymens framtida förlopp (sammantaget här benämnt NS-undersökning) samt ett efterföljande kontrollprogram för att följa upp utfallet i prognoserna (här benämnt KNS). Strategin togs fram genom integrering av olika kunskapsdiscipliner som geologi, hydrogeologi, hydrologi, kemi, biokemi och mikrobiologi. Strategin inkluderade bl.a. prognostisering av föroreningen öde med koppling till platspecifika krav på hur lång tid denna reduktion kunde tillåtas att fortgå tills uppsatta sluthalter uppnåddes.

Under förutsättning att NS-undersökningen klart indikerade att dessa krav kunde uppnås började KNS betraktas som en form av passiv efterbehandlingsmetod. NS av petroleumprodukter fick sitt officiella genombrott under 1990-talet i USA då deras "National Research Council" och "Department of Defense" meddelade att detta var, under vissa förutsättningar, en accepterad metod för behandling av sådana föroreningar.

NS var under 1980-talet i princip enbart associerat till petroleumprodukter. Acceptans och nyttjande av NS på klorerade alifater kom betydligt senare.

Före 1980 ansågs kloreter vara i princip nästan icke-nedbrytbara. Under 1980-talet började dock undersökningsresultat visa att PCE och TCE kunde brytas ned mikrobiellt. Före mitten av 1990-talet ansågs att mikroorganismer enbart kunde bryta ned klorerade etener via co-metabolism. I mitten av 1990-talet övergavs detta synsätt till förmån för resultat som visade att klorerade etener kunde omvandlas av mikroorganismerna i en sammantagen energigivande process via reduktiv deklorering. I detta ingår vad man

idag kallar klorrespiration ("chlororespiration") och processen utförs avsevärt snabbare än den tidigare ansedda enbart förhärskande co-metabolismen (Bradley, 2003).

I slutet av 1990-talet ansåg Amerikanska Naturvårdsverket (US EPA) att det förelåg tillräckligt med underlag och bevis för att NS av klorerade alifater i vissa fall kan vara en accepterad behandlingsmetod för klorerade alifater i grundvatten. Man presenterade då en manual ("protocol") och ett direktiv, kopplat till vilka förutsättningar och undersökningsstrategier som krävdes för att genomföra KNS (se nästa kapitel).

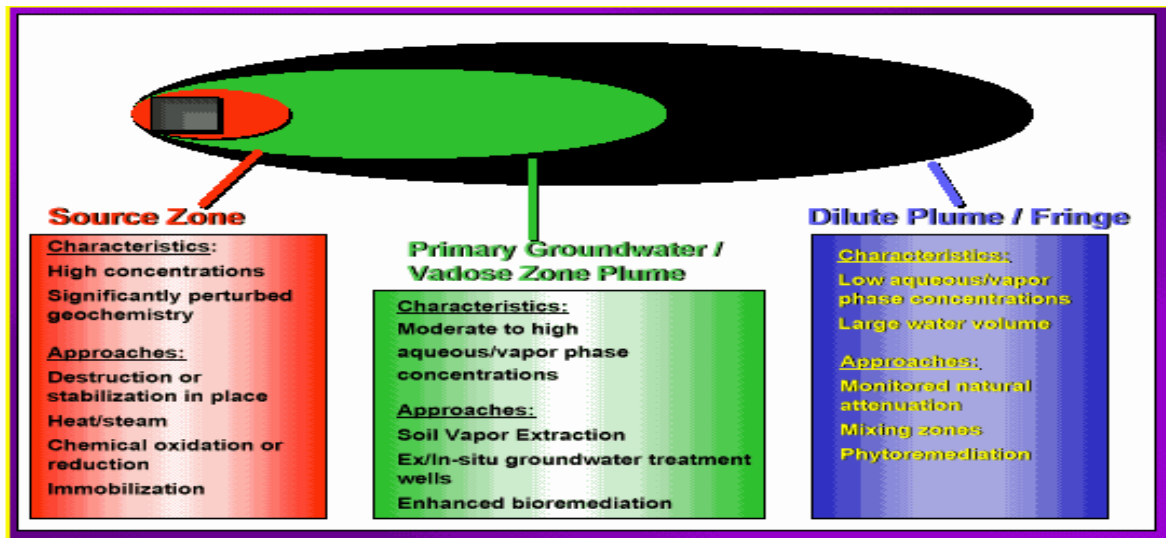
KNS har under årens lopp sällan använts internationellt som en ensam efterbehandlingsmetod. En stor andel av områden där naturlig självrening har applicerats har innan genomgått någon form av aktiv saneringsåtgärd. Vanligtvis har detta innefattat borttagning av föroreningskällan. I flertal fall har det därtill inneburit att KNS applicerats på en del av förorenat område. Övriga delar har dessförinnan eller under KNS-tiden genomgått någon annan typ av sanering.

I betraktandet av möjliga efterbehandlingsmetoder är KNS i de allra flesta fall begränsade till grundvattnet efter att andra efterbehandlingsmetoder tagit bort huvuddelen av föroreningen. Det sistnämnda kan låta enkelt men det har historiskt konstaterats att det i bl.a. klorerade alifatförorenade områden har varit svårt att avgöra hur mycket av den totala föroreningsmängden som egentligen tagits bort med aktiv sanering av källan. Detta p.g.a. att det från början varit svårt att lokalisera föroreningarna. Situationen är densamma än idag (NAVFAC, 2007) och kan generera osäkerheter i bedömning av lämpligheten att applicera NS-undersökning, även efter att aktiv sanering utförts i hotspot.

Under de allra senaste åren har naturlig självrening av klorerade alifater utvecklats starkt genom s.k. förstärkt naturlig självrening (FNS), alternativt enbart kallad förstärkt självrening. En av flera viktiga grenar inom detta område är att öka närvaron av löst väte genom att tillföra miljövänlig kolkälla som lätt kan fermenteras. Ytterligare information om FNS ges i slutet av denna bilaga.

Någon NS-undersökning med efterföljande KNS/FNS av klorerade alifater har ännu inte veterligen genomförts i Sverige eller officiellt dokumenterats. En av de primära orsakerna kan vara att det hittills inte funnits någon svensk beskrivning eller dokumenterad erfarenhet av hur naturlig självrening av klorerade alifater bör tillämpas i Sverige. Behov bedöms dock finnas i Sverige att implementera naturlig självrening på grundvattenområden förorenade med klorerade alifater.

I figur 1 och tabell 1 ges flertal exempel på kombinationer av KNS/FNS och aktiva metoder. FNS tas bl.a. upp i slutet av denna bilaga. De aktiva metoderna diskuteras dock inte vidare i denna vägledning. Den intresserade hänvisas istället till WSRC (2004b), WSRC (2000), Englöv m.fl. (2007) samt Larsson och Lind (2001). För den intresserade presenterar därtill NAVFAC (2007) en diagrammässig summering av historiska data av andel av föroreningskälla (DNAPL, d.v.s. av likartad typ som klorerade alifater) som olika aktiva efterbehandlingsmetoder i realiteten tagit bort.



Figur 1. Ex. på integrering av KNS av klorerade alifater och aktiva metoder (WSRC, 2000).

Tabell 1. Bedömd integrering av KNS av klorerade alifater och aktiva metoder (WSRC, 2004b).

Source Treatment Method	Attenuation Process →						
	Reduced loading / flux	Biotic degradation of parent solvents	Biotic degradation of daughter compounds	Abiotic degradation of parent solvents	Abiotic degradation of daughter compounds	Sorption	Dispersion
Physical Removal							
excavation	⊕/○	○	○	○	○	○	○
excavation with electron donor (e.g. peat) added to backfill	⊕	⊕	○	○	○	⊕/○	○
soil vapor extraction	⊕	○	○	○	○	○	○
Chemical Extraction Methods							
cosolvents	⊕	⊕	○	○	○	○	○
surfactants	⊕	○	○	○	○	○	○
Physical Containment							
walls/caps/floors	⊕	⊕	○	○	○	○	⊕
Chemical Oxidation							
peroxide/permanganate/persulfate	⊕	●	⊕	●	○	○	○
Energy Based Treatments							
electrical resistance heating (e.g., six phase)	⊕	○	○	○	○	○	○
steam heating (e.g., DUS)	⊕	○	○	○	○	○	○
hydrous pyrolysis (steam heating with added air/oxygen)	⊕	●/○	⊕	●	○	○	○
radio frequency heating	⊕	○	○	○	○	○	○
electro-osmosis	⊕	○	○	○	○	○	○
sonic	⊕	○	○	○	○	○	○

⊕ = technology benefits or enhances the designated natural attenuation process
 ○ = neutral -- the technology does not substantively impact the designated natural attenuation process
 ● = negative -- the technology provides adverse conditions for the designated natural attenuation process
 note -- short-term impacts (e.g., oxygen introduced by SVE) that dissipate quickly after completion do not influence rating

2 INTERNATIONELL STATUS

2.1 Internationella vägledningar

Ett flertal internationella dokument finns idag gratis tillgängliga på Internet som beskriver olika strategier för genomförandet av NS av klorerade alifater. De flesta är baserade på protokoll från Amerikanska Naturvårdsverket (US EPA) men kan variera i sina angreppssätt, beroende till del på institutionens, statens eller landets specifika krav och regler. I det följande ges information om de internationella vägledningar som hittills är mest kända.

2.1.1 USA

2.1.1.1 US EPA

US EPA utkom 1998 med sitt protokoll för NS av klorerade lösningsmedel (US EPA, 1998), samt 1999 med ett kompletterande direktiv ("US MNA Directive") (US EPA, 1999a) med tillägg (US EPA, 1999b). Strategin i US EPA-protokollet är i huvudsak följande:

- Utvärdera all tillgänglig platsspecifik information och ta fram en första konceptuell modell.
- Utifrån vad som bedöms fattas för tillfredställande konceptuell modell genomför undersökning av hydrogeologiska förhållanden, föroreningssituation, elektronacceptorer, elektrondonatorer, andra faktorer/parametrar etc. De sistnämnda ska inkludera data från den mest förorenade delen av pplymen så att värdering kan göras enligt ett s.k. "screening schema", se tabell 2a och tabell 2b (datoriserad version finns i BIOCHLOR:s excelfil (US EPA, 2002b); information om BIOCHLOR ges i bilagan "Verktyg för potential och prognos" till föreliggande vägledning). MPC (2006) har nyligen kommit ut med några mindre justeringar, tabell 2b, fortfarande med samma betygsbedömning. Som en röd tråd i betygssystemet ligger undersökning av tre s.k. huvudbevis ("Three lines of evidence") med underliggande delbevis (bevisen beskrivs i bilagan "Grunder i NS-undersökning och KNS").
- Bedöm om pågående bionedbrytning är tillfredställande genom användande av betygssystemet, tabell 2a – tabell 2b, samt beräkna dess hastigheter (t.ex. med modelleringsprogrammet BIOCHLOR, beskrivs i bilagan "Verktyg....").
- Förfina den konceptuella modellen (information om detta kan bl.a. fås i ITRC, 1999), inklusive klargör aktuell, och framtida potential för, påverkan på olika receptorer (för svensk del: i princip alla de receptorer som ligger till grund för de svenska riktvärdena).
- Utvärdera om NS är tillfredställande bl.a. utifrån krav från ansvarig myndighet, t.ex. med datorprogrammet BIOCHLOR (numera bör även bl.a. REMChlor beaktas, se bilagan "Verktyg....").
- Utvärdera behov av, och om sådant föreligger, metoder för avlägsnande av källa/minskning i föroreningsmängd.

- Om NS-undersökningen visar att NS, ensam eller i kombination med andra metoder, kan appliceras på området, ta fram en NS-specifik långtidsplan för kontroll av föroreningsituationen.
- Presentera resultaten på ett visuellt förståeligt sätt för ansvarig miljömyndighet.

En central del i US EPA (1998) är att NS-undersökningen ska vila på de ovan nämnda tre huvudbevisen. De två första bevisen baseras på fältdata och det tredje på laboratoriedata. Fältdata, såsom haltmätningar av förorening och geokemiska indikatorer i lämpliga punkter i grundvattnet samt över tid, ska visa att plymen inte utgör och inte kommer att utgöra något oacceptabelt hot samt att en betydande del av haltreduktionen beror av biologisk nedbrytning. Om dessa data inte ger entydiga bevis behövs det tredje huvudbeviset som består av utfall från mikrobiella nedbrytningsstudier.

Flertal NS-undersökningar i USA i slutet av 1990-talet baserades på betygssystemet i tabell 2a – tabell 2b. Under 2001 presenterade US EPA en utvärdering, dels av betygssystemet, dels av själva NS-protokollet i vilket betygssystemet ingår, baserat på dittills erhållna erfarenheter i fält (US EPA, 2001). Utvärderingen sammanfattas i separat avsnitt nedan. Observera att betygssystemet främst gäller för klorerade etener (i viss mån även klorerade etaner).

Wilson (2002) kritiserar nämnda betygssystem och menar att man inte bör lägga alltför stor vikt på utfallet. Fastän betygssystemet indikerat att det inte pågår någon signifikant NS så har direkta fältanalyser visat det motsatta. Låga betyg från tabell 2a - tabell 2b bör alltså inte användas som bevis på att NS inte pågår i signifikant utsträckning. Wilson föreslår att tabell 2a (samt tabell 2b) kompletteras med bedömning enligt tabell 3.

År 2004 utkom US EPA med ett dokument som bl.a. beskriver faktorer och egenskaper som är viktiga att känna till inför undersökning av ett områdes lämplighet att genomgå KNS förorenat med flyktiga kolväten, inkl. klorerade dito (US EPA, 2004b). Dokumentets syfte är att identifiera nödvändiga data och sätt för att utvärdera metoder som är lämpliga för undersökning och bedömning av KNS effektivitet. Rapporten ger utmärkt information om hur och varför vissa parametrar ska undersökas för att finna tillfredställande underlag för beslut om KNS. Bland många bra exempel kan nämnas beskrivning av hur olika tidsintervallmätningar av säsongsmässiga haltvariationer i ett grundvatten kan ge olika resultat. Detta beskrivs mer ingående i bilagan "Egenskaper, provtagning, analys".

Tabell 2a. Screening schema/betygsystem. Analytiska parametrar och enskilda delbetygsvärden för preliminär screening av pågående bionedbrytning av klorerade alifater (US EPA, 1998; AFCEE, 1996).

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

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

Bedömning av summerade delbetyg:

Score	Interpretation
0 to 5	Inadequate evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics
6 to 14	Limited evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics
15 to 20	Adequate evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics
> 20	Strong evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics

*reductive dechlorination

Tabell 2b. Tillägg och modifieringar till US EPA (1998), tabell 2a (MPCA, 2006).

Analyte	Concentration in Most Contaminated Zone	Interpretation/Comments	Points
Manganese (II)	>1 mg/L	Anaerobic oxidation of cDCE possible	2
Methane ^a	>.01 mg/L	Ultimate reductive breakdown product	2
	>1	Vinyl chloride accumulates	3
	<1	Vinyl chloride oxidizes	
pH ^a	5<pH<9	Tolerated range for reductive pathway	Inga "Points" utanför intervall

Tabell 3. Värdering av olika delbevis för att bedöma sannolikheten att anaerob reduktiv deklorering pågår i ett område. Ju högre positivt summavärde desto större sannolikhet (Wilson, 2002).

Type of Evidence	Positive Findings	Negative Findings
Terminal Electron Accepting Process	0.07	-0.15
Hydrogen	0.10	-0.15
Oxidation Reduction Potential	0.07	-0.15
Dissolved Organic Carbon	0.04	-0.10
BTEX	0.02	-0.10
TPH	0.02	-0.05
Oxygen	0.03	-0.15
Temperature	0.01	-0.01
pH	0.01	-0.10
Dichloroethene	0.63	0.80
Vinyl Chloride	0.95	0.40
Ethene and Ethane	0.78	0.25
Methane	0.43	0.38
Chloride	0.50	0.30

Ovan givna betygssystem gäller främst för klorerade eten-föreningar i akviferer. Andra klorerade alifater som inte betygssystemet är lämpat för är t.ex. metylklorid som kan brytas ned under aeroba förhållanden. De redoxförhållanden som är till fördel för deklorering av kloreter behöver alltså inte nödvändigtvis vara speciellt fördelaktiga för omvandling/nedbrytning av andra klorerade alifater. Därtill tar betygssystemet inte hänsyn till abiotisk nedbrytning av klorerade alifater, som i undantagsfall kan vara signifikant.

Slutlig utvärdering av om ett område är lämpat att genomgå KNS ska inte baseras på ovan givna betygssystem. Det ska endast användas som grovre vägledning. Utvärdering, baserad på betygssystemet, ska alltid göras i samspel med andra värderingsverktyg, inte

minst datorprogram för modellering av total reduktionskapacitet och biologisk reduktionskapacitet. Närvaro av metaboliska intermediärer och/eller slutliga mineraliseringsprodukter (t.ex. CO₂) indikerar visserligen nedbrytning men inte med vilken hastighet denna sker. Nedbrytningshastigheten är en viktig platsspecifik faktor som indikerar om KNS kan vara lämplig för området. Vidare, enbart starkt reducerade förhållanden (mycket lågt redox) är inte en garanti för att det finns mikroorganismer i akvifären som är kapabla att bryta ned förorening, ej heller att deklorering pågår.

Det finns numera indikationer eller bevis på att nedbrytning (mer eller mindre signifikant) av *cis*-DCE och VC kan ske vid redox som motsvarar järn- eller mangan-reducerande förhållanden (alltså inte enbart vid mycket låga redox). Därtill, betygssystemet tar inte hänsyn till eventuell platsspecifik abiotisk nedbrytning av klorerade etener i närvaro av t.ex. järninnehållande magnetitmineral i akvifären eller av järnsulfid. Tyvärr finns ännu inga bra och pålitliga sätt att erhålla svar på huruvida betydande abiotiska reaktioner sker i en akvifär (MPCA, 2006).

2.1.1.2 AFCEE

Redan 1996 utkom U.S. Air Force Centre for Environmental Excellence (AFCEE) med vägledning för genomförande av NS av klorerade alifater (Wiedemeier m.fl., 1996; AFCEE, 1996). En stor del av innehållet applicerades fullt ut i det två år senare utkomna US EPA protokollet (se ovan) i vilket bl.a. "Lines of Evidence", d.v.s. primära, sekundära och tertiära bevis har stor tyngd. Emellertid, vid denna tidpunkt hade inte beräkningsprogrammet BIOCHLOR ännu kommit ut. Istället hänvisade man till begränsad användning av det delvis likartade programmet Bioscreen (US EPA, 1997) som man i dag vet är mindre lämpat för NS av klorerade alifater. Istället rekommenderas nu alltså BIOCHLOR, bl.a. av AFCEE och US EPA. Nämnda vägledning (d.v.s. Wiedemeier m.fl., 1996) anses som det första betydande i sitt slag för NS av klorerade alifater och har alltså till stora delar varit styrande för US EPA protokollet.

AFCEE har under senare år utkommit med en rad viktiga dokument som kan vara till stöd både i den tekniska och vetenskapliga förståelsen av KNS och FNS. Dessa dokument finns refererade till på flera ställen i föreliggande väglednings bilagor.

2.1.1.3 NFCSE

En gren inom amerikanska marinen, NFCSE (Naval Facilities Centre Engineering Service Centre, Dept of the Navy, USA), gav 1998 ut en vägledning för NS av bl.a. klorerade alifater (NFCSE, 1998; Wiedemeier och Chappelle, 1998). Principiellt sett är upplägget likartat vägledningen som kom ut samma år från US EPA (se ovan). Den senare är emellertid betydligt mer ingående i sin beskrivning av bevisen som måste tas fram för att visa på områdets potential för NS för klorerade alifater. En viktig del som dokumentet från US EPA inte tar upp i någon större utsträckning, men som tas upp i NFCSE, är alternativplan/back-up plan för åtgärder ("Contingency plan"), samt insamling av data som underlag för eventuellt verkställande av sådana åtgärder. Dessa planer måste snabbt kunna sättas in i det fall förorening börjar utgöra hot mot människa och/eller miljö.

2.1.1.4 NCDWM

North Carolina Division of Waste Management (NCDWM) gav 2000 ut en vägledning för att utföra NS-undersökning av klorerade alifater (NCDWM, 2000). Vägledningen, som går igenom huvudstegen i undersökningen, är i princip upplagd på samma sätt som

vägledningen från US EPA (se ovan). Den förra är dock mycket mer allmänt skriven och ger inga exempel på utförandet.

2.1.1.5 RTDF/ITRC

Remediation Technologies Development Forum, USA (RTDF) utgav 1997 en vägledning för NS av klorerade alifater (RTDF, 1997). Denna gavs åter ut 1999, nu genom ITRC, med marginell förändring (ITRC, 1999). Rapporten/vägledningen är allmänt skriven. Den ger inte någon djuplodande beskrivning av utförande. Den innehåller dock kostnadsjämförelse mellan KNS och "Pumpa och rena"-metoden, där KNS beskrivs vara ca 60 % billigare. Tidsaspekten kan emellertid vara till KNS nackdel. Därtill, för den intresserade ges i dokumentet ett schema över de biologiska och icke-biologiska nedbrytningssteg som idag är kända för klorerade alifater (information i bilagan "Nedbrytning" täcker detta). En stor del av dokumentet tar upp svar på frågor som bl.a. myndigheter och allmänhet ställt avseende NS-undersökning och KNS.

2.1.1.6 Minnesota Pollution Control Agency

Miljömyndigheten i Minnesota har tagit fram en vägledning för NS-undersökning av klorerade alifater i grundvatten (MPCA, 1999). Den utgavs 2006 i en reviderad version (MPCA, 2006). Vägledningen baseras till stora delar på US EPA (1998), bl.a. betygssystemet (något modifierat jämfört med tabell 2 ovan), de tre huvudbevisen samt beskrivning av att prognostisera föroreningens framtida öde. En hänvisning görs i dokumentet till en sida på Internet hos US EPA på vilken man on-line kan utföra flera av de beräkningar som krävs i en NS-undersökning. Internetsidan är fokuserad på NS av petroleumprodukter men innehåller till del verktyg som kan användas också för NS-undersökning av klorerade alifater (US EPA, 2003).

2.1.1.7 Sandia National Laboratories

År 1999 gav Sandia Nat. Lab., USA, ut ett dokument som beskriver generell gång för alla tänkbara KNS-applikationer, däribland för klorerade alifater (SANDIA, 1999). Kopplat till dokumentet lanserades 2001 en sida på Internet på vilken man i grova drag kan undersöka potentialen för KNS i varje enskilt fall (SANDIA, 2001). På internetsidan kan anges ett antal förutsättningar och den efterföljande automatiska utvärderingen baseras till avsevärd del på det betygssystem som ges i tabell 2 ovan.

6.1.1.8 State of New Hampshire

State of New Hampshire, USA, utkom 1999 med en vägledning för genomförandet av NS av både klorerade alifater och petroleumprodukter (SNH, 1999). Vägledningen baseras till del på de tre bevis som presenterades i US EPA (1998).

2.1.2 EU

Projekt i Europa som pågår eller redan utförts kopplade till NS-undersökning och KNS av klorerade alifater är avsevärt färre än för petroleumprodukter. Omfattningen av fullskaleutföranden av KNS av klorerade alifater är hittills inte lika omfattande som i USA.

CORONA (Confidence in forecasting of natural attenuation as a risk-based groundwater remediation strategy) var ett multinationellt FoU-projekt som ingick inom EU:s femte ramprogram med koordinatorsäte i England (Univ. of Sheffield). Projektet syftade till att öka säkerheten i kvantifiering, värdering och prognostisering av naturlig självrening av grundvattenföroreningar genom att stärka den vetenskapliga basen som NS bygger

på. Detta nyttjas nu genom att kontinuerligt utveckla enkla och robusta ingenjörswerktyg som är kopplade till undersökningar av föroreningsplymers beteende på sex olika platser i Europa. Bland de föroreningar som undersöks ingår klorerade alifater (Corona, 2004). Inom projektet planerades framtagning av beräkningsprogram för bl.a. NS av klorerade alifater (Corona, 2004b). Ett antal olika dokument som behandlar bl.a. screening och analytiska modeller samt excelbaserad beräkningsmodell utkom 2005 (Corona, 2005; Lerner, m.fl., 2005).

NICOLE (Network for Industrially Contaminated Land in Europe) är ett europeiskt FoU-nätverk, finansierat av medlemmar samt med FoU-bidrag från EU:s ramprogram. Sätet för koordination av NICOLE ligger i Nederländerna. Nätverket syftar till att identifiera behov, och öka utbyte, av FoU samt söka finansiering och genomföra FoU med fokus på förorenade områden via samarbete med andra nätverk (www.nicole.org).

Elva europeiska företag med förorenade platser deltar i nätverksprojektet. På en del platser utförs forskning i samarbete med forskningsinstitut (t.ex. TNO) och universitet. Platserna har betydande variation i geologi och föroreningstyp. Några av platserna är förorenade med klorerade kolväten. Platsernas potential för KNS undersöks till stor del baserat på strategier formulerade av US EPA (bl.a. primära, sekundära och tertiära bevis). Några platser har gett indikationer på att KNS kan appliceras som ensam metod, på några andra platser i samspel med någon aktiv metod och på ytterligare några platser har KNS inte vara lämpat alls.

Utifrån erfarenheterna kommer en s.k. "Best practice plan" tas fram, inklusive presentation av de analysparametrar och övriga data som behövs för optimal teknikimplementering. Man kommer också att presentera en mall som kan vara till hjälp för att grovt avgöra ett områdes KNS-potential (likt betygssystemet presenterat i tabell 2).

Under 1999 togs ett dokument fram inom NICOLE som bl.a. visade vilka protokoll som då ansågs relevanta för NS av klorerade alifater (Nicole, 1999). Man angav tre protokoll/vägledningar för NS av klorerade alifater. Dessa tre (RTDF, 1997; AFCEE, 1996; Nobis, 1998) beskrivs i denna bilaga.

Incore (2003), som baseras på rapporten Incore (2001), redovisar en litteraturstudie om bl.a. existerande manualer/vägledningar för NS av klorerade alifater. Därtill, av de klorerade kolväteplymer som man funnit beskrivna i litteraturen fann man att drygt 70 % av plymerna var mycket långa, upp till maximalt 2,2 km.

Det pågående projektet ENACT (SNOWMAN-projekt) avser att utvidga existerande vägledningar för NS av klorerade alifater, bl.a. med att tillföra analys av stabila klorisotoper (ENACT, 2008).

Nedan ges information som gäller specifikt för några enskilda EU-länder.

2.1.2.1 Danmark

Ingen dansk vägledning avseende NS av klorerade alifater har hittills (2007/08) gått att finna. Vad gäller undersökningar i Danmark som har koppling till NS i allmänhet är dessa framför allt kopplade till grundvattenplymer från deponier. I detta fall har fokus alltså inte lagts specifikt på klorerade alifater. Det har dock utförts ett mindre antal undersökningar (några i fullskala, andra i labb- eller pilotskala) riktade mot NS av klorera-

de alifater (Miljöstyrelsen, 2007; Riis m.fl., 2000; Rügge m.fl., 1998). En mer generell vägledning för riskbedömning och sanering i vilken bl.a. NS omnämns är "Guidelines for remediation of contaminated sites" (Miljöstyrelsen, 2002). Generellt anges att oacceptabel risk för nyttjande av grundvatten i Danmark föreligger om förbestämda krav inte uppnås motsvarande en transporttid på 1 år eller 100 m nedströms källan.

Det synes främst vara för utläckage från deponier som KNS hittills använts i Danmark. KNS anses ha potential att godtas i Danmark om de krav som ställs i amerikanska protokoll kan uppnås. För klorerade alifater bör det då vara främst det från Amerikanska Naturvårdverket (se ovan). Därtill anges att KNS vid deponier ska utvärderas varje 20- till 30-års intervall för beslut om KNS kan få fortsätta (Incore, 2003).

2.1.2.2 Finland

Ingen generell finsk vägledning för NS av klorerade alifater har gått att finna. Man har dock gett ut en publikation om NS som anses vara ett del-underlag i framtida framtagande av vägledning för bl.a. klorerade alifater (Tuomi och Vaajasaari, 2004). Publikationen behandlar kontrollerad naturlig självrening (KNS), specifikt processer som ligger till grund för NS och situationer då NS lämpar sig för sanering. I publikationen, som även berör rutinerna och metoderna i andra länder, ges exempel på den naturliga självreningspotentialen för oljekolväten (men ej klorerade dito) under finska förhållanden.

2.1.2.3 Tyskland

Enligt de federala lagarna ska hänsyn tas till NS-processer vid riskbedömningar av grundvattenföroreningar. Ingen offentlig tysk federal vägledning för undersökning av NS av klorerade alifater har gått att finna. Eventuellt är en vägledning, framtagen av ITVA, federalt grundad (ITVA, 2004). På regional nivå har "State EPA (LfU) of Baden-Württemberg" tagit fram ett förslag/utkast (en form av vägledning) till genomförandet av NS-undersökning och användandet av KNS, baserat på gällande lagar (Rügner och Deutsch, 2002). I detta fall måste NS-processerna visas genom provtagning och analys av reducerade massflöden av föroreningar, som funktion av avståndet till källan samt att reduktionen är orsakad av biologiska processer (normalt via transportmodellering). Retardation kan accepteras som NS-process för föroreningar med hög sorptionspotential.

Det regionala dokumentet är inte riskbaserat utan baserar sitt beslutsystem på riktvärden. Det är inte baserat på de tre huvudbevis för NS som är vanliga i andra länders vägledningar (Incore, 2003). Ovanstående nämnda förslag/utkast till vägledning har nu testats i fullskala varvid de regionala myndigheterna godtagit KNS som metod på tre av de undersökta ställena (ett område med bl.a. klorerade alifater) (Grathwohl m.fl., 2007).

2.1.2.4 Nederländerna

En beslutsmodell/vägledning för applicering av KNS på bl.a. klorerade alifater togs fram i Nederländerna redan 1998 (Sinke m.fl., 1998). Denna har kompletterats 2001 (Sinke, 2001; Sinke m.fl., 2001). Beslutsmodellen kallas "NOBIS decision support system", vars huvuddel är känd som "trafikljusmodellen ("traffic light model"), och beskrivs kortfattat i Nicole (2001) och i Nobis (1998). Beslutsystemet, som delvis är riskbaserat och delvis riktvärdesbaserat, grundar sig på tre huvudbevis (likt US EPA, 1998). Modellering av plymens utbredning krävs vilket accepteras att utföras med enkla screeningmetoder (Incore, 2003). Ett protokoll för att bestämma platsspecifik hållbarhet, i form av långtidsutveckling, av naturlig självrening av klorerade etener har också tagits fram (Dijkhuis m.fl., 2003).

2.1.2.5 Storbritannien

Storbritannien har tagit fram en generell vägledning för NS men ingen vägledning finns specifikt för klorerade alifater. Den generella vägledningen har ett flerstegs riskbaserat koncept (Carey m.fl., 2000). Vägledningen baseras på tre huvudbevis (likt US EPA, 1998). KNS anses ha potential, förutsatt att de för området uppsatta slutmålen (inkl. åtgärds mål) nås inom en 30-års period (tidslängden indikerar att det minimum som krävs att källan avlägsnas eller minst kontrolleras) (Incore, 2003). Kort information ges i UK Environment Agency (2004).

2.2 Internationella erfarenheter

2.2.1 Fältundersökningar

2.2.1.1 USA

US Air Force Centre utgav 1999 en rapport innefattande summering av resultat från 14 platser på vilka man utfört NS-undersökningar av klorerade lösningsmedel (AFCEE, 1999). Man valde dessa platser utifrån svaga initiala indikationer, eller teoretiskt bedömd potential för, att NS av de klorerade föroreningarna pågick.

Av de undersökta objekten befanns 11 inneha en mix av plym av Typ 1, Typ 2 och Typ 3 (plymtyperna beskrivs i bilagan "Nedbrytning"). Typ 1 var den mest förhärskande (blandning av petroleumprodukter och klorerade kolväten). Man fann att tre av de fjorton platserna hade en plym som expanderade, sex hade stagnanta eller sakta expanderande plymer och fem hade plymer som var stagnanta eller drog sig tillbaka. Mikrobiella halveringstider på de två senare fallen (totalt 11 områden) varierade för olika klorerade alifater och platser med mellan 0,1 – 38 år. På två platser skulle KNS kunna sättas in som enskild metod och kunna nå ned till riktvärdena inom acceptabel tid. För att genomföra KNS på dessa, med ett medel av 17 grundvattenrör, beräknades den årliga undersökningskostnaden bli ca \$23 000 (1999-års penningvärde).

Modelleringsresultat indikerade att flertalet av de övriga plymerna inte skulle nå ned till generella riktvärden i grundvatten inom 100 år med enbart KNS. Komplettering av någon aktiv metod på delar av dessa plymer skulle generera stor KNS-potential på resterande plymdelar. Man ansåg att detta skulle innebära avsevärda kostnadsbesparingar, jämfört med om aktiv sanering sattes in fullt ut på varje enskild plym. Medelkostnaden för själva NS-undersökningen beräknades till \$122 000/plats. Kostnad för bl.a. utvärdering var inte inkluderad.

USGS (2000) beskriver NS-undersökning av ett militärt område i USA, förorenat med klorerade alifater i grundvattnet. Undersökningen visade att KNS inte var lämpat som ensam metod på hela det relativt omfattande plymområdet. Vissa delområden var lämpade, medan andra krävde någon aktiv metod för att nå uppställda saneringsmål. Utvärderingen baserades främst på US EPA (1998), US EPA (1999a) samt Wiedemeier och Chapelle (1998) (den sistnämnda i princip samma som NFCSE, 1998).

USGS (2002) beskriver NS-undersökning av en plym förorenad av klorerade lösningsmedel nedströms en deponi. Undersökningen baserades på samma tre vägledningar som användes år 2000 (se ovanstående stycke) för det militära området (US EPA, 1998; US EPA 1999a; Wiedemeier och Chapelle, 1998). Grundvattnet nedströms var relativt yt-

ligt. I det området fann man att ca 70 % av TCE-innehållet genomgick fullständig nedbrytning. Själva nedbrytningsdelen av den totala självreningen vara alltså mycket god. Plymens resterande innehåll fortsatte nedströms till ett något djupare område med potentiellt utlopp till en ytvattenrecipient (i detta fall en ytvattenrecipient/våtmark). Mycket låga halter var satta som krav i utloppet till denna recipient. Man fann, baserat på numerisk NS-modellering, att de uppsatta saneringsmålen inte skulle kunna nås inom acceptabel tid. Detta ansågs bero på att ytvattenrecipienten låg mycket nära deponin samt att halterna under/ut från deponin var extremt höga.

En utvärdering av det protokoll/vägledning som US EPA gav ut 1998 (se ovan) har utvärderats i fullskala av US EPA (US EPA, 2001). Undersökningen gjordes på ett, för kända svenska förhållanden, extremt stort klorerat lösningsmedelsförorenat område i USA. Man fann följande: Protokollet från 1998 visade sig vara baserat på erfarenheter av NS av klorerade lösningsmedel i icke-konsoliderade sandiga akvifärer. På sådana platser är kostnaden för grundvattenrör, nödvändiga för provtagningar, relativt låg. I det aktuella området nyttjades grundvattenrör som redan fanns på platsen och som var placerade utifrån tidigare försök med pumpa och rena. Totala antalet befintliga rör från den aktiviteten var flera hundra stycken! Ändå visade det sig att detta antal var åtskilligt färre än vad som behövdes på platsen för att eventuellt genomföra KNS som enda saneringsmetod!

Antalet rör som var tillgängliga för NS-undersökningen var i samma storleksordning, eller något fler än, vad man ansåg vara typiskt för vanlig platskaraktärisering av liknande mycket stora, komplexa områden. Sådana områdens föroreningsplymer (bestående av flera större och mindre delplymer) utbreder sig i djupled flera hundra fot (1 fot = ca 0,3 m; alltså närmare 100 m djup sammantagen föroreningsplym!) och är över 5 miles lång (över 8 km lång plym!).

Undersökningen visade att protokollet kan användas för att utvärdera saneringsbidraget av KNS nedströms hotspot då man via pumpa och rena aktivt kontrollerar själva källtermen, d.v.s. läckaget från hotspot. Man fann att den information som kunde erhållas genom provtagning i befintliga rör, baserat på utförande beskrivet i protokollet, gav tillfredställande resultat avseenden genomförande av NS-undersökning. Med ”tillfredställande resultat” menades att man kunde göra en grövre bedömning av tid tills uppsatta saneringsmål skulle kunna nås, samt att det gick att designa eller optimera strategier för långtids-kontrollmätningar i en efterföljande KNS. Däremot fann man under denna design att det var osannolikt att antalet rör, normalt antal och placerade för pumpa och rena vid så stora komplexa förorenade områden, skulle vara tillräckliga i antal för att genomföra KNS i hela området. Fler rör krävdes i så fall främst för att få grepp om årstidsvariation i de olika plymernas föränderliga flödesriktningar samt för att klarlägga vilka typer av processer som pågick i olika delar av de olika delplymerna som fanns på detta stora, komplexa, område.

Slutligen fann man att KNS skulle kunna vara ett utmärkt komplement, till aktiv sanering (pumpa och rena) av främst hotspot. Om den naturliga nedbrytningsprocessen, som fortgått under de gångna tio åren, skulle fortsätta i samma takt under den närmast framtida tjugooårsperioden skulle det innebära att plymområdenas nedre delar skulle kunna nå halter ned till dricksvattenstandard, förutsatt pumpa och rena i hotspot. Man bedömde att denna totala tid att pumpa och rena i hotspot för att nå ned till vissa förbestämda

krav/halter skulle bli ungefär densamma som för KNS att nå ned till samma krav/halter nedströms hotspot.

Det kan här nämnas att enligt DCC (2006) kan KNS även i andra fall vara en fördelaktig metod, bl.a. -då begränsat utrymme föreligger för att genomföra alternativ aktiv metod i plymen, -då aktiv metod genererar större risker, -då pumpa och rena ger dåligt utbyte t.ex. i plym med måttliga-låga halter. Man anger också att studier med FNS indikerat att denna metod kan markant öka fördelarna med naturlig självrening genom att FNS under kort tid kan reducera halterna i plym ned till uppsatta saneringsmål (resthalter och/eller restmängder). Man får förutsätta att dessa fall gäller då fri produkt så långt möjligt är borttagen.

För den intresserade ges t.ex. i Hausman och Rifai (2005), USGS (1997) och MPCA (2000) ytterligare amerikanska erfarenheter av undersökningar i fullskala av NS av klorerade alifater. Erfarenheterna är i allmänhet inom ramen för vad som kom fram från de 14 fullskaleundersökningarna av AFCEE (1999), som nämnt initialt ovan.

2.2.1.2 EU

Incore (2003b) beskriver NS-undersökning i Tyskland i sprickigt medium/berg (gamla ler-, kalk- och dolomitformationer). Undersökningen var begränsad till 1,5 år. Inga fullständiga slutresultat verkar ännu vara offentligt rapporterade. Med tanke på att utsläppet skedde i slutet av 1960-talet och fortfarande förelåg med höga halter, hade längre undersökningstid sannolikt behövts för att kunna dra mer långtgående slutsatser.

Man fann dock att provtagning via s.k. ”integral pumpning”, framtagen av Tübingens universitet (bl.a. kontinuerlig provtagning/pumpning under minst 4 dygn i det sprickiga berget) var överlägsen normal provtagning/pumpning (motsvarande någon timma). En integrering av konventionella metoder, spårämnestester och integral pumpning ansågs vara en tillräckligt adekvat strategi för att nå projektets uppsatta mål. Endast delar av undersökt förorenad akvifär bedömdes genomgå signifikant NS.

Grathwohl m.fl. (2007) anger att flertal NS-undersökningar samt KNS pågår i Tyskland, bl.a. i Frankenthal avseende klorerade alifater. Detta har kopplingar till ENACT (2008) som är ett SNOWMAN-projekt inom EU, som undersöker olika aspekter på naturlig självrening på nio olika platser. Ett flertal tyska fältundersökningar utförs inom organisationen KORA (KORA, 2007). Inom EU:s FoU-projekt Corona (se ovan) har fältundersökning utförts i Brabant i Nederländerna i ett område förorenad av klorerade alifater (Corona, 2004). EuroDemo (2007) ger en sammanställning av situationen i Europa avseende pågående och genomförda projekt med fokus på aktiv och passiv sanering av klorerade alifater. Det passiva fallet inkluderar FNS (förstärkt naturlig självrening).

2.2.2 Internationell utvärdering

År 2003 gjordes, på uppdrag av Amerikanska Energidepartementet, en större utvärdering av internationellt nyttjande av NS för klorerade alifater (WSRC, 2003). Utvärderingen reviderades marginellt år 2004 (WSRC, 2004c). Av dokumenten framgår att enkätsvar avseende allmän information erhöles för totalt 191 platser, varav 10 platser gällande Europa och 1 plats Alaska. Svaren sammanfattas under Del A, nedan. Från 45 av dessa platser erhöles därtill kompletterande, mer platsspecifik, information, sammanfat-

tade under Del B nedan. Information ges även i figur 2a-figur 2e. Sammantaget gav utvärderingen följande svar:

Del A

- KNS har befunnits lämpat som saneringsmetod på ca 75 % av platserna, varav 30 % som ensam metod och 47 % tillsammans med andra metoder.
- Där KNS i fullskala kopplats till aktiv sanering är den aktiva saneringen fortfarande igång på 74 % av platserna.
- Instabilitet i plymen samt oacceptabelt lång saneringstid var de främsta orsakerna till att utesluta KNS efter genomförd NS-undersökning.
- Medelkostnad för genomförd NS-undersökning har varit, omräknat i SEK, ca 1,3 MSEK (baserat på SEK/\$ 7,5) med max ca 5,6 MSEK och min ca 0,6 MSEK.
- Årlig kostnad för att, efter genomförd NS-undersökning, utföra KNS har beräknats i medel kosta ca 0,25 MSEK med max ca 1,1 MSEK och min ca 0,025 MSEK.
- Nästa hälften av de platser som genomgått KNS och som därefter avsågs att nyttjas var storleksmässigt mellan 4 - 20 hektar, medan 30 % var större än 20 hektar och 23 % mindre än 4 hektar.

Del B

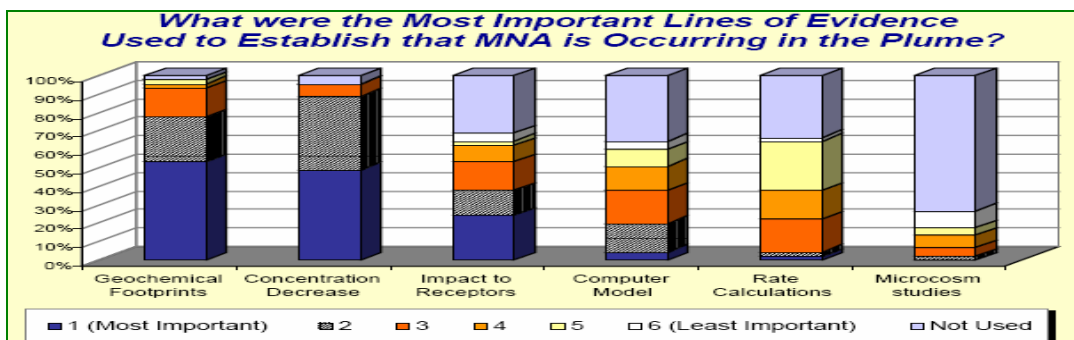
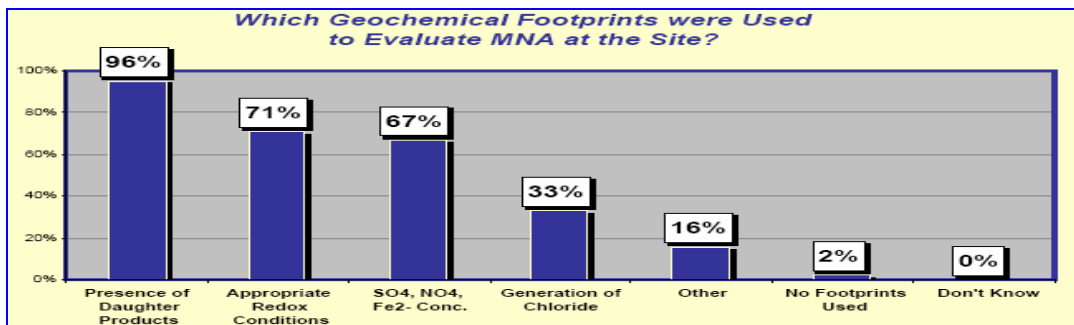
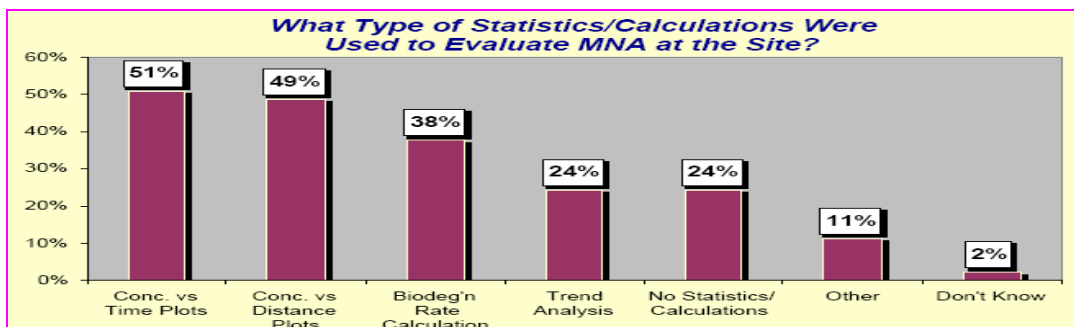
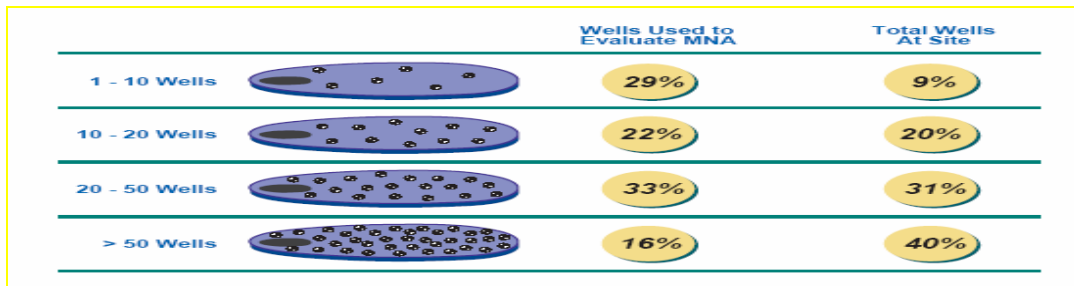
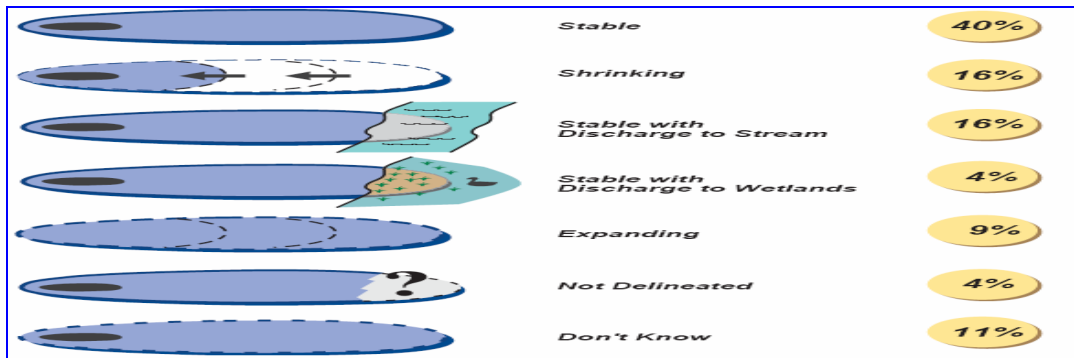
- US EPA-protokollet (US EPA, 1998), kopplat till US MNA Directive (US EPA, 1999a), har använts i de flesta fall (36 %). Noterbart är att nästan 27 % av fallen använde andra platsspecifika protokoll. De har varit enskilda staters protokoll (16 %) (några enskilda stater i USA har statsspecifika NS-protokoll, dock normalt likartade US EPA-protokollet), protokollet "National Research Council (NRC) MNA Review" (NRC, 2000) (4 %), samt övrigt (18 %).
- I mer än 70 % av platserna har anaerob bionedbrytning visat sig vara primär NS-process. Vid mindre än 7 % har någon annan NS-process varit primär.
- Procentuell fördelning av antal grundvattenrör som använts för NS: 1-10 rör 29 %, 10-20 rör 22 %, 20-50 rör 33 %, mer än 50 rör 16 % (figur 2b). Antalet rör ökar med storleken/komplexiteten på föroreningsplymen.
- Stor variation och omfattning av geokemiska indikatorer rapporteras användas/ha använts för att bedöma NS-potentialen, men på så gott som alla platser (96 %) ingår intermediärer av klorerade alifater (dotterprodukter till ursprungliga föroreningen) i underlaget för NS-utvärderingen (figur 2d).
- I 43 % av alla rapporterade undersökningar används/ha använts någon typ av datormodell för att utvärdera NS. Den mest använda är BIOCHLOR.
- Vid ca 50 % av alla platser används koncentration som funktion av tid och/eller koncentration som funktion av sträcka för att utvärdera platsens NS-potential (figur 2c).

- Geokemiska förändringar i, visavi utanför, plym samt haltminskning av förorening är de bevis som främst används för att fastställa att NS pågår i plymen (figur 2e).
- Vid ca 60 % av platserna uppskattades tiden tills uppsatta saneringsmål kunde uppnås och vid 68 % av dessa förväntades saneringsmålen uppnås inom 30 år. Detta har fått den amerikanska nationella undersökningskommittén att föreslå att nuvarande allmänna bedömningar, baserade på inledande konceptuella modeller, av hur lång tid KNS kan ta i snitt, är alltför optimistiska.
- De flesta utvärderade plymer uppges ha en längd av 300 m – 1500 m, en area av 0,4 – 4 hektar och innehåller maximala halter av klorerade lösningsmedel mellan 10 mg/l – 100 mg/l.
- Vid 34 % av de platser på vilka NS appliceras finns en ytvattenrecipient mindre än 30 m nedströms nedre plymgränsen.
- Av alla NS-platser uppges ca 60 % innehålla plym som är stabil eller minskande medan 9 % har plym som expanderar. Övriga har ännu ingen utvärdering (figur 2a).
- I de flesta fall som den maximala halten av något klorerat lösningsmedel någonsin i en föroreningsplym överstiger 10 mg/l utförs, tillsammans med NS, någon form av komplettering (t.ex. förstärkt naturlig självrening/FNS, eller rent aktiv sanering på del av platsen).
- Användning av KNS av klorerade lösningsmedel som ensam metod var/är vanligast på platser där grundvattenflödet (seepage velocity) är mindre än 6 m/år och en plym som var/är mindre än 150 m i längd.
- KNS har blivit godkänd som saneringsmetod vid nästan hälften av platserna och är under övervägande vid 44 % av platserna.

En viktig erfarenhet av NS av klorerade alifater är, enligt WSRC (2003), att den naturliga nedbrytningen avstannat vid mellanprodukten dikloreten (DCE) vid ca 25 % av de undersökta platserna. Det kan finnas flera orsaker till platsspecifikt stopp ("stallning") vid DCE. De två främsta befanns vara att:

- det inte finns tillräckligt med elektrondonatorer (t.ex. naturligt organiskt material) för att uppnå starkt reducerande förhållanden (kan också stoppa vid TCE och PCE),
- det inte finns mikroorganismer som kan deklorera DCE till VC (ej heller till eten) och/eller att uppkoncentrering av VC hypotetiskt motverkar nedbrytning av DCE.

I sällsynta fall har tillräckligt med elektrondonatorer och DCE- och VC-nedbrytande bakterier förelegat (*Dehalococcoides*, se bilaga "Nedbrytning"), men nedbrytningen har ändå stannat upp vid DCE. Detta har orsakats av extrema förhållanden såsom extrema pH, närvaro av biotoxiner, begränsningar i näringsämnen etc. Biotoxiner kan innefatta många olika ämnen och föreningar och hypotetiskt kan i vissa fall även VC ingå i detta begrepp varvid hög VC-halt i så fall skulle kunna motverka nedbrytning av DCE (gäller inte om det finns vissa typer av *Dehalococcoides* sp.)



Figur 2a – 2e. Exempel på svar från en relativt nyligen genomförd internationell enkät av erfarenheter från platser i USA, Europa och Alaska vid vilka KNS/FNS av klorerade alifater, eller enbart NS-undersökning, utförs/utförts (WSRC, 2003; WSRC, 2004c).

2.3 Förnyad inriktning

Svaren från den internationella enkätundersökningen, beskriven ovan, visade att det är långt ifrån alla områden med grundvatten förorenade med klorerade alifater som genomgår NS med acceptabel hastighet. I de allra flesta fall ansågs detta ha orsakats av alltför låga halter av lättnedbrytbart organiskt material (eller egentligen alltför låg halt av väte till den mikrobiella dekloreringen, se reduktiv deklorering i bilagan "Nedbrytning").

Baserat bl.a. på dessa erfarenheter satte myndigheter i USA nyligen ihop ett team av forskare, konsulter och myndighetspersoner för att utveckla en nästa generation NS-vägledning för klorerade alifater (US DOE, 2004). Detta team gavs som målsättning att i sådan vägledning starkt fokusera på FNS (förstärkt naturlig självrening) samt inkorporera nya rön inom NS-undersökning/ KNS. FNS beskrivs nedan.

Man ansåg att KNS har framtiden för sig men för vissa föroreningar, främst klorerade alifater, behöver NS-processerna inte sällan förstärkas genom FNS. Teamet utkom i slutet av 2006 med ett tekniskt dokument som behandlar KNS och FNS (WSRC, 2006b). Nedan ges en sammanfattning av den föreslagna förnyade inriktningen av NS-utförande. Därtill ges en beskrivning av FNS eftersom ovan nämnda team bedömer att FNS kommer att behövas i allt större utsträckning som komplement till KNS i klorerade alifat-förorenade akviferer.

2.3.1 NS-utförande

Utifrån de erfarenheter som på senare tid erhållits, bl.a. den internationella enkätundersökningen ovan, har det ovan nämnda amerikanska teamet nyligen givit förslag på utveckling av, eller tillägg till protokollet från US EPA (1998). Protokollet beskriver NS-undersökning samt genomförande av KNS och bygger delvis på tre huvudbevis. Tilläggen syftar främst till att kunna inkorporera FNS. Förslaget ges i WSRC (2006) och består av tre huvuddelar/tillägg.

Tilläggen beskrivs mer ingående nedan. Tillägg 1 baseras på massbalansberäkningar och dessa föreslås nu att alltid utföras vid NS-undersökningar av klorerade alifater. Tillägg 2 syftar till att möjliggöra FNS om NS-undersökning visar behov av detta. Tillägg 3 består av, eller är förslag till, att utveckla modell- och bedömningsverktyg som kan användas för både NS-undersökning, KNS och FNS.

Huvudorsaken till dessa tillägg är att möjliggöra att vissa aktiva åtgärder kan inrymmas i begreppet NS av klorerade alifater. Åtgärderna begränsas till att enbart förstärka NS-processerna så att de gå fortare. Det föreligger dock ett principiellt problem med detta. Problemet är den av US EPA under 1990-talet fastställda definitionen av naturlig självrening. Definitionen kan kortfattat beskrivas som "naturligt förekommande processer i marken som reducerar massa, toxicitet, mobilitet, volym eller halt av förorening utan mänskligt ingripande". FNS, som innebär att människan utför en aktivitet som påskyndar de naturliga processerna, går alltså egentligen emot tolkningen av KNS som ses som passiv, d.v.s. enbart av naturen utförd process som människa mäter. För att delvis gå denna differens till mötes har man i USA föreslagit att "Enhanced natural attenuation", som alltså i föreliggande rapport kallas förstärkt naturlig självrening (FNS), istället skall kallas "Enhanced attenuation". Se vidare avsnitt 2.3.2 nedan.

Tillägg 1

Detta tillägg innebär att man rekommenderar att inkludera massbalansberäkningar vid utvärdering av ett områdes NS-kapacitet. Massbalansberäkningar kan i detta fall användas för att explicit analysera och utvärdera föroreningsplymens beteende och stabilitet i termer av tillförsel av förorening till plymen och självrening av densamma. Beräkning av massbalanser innebär i detta fall att man jämför den mängd förorening som tillförs till bestämd delvolym av akvifären, med den mängd som bortförs från samma delvolym. Skillnaden är ett mått på omfattning den naturliga självreningprocessen inom denna delvolym. Om det t.ex. kommer in lika mycket förorening till den förbestämda delen av akvifären som det går ut från denna del, sker ingen självrening. Fler än en delvolym bör beräknas. Resultaten från beräkningarna kan, förutom att ge information om omfattning av NS, även ingå i underlag för att bedöma om plymen expanderar, är stabil eller minskar/drar sig tillbaka.

Massbalans kan i sin enklaste form sägas vara ett empiriskt angreppssätt, baserat på observationer från gång till annan. Beräkningarna ger NS-kapaciteten i plymen vid varje enskilt tillfälle. Resultaten kan indikera eventuellt behov av att närmare studera effekter av olika FNS-insatser i förhållande till KNS. US DOE (2006c) ger en beskrivning av hur dessa massbalanser kan beräknas. Exempel ges i, den till föreliggande vägledning hörande, bilagan "Verktyg för potential och prognos".

Enbart beräkning av massbalans räcker dock inte om man vill veta plymens framtida öde. I sådant fall behövs deterministiskt angreppssätt. Detta baseras på att alla de underliggande NS-processernas tidsberoende förändringar kan beskrivas matematiskt. Angreppssättet innebär alltså beskrivning av plymens beteende i tid och i rum bortom aktuella data. Empiriska data är dock fortfarande nödvändiga att inhämta för att kalibrera och validera de deterministiska resultaten.

Tillägg 2

Detta tillägg gäller i det fall NS-undersökning ger statistiskt säkerställd prognos som visar att KNS inte kommer att uppfylla platsspecifika krav på nuvarande och framtida halter/slutmål och påverkan på människa och miljö.

Även om nuvarande påverkan på människa och miljö från den förorenade grundvattenplymen är acceptabel så kan en deterministisk undersökning visa att så inte kommer att vara fallet i framtiden. En oacceptabel framtida påverkan kan t.ex. innebära att plymen prognostiseras att expandera till en recipient som därigenom blir oacceptabelt påverkad.

Om prognos indikerar att platsspecifika krav på del- och slutmål inte kommer att nå innebär tillägget att man ska undersöka effekt av hållbara alternativa åtgärder, i form av FNS. Med detta menas att man skall undersöka (teoretiskt samt vid behov med labbtester) huruvida det är möjligt att nå del- och slutmål (samt eventuellt andra krav) genom att under kortare eller längre tid applicera lämplig FNS på området. Hur detta kan utföras beskrivs i US DOE (2006). Om undersökningen visar att FNS kan ge tillfredsällande ökad NS-reduktion så att målen kan nås i en efterföljande KNS (princip ges i figur 4) ska detta presenteras för ansvarig miljömyndighet. Om undersökningen visar att FNS inte kan ge tillfredsällande utfall får annan alternativ efterbehandlingsåtgärd sättas in.

Tillägg 3

Detta tillägg är i princip under löpande teoretisk utveckling och man menar att man ska applicera tillägget så långt möjligt utifrån aktuell status. Baserat delvis på erfarenheter som med tiden samlas in så är målsättningen att realisera ett nytt paradig för att karakterisera och mäta NS, KNS och FNS, med tillhörande nya beräknings- och bedömningsverktyg och tekniker i övrigt som kan ge support (US DOE, 2006d).

Detta tillägg är främst fokuserat på beräkningsverktyg för prognoser då behov föreligger att sätta in FNS i en plym. Vad gäller dagens status så har hittills endast presenterats enklare verktyg/beräkningsprogram för massbalansberäkning (egentligen enbart för NS-undersökning och KNS), utöver de enkla och mer komplicerade program som redan fanns före 2006.

Utöver ovanstående anger DOE (2006e; 2006f) att Tillägg 3 berikats med ett teoretiskt underlag för utveckling av det numeriska beräkningsverktyget RT3D, bl.a. med inriktning mot FNS, presenterats (kallas nu RT3D-MNA/EA). Beskrivning av beräkningsprogram för massbalans samt verktyget RT3D ges i bilaga ”Verktyg för potential och prognos”. Därtill har nyligen utkommit ett enkelt gratisprogram för viss beräkning av massbalanser, kallat REMChlor (US EPA, 2007b), se nämnda bilaga.

Som indikeras ovan har det under de senaste åren visats att närvaro av en viss bakterietyp, *Dehalococcoides* sp., i klorerad alifat-förorenad akvifer kan ha stor betydelse för att NS-processen inte skall stoppa/ställa vid produktion av VC. Denna typ av mikroorganism har visat sig kunna mineralisera VC under de låga redox som är vanliga i sådana akviferer. Mer information om detta ges i bilagan ”Nedbrytning”. Det har härav föreslagits att undersökning av denna bakterietyp ska ingå i NS-undersökning (US EPA, 2006d; Weiss och Cozzarelli, 2008).

2.3.2 Förstärkt naturlig självrening (FNS)

Föreliggande vägledning är inriktad på NS-undersökning och KNS av klorerade alifater. I detta avsnitt ges information om ett nytt område som är kopplat till detta, s.k. förstärkt naturlig nedbrytning (FNS). FNS har på senare tid kraftigt expanderat avseende sanering av klorerade alifater och kräver i sig en hel separat vägledning. Sådan vägledning kan eventuellt komma att tas fram av SGI framöver. Nedan ges kortfattad information om detta teknikområde.

Nyligen utkom DOE (amerikanska ”Department of Energy”) med ett förslag till definition av FNS som i princip gör FNS till en ny saneringsmetod (US DOE, 2006). Definitionen innebär att FNS innefattar alla typer av interventioner i källa-plym systemet som ökar graden av naturliga processer i NS, utöver de som sker på naturlig väg utan intervention. FNS ska innefatta en hållbar påverkan på NS-processerna så att reduktion i massflödet av föroreningar långsiktigt ökar.

Detta kan jämföras med US EPA direktivet avseende NS/KNS (US EPA, 1999) som i princip anger att en reningsaktivitet som inkluderar aktivt (av människan) tillförande av något som förstärker en naturlig process inte längre är att betrakta som ”natural attenuation”. Som indikerades i föregående avsnitt har FNS i USA kallats ”Enhanced natural attenuation” men föreslås nu av US DOE (2006) (baserat på definitionen i nämnda direktiv) att istället enbart kallas ”Enhanced attenuation”, EA. WSRC (2006) menar att

”attenuation” fortfarande kan inkluderas i definitionen av FNS eftersom man anser att FNS inte är en ”aktiv” saneringsmetod i traditionell bemärkelse.

Ovan nämnda förslag till ny definition av FNS begränsas inte enbart till tillsatser i förorenat området. I FNS anses idag även ingå t.ex. plantering av växter som ökar nedbrytningen i rotzonen (fytosanering), permeabla reaktiva barriärer, hydraulisk påverkan/manipulering, m.m. Till och med utplacering av luftbrunnar i omättad zon för att passivt (”barometrisk pumpning”) föra bort gasformiga föreningar från omättad zon (passiv variant av ”soil-vapor extraction” SVE) anses ingå. I figur 3 ges de olika FNS-alternativ (gäller främst reduktiv deklorering) som presenterades av US DOE (2004) samt som presenterades något förenklat i WSRC (2006b). Fram till 2004 hade FNS, under enbart anaeroba förhållanden, applicerats på över 600 platser (AFCEE, 2004).

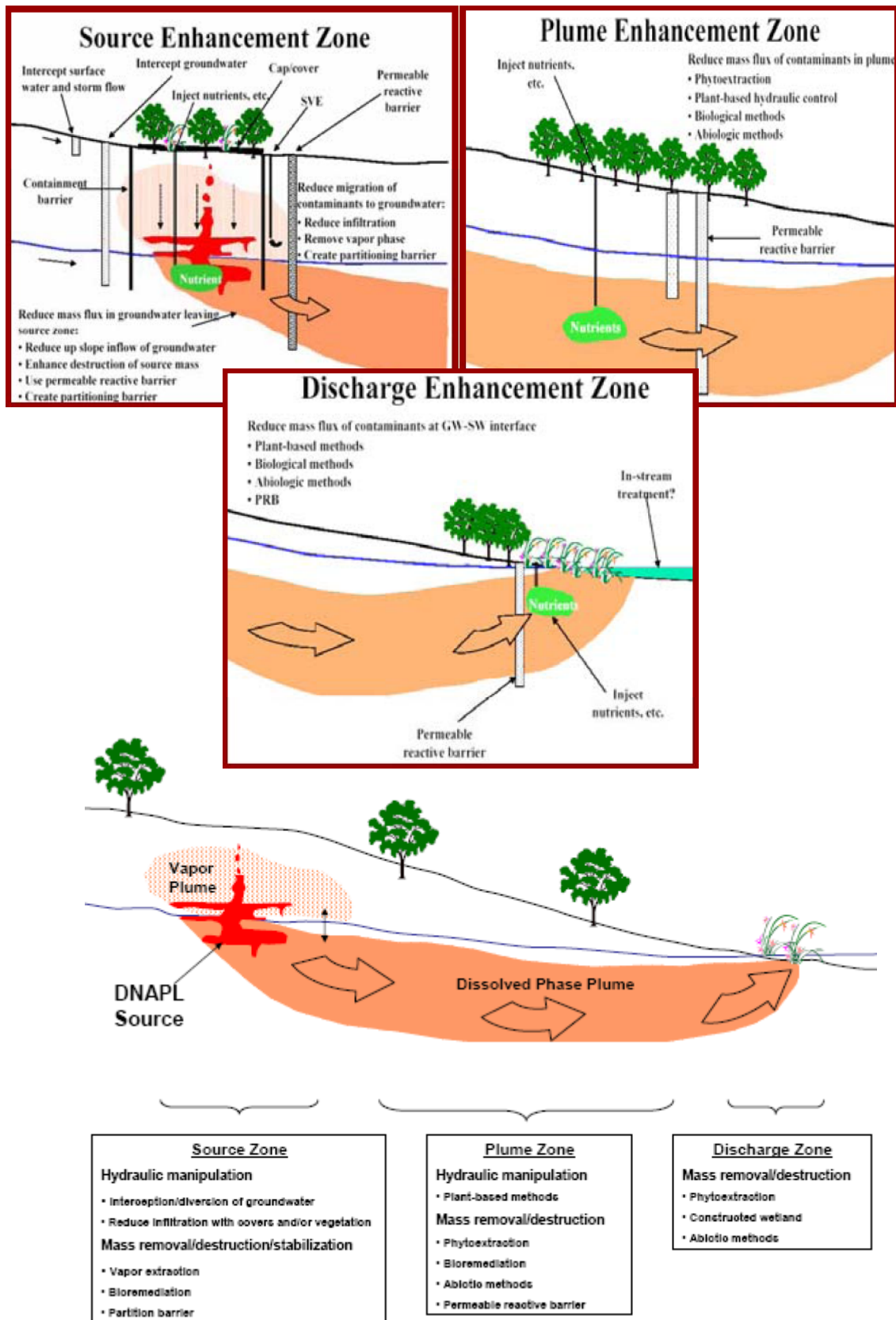
Det är tyvärr vanligt att områden som under en längre tid varit, och fortfarande är, förorenade med klorerade alifater har låga - mycket låga halter av nedbrytbart organiskt material. Dekloreringsprocessen går då långsamt – mycket långsamt. Alltför långsam sådan process är orsaken till att det blivit mer och mer vanligt att komplettera KNS med förstärkt naturlig nedbrytning, FNS (från engelskans ”Enhanced natural attenuation” eller ”Enhanced attenuation”).

Reduktiv deklorering av klorerade alifater är beroende av parallell nedbrytning/fermentering av organiskt material med produktion av väte (se bilaga ”Nedbrytning”). Långsam deklorering beror vanligtvis på alltför låg väteproduktion i akvifären samt inte sällan frånvaro av speciella mikroorganismer. FNS av kloralifat förorenade akvifärer förknippas idag främst med någon form av ökning av halten löst väte i akvifären, framför allt via fermentering av tillsatt miljövänlig organisk förening.

Då plymen av klorerade alifater varit liten – mycket liten har den totala NS-processen i de flesta fall visat sig kunna nå uppsatta saneringsmål inom acceptabel tid, men då plymen varit måttlig – stor har detta sällan/aldrig nåtts. Med FNS kan tiden, tills saneringsmålen uppnås, radikalt minskas. Detta kan åstadkommas via bl.a. ökning av vätehalten i det förorenade grundvattnet. Föreligger hotspot tas denna med fördel bort (om möjligt) innan FNS sätts in och tas i princip alltid bort (om möjligt) innan KNS.

Den hittills vanligaste applikationen av FNS är tillsats av miljövänlig organisk energi/väte-källa. Den reduktiva dekloreringsprocessen av klorerade alifater kan härvid markant påskyndas. Källan kan, med allmänt förekommande anaeroba mikroorganismer, fermenteras. Härvid bildas molekylärt väte som i sin tur agerar som elektrondonator och vätekälla vid den reduktiva dekloreringsprocessen. Principiella reaktioner ges i bilagan ”Nedbrytning”.

Fermentationen kräver i sig inga externa elektronacceptorer som t.ex. syre, nitrat eller klorerad alifat. Fermentering genererar mindre energi per enhet substrat än vanliga oxidationsreaktioner och sker vanligtvis då vanliga geokemiska elektronacceptorer (syre etc.) är förbrukade, d.v.s. vid lågt redox.



Figur 3. Övre tre figurerna: Exempel på förstärkt naturlig självrening (FNS) i källan, plymen och/eller dess utlopp till recipient, alla här med fokus på reduktiv deklorering (US DOE, 2004). Nedre figuren: Alternativ beskrivning (WSRC, 2006b).

Flera olika miljövänliga organiska energi-/väte-källor (via fermentation, undantaget väte i sig) har hittills testats internationellt i fält vid genomförande av FNS. Som exempel kan nämnas propionat, laktat, butyrat, melass, bensoesyra, acetat och väte (det sistnämnda i form av t.ex. "Hydrogen Releasing Compound®" eller rent väte kallat "Hindenberg Experiment"). Därtill har vegetabiliska matoljor visat sig vara ett möjligt och bra alternativ (AFCEE, 2007b; Wiedemeier, 2000b), även med koppling till emulsifierat nanojärn (Krug, 2005; O'Hara m.fl., 2004; WSRC, 2006d) och/eller i kombination med bl.a. *Dehalococcoides* sp. (speciell bakterietyp, se nedan) (Peale m.fl., 2008). Genomgång av lämpliga organiska energi-/vätekällor, mängd väte som en viss mängd av varje enskild källa kräver, källornas fysikaliska och kemiska egenskaper, erfarenheter från fullskala etc., ges i AFCEE (2007b), med viss komplettering i AFCEE (2004).

Anaerob nedbrytning/fermentering av tillsatt energikälla (i form av organisk förening) genererar alltså bl.a. väte. Ämnet/föreningen brukar tillsättas i överskott eftersom det bildade vätet nyttjas av andra mikroorganismer i konkurrerande reaktioner som inte är kopplade till nedbrytning av de klorerade kolvätena. Detta överskott genererar dock ibland sidoproblem i det att TOC (totalt organiskt kol) mätt som COD (kemisk syreförbrukning) blir alltför hög. Detta resulterar i att akvifären/rören kloggar igen/blir igen-täppta av ökad mängd biomassa. Därtill ökar halt och mängd av kolbaserade biprodukter/metan. För att delvis minska detta problem kan man ersätta snabbt nedbrytbara föreningar (t.ex. melass) med sådana som långsammare bryts ned (t.ex. vegetabilisk matolja) (AFCEE, 2007b).

Det har tyvärr visat sig att fastän deklorering av PCE eller TCE kan påskyndas med FNS så kan processen ändå stoppa/stalla vid produktion av DCE eller VC. Exempelvis, acetat är, och har varit, ett vanligt tillsatsmedel eller mellanprodukt för deklorering av PCE och TCE. Men för att deklorera DCE och VC synes inte fermentering av acetat generera rätta förutsättningar. Enligt Lee m.fl. (2007) finns det hittills ingen rapport som visat att acetat kan användas som tillsats för att generellt erhålla reduktiv deklorering av *cis*-DCE och VC till eten. Åtgärder vid stalling av klorerade etener ges bl.a. i NAVFAC (2003).

Relativt nyligen har man funnit att en nyupptäckt bakterietyp, *Dehalococcoides* sp., (bl.a. *Dehalococcoides ethenogenes*), har förmågan att deklorera DCE och VC till eten under FNS-förutsättningar som annars skulle orsaka stalling vid DCE/VC. Hjälps åt genbestämning av dessa organismer i platsspecifika prov ges i ESTCP (2005). Scheutz m.fl. (2008) beskriver ett sätt att analysera en eller flera mikrobiella gener (med kvantitativ PCR-teknik) som är kopplade till produktion av enzym som bryter ned VC till eten. Även US EPA (2006d) kan i detta fall eventuellt vara till hjälp.

De flesta av ovan nämnda energi-/väte-källor fermenteras vanligen till acetat. *Dehalococcoides* kräver dock vissa andra fermenterbara föreningar än acetat. Hypotetiskt ger fermentationen av acetat inte tillräckligt hög halt av väte för att dessa mikroorganismer ska kunna utföra dekloreringen i önskad grad. För att optimera dekloreringen har Lee m.fl. (2007) föreslagit en två-delad, delvis recirkulerande, insats. Detta förutsätter alltså också att det föreligger *Dehalococcoides* med förmåga att deklorera VC. I nämnda referens föreslås dels att fermenterbar förening (ej acetat) tillförs i nedre delen av plymen där främst DCE / VC föreligger. Härvid genereras väte som kan användas för deklorering av DCE/VC. Den kvarvarande, ej fullständigt fermenterade föreningen (t.ex. acetat), pumpas upp och återinsätts i övre delen av plymen där PCE och/eller TCE föreligger.

ger. Genom nämnda kombinerad tillförsel anser man kunna reducera tillförd mängd förening med upp till 50 %, samtidigt som problem med klogging etc. minskar. I de fall lämpliga *Dehalococcoides* inte föreligger tillfredställande bör det övervägas att tillföra dessa naturligt förekommande organismer till plymen (Betts, 2007; ESTCP, 2005).

Stallning kan ibland alternativt åtgärdas genom att ändra redox. Detta gäller framför allt om DCE (och ev. VC) främst finns i nedre delen av plymen (i horisontalplanet) samtidigt som det där föreligger låga halter av de högklorerade alifaterna. En strategi som inrymmer i begreppet FNS är då att i nedre delen av plymen tillföra elektronacceptorer (främst syre). Härvid ges mikroorganismerna förutsättningar att fullständigt mineralisera de lågklorerade alifaterna genom elektronondonator reaktioner (se bilaga "Nedbrytning"). Detta kan dock ibland vara svårt att effektuera. Redox får inte höjas ut i område där det finns högklorerade alifater och de platsspecifika konsortierna av kloralifatnedbrytande mikroorganismer måste klara, och ha förmågan att ordna in sig i område med, kraftigt skifte i redox inom ett mer eller mindre kort intervall i plymen.

Det är viktigt att tillsats in situ av nedbrytningsstimulerande ämnen sker på ett optimalt sätt. Att tänka på vid tillsats av förening är bl.a. att dess densitet kan styra var tillsatsen bör ske. Tillförseln måste ha som målsättning att föreningen har möjlighet att brytas ned intill de klorerade alifaterna eller så att bildat väte når dessa. Vanligtvis är föreningen lättare (har lägre densitet) än de klorerade alifaterna. Föreningen (och vätet) kan då sträva uppåt i akvifären samtidigt som de klorerade alifaterna dras sig nedåt till djupare nivåer. Det kan då eventuellt vara lämpligt att tillföra föreningen t.ex. vid, i eller strax under lerlinser eller tätare lager, förutsatt att de klorerade kolvätena där är ansamlade.

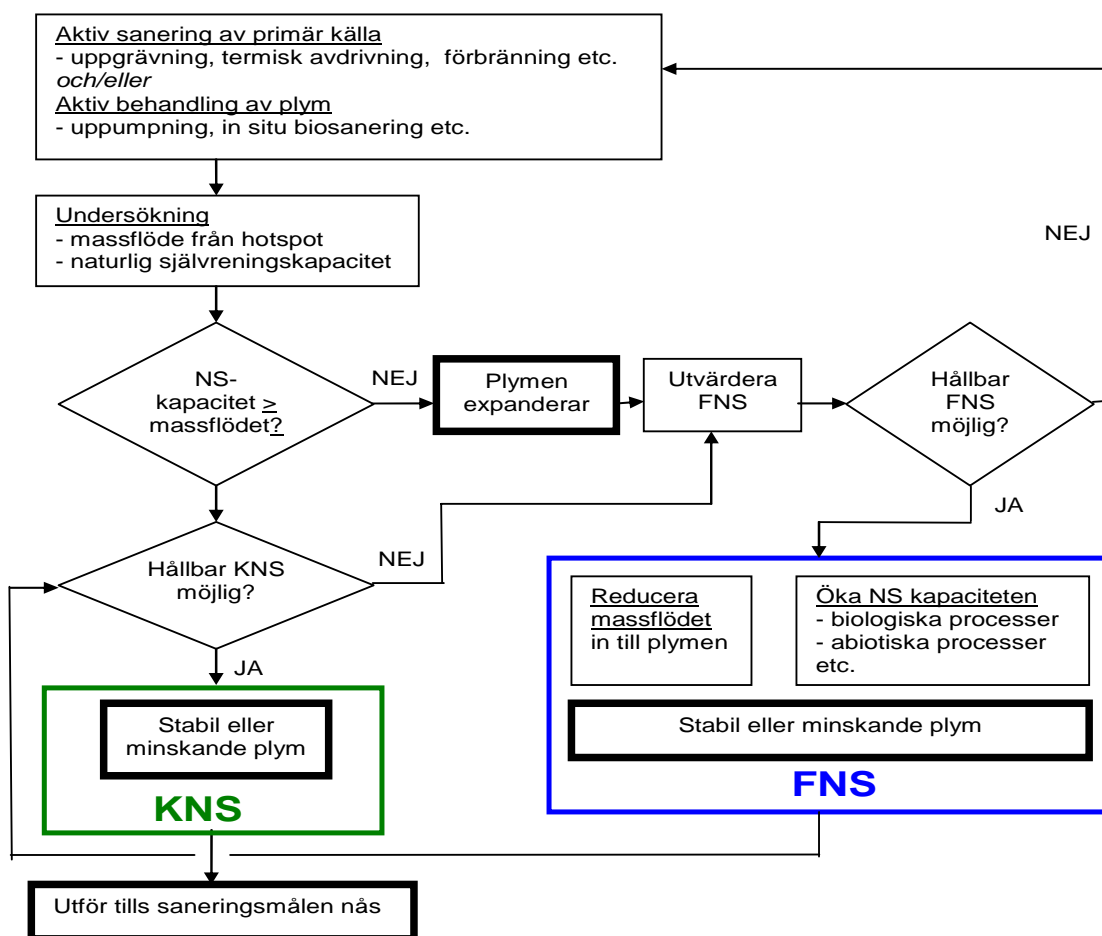
FNS ska generera hållbar långsiktig påverkan på NS-processerna. Detta innebär dock inte att dessa förstärkningsprocesser behöver hålla på tills saneringsmålen (inkl. åtgärds mål) nås. FNS kan utföras t.ex. då plymen expanderar eller för att de ursprungliga NS-processerna inte genererar hållbar lösning, t.ex. att det platsspecifikt anses att stagnant plym inte är hållbart eller att halterna i olika delar minskar med för långsam hastighet. FNS kan då sättas in och pågå tills plymen och dess halter minskar med önskad hastighet. FNS kan alltså avslutas innan saneringsmålen nås. FNS övergår då till att bli KNS där KNS fortsätter tills dessa mål nås. Principen ges i flödesdiagrammet i figur 4.

Noteras bör att tillsats av fermenterbar förening vanligtvis genererar lågt redox och pH-sänkning, inte bara i det förorenade området utan även nedströms. Detta kan innebära att icke-mobila toxiska grundämnen, genom sådana förändringar, kan få ökad mobilitet. Exempelvis, relativt aeroba akvifärer som innehar icke-mobil arsenik kan få ökad halt av mobil arsenik efter tillsats uppströms av energi-/väte-källa för deklorering. Stein m.fl. (2005) visade att förändring av redox till intervallet 0 mV till -150 mV kan generera sådan ökning. FNS innefattar inte nödvändigtvis enbart reduktiv deklorering så beroende på metod att förstärka nedbrytningen kan detta redoxintervall nås från ett högre eller lägre redoxvärde.

Ett viktigt fortsatt steg inom utveckling av NS av klorerade alifater är att förbättra kunskapen om, och förfina och optimera utförandet av, förstärkt naturlig självrening (FNS). De resultat som hittills publicerats är mycket lovande och indikerar att nedbrytning av klorerade alifater i grundvatten kan starkt påskyndas. En del i detta är att inkludera verifikation av platsspecifika mikroorganismer som kan bryta ned DCE och VC till eten samt att finna strategier för att platsspecifikt optimera deras nedbrytning av kloralifater.

För den som överväger att undersöka/utföra FNS på klorerade alifater kan US DOE (2006b), WSRC (2006b), AFCEE (2007b) samt ESTCP (2006) vara viktig teknisk kunskapsbas. Den första ger allmän information om FNS. Den andra ger information om bl.a. alla de förstärkningsmetoder som idag anses ingå i FNS samt deras för- och nackdelar i NS-sammanhang. De två sistnämnda ger beskrivning (i form av vägledning/protokoll) av hur FNS kan utföras med hjälp av matbaserade oljor. ITRC (2008c) ger, förutom erfarenheter vid genomförande av FNS, principiella reaktionsvägar för fermentering av soyaolja. Borden m.fl. (2007) och Newman m.fl. (2005) ger ytterligare viktig info avseende matbaserade oljor. Alla referenserna innehåller åtskilliga bra hänvisningar till fortsatta studier.

Vidare, AFCEE (2004) och AFCEE (2000) praktiska råd, erfarenheter och vetenskaplig grund till FNS. Looney m.fl. (2008) ger grundläggande information om den senaste utvecklingen inom området. Eventuella tekniska kunskapsluckor täcks upp av ESTCP (2002) och av ITRC (2008). EuroDemo (2007) ger sammanställning av data (start/sluthalter, tider, pilot-/fullskala, tillsatsmedel etc.) från åtskilliga FNS projekt fram till 2004 (till stor del data från AFCEE, 2004). Lutes m.fl. (2004) ger ytterligare information från 50 fältsaneringar. Hood m.fl. (2008) indikerar att FNS kan användas i hotspot. Slutligen, AFCEE (2005) kan användas för att uppskatta kostnader för alternativet FNS.



Figur 4. Flödesdiagram som illustrerar skillnaden och kopplingen mellan KNS och FNS (fritt från US DOE, 2006).

Bilaga:
**Grunder i NS-undersökning
och KNS**

Innehållsförteckning

1	ÖVERSIKTLIG BESKRIVNING AV GENOMFÖRANDE	3
2	NS-UNDERSÖKNING	6
2.1	LÄMPLIGHET	6
2.2	KONCEPTUELL MODELL	7
2.3	BEVIS PÅ NS AV KLORERADE ALIFATER	8
2.3.1	Primära bevis	8
2.3.2	Sekundära bevis	9
2.3.3	Tertiära bevis	9
2.3.4	Framtidsprognos	10
2.4	RESERVPLAN FÖR ALTERNATIVA ÅTGÄRDER.....	11
3	INITIERING AV KNS	12
3.1	NS-UTFALL	12
3.2	MYNDIGHET	13
3.3	NÄRBOENDE	14
4	KONTROLL UNDER KNS-FASEN	14
4.1	BESLUTSKRITERIA FÖR AVBROTT	15
4.1.1	Oförväntad ökning av föroreningshalt	15
4.1.2	Förorening utanför undersökt område.....	16
4.1.3	Kontroll av prognos	16
4.1.4	Ändrad markanvändning och utsläpp.....	16
4.2	RESERVPLAN FÖR ALTERNATIVA ÅTGÄRDER.....	16
5	SLUTFÖRANDE AV KNS	20
5.1	KÄLLA OCH UNDANTAG	20
5.2	EFTERKONTROLL AV KNS	20
5.3	AVSLUT OCH RAPPORTERING	21

BILAGA: GRUNDER I NS-UNDERSÖKNING OCH KNS

Bilaga till vägledning: Naturlig självrening av klorerade alifater

Referenser i denna bilaga ges listade i den separata bilagan "Referenser".

Innehållet i denna bilaga är avsett som fördjupning av valda delar huvuddokumentet/vägledningen. Bilagan ger information om grunder i både NS-undersökning och kontrollerad naturlig självrening (KNS) samt ger information om avslut av KNS.

1 ÖVERSIKTLIG BESKRIVNING AV GENOMFÖRANDE

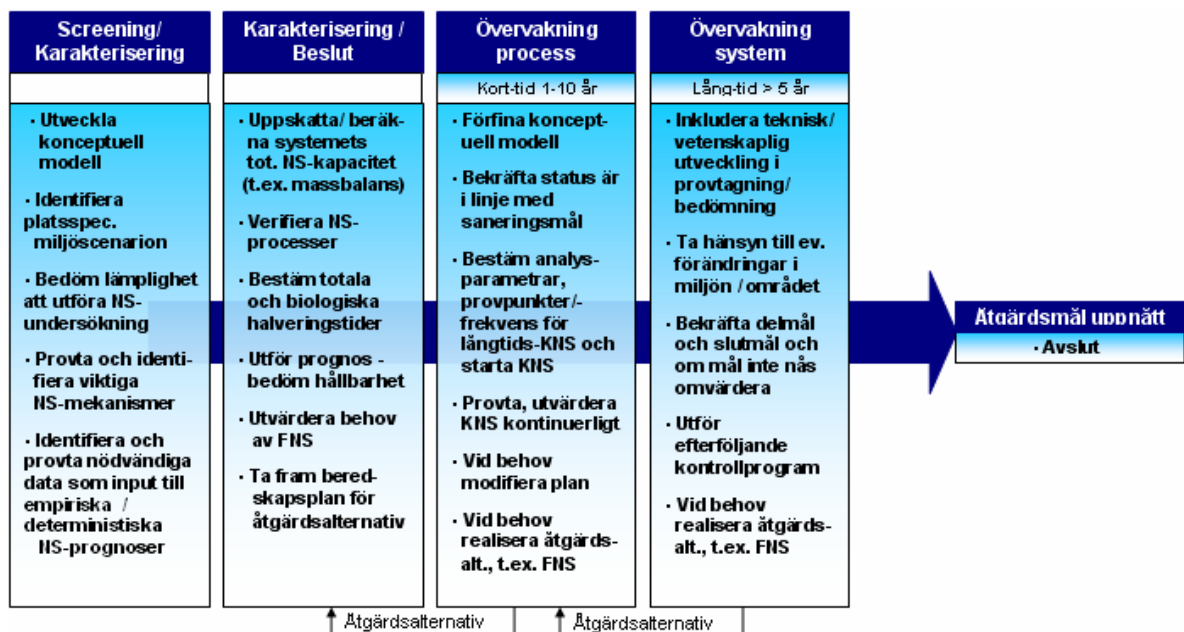
Det finns olika sätt att schematiskt eller punktvis beskriva grunderna i, och genomförandet av, en NS-undersökning och efterföljande KNS. En grundläggande sätt ges i huvuddokumentet i denna vägledning. Ett annat, avsevärt mer kortfattat, sätt är att dela in dem enligt följande generella steg:

- 1/ Gå igenom tillgängliga data för området och ta fram preliminär konceptuell modell.
- 2/ Föreligger akut hot mot människa och/eller miljö, avbryt och åtgärda. Om inget akut hot föreligger, fortsätt.
- 3/ Bedöm, utifrån tillgängliga data, om det finns indikationer på pågående, samt eventuellt potential för fortsatt, naturlig självrening.
- 4a/ Identifiera vilka data som saknas för att genomföra NS-undersökning och insamla dessa data. Datainsamlingen sker vanligtvis kampanjvis vid valda tillfällen över tid.
- 4b/ Förbättra konceptuella modellen efter varje insamlingskampanj.
- 4c/ Efter varje kampanj beräkna reduktion i halt, i riktning nedströms hotspot, längs hela förorenings transportväg. Dokumentera förlust av föroreningsmassa, dels baserad på platsspecifika biologiska nedbrytningshastigheter av förorening, dels på kemiska och geokemiska data. Tolka/utvärdera data efter varje kampanj utifrån NS-synpunkt och testa hur väl de passar den konceptuella modellen. Inkludera simulering av pågående och framtida NS med analytiska eller numeriska transportmodeller (som inkluderar biologisk nedbrytning av klorerade alifater). Inkludera simuleringsalternativet att hotspot/källa avlägsnas (om den inte redan är avlägsnad) och bedöm ur NS-synpunkt effekt och behov av sådan åtgärd. Biologisk nedbrytning ska vara en signifikant del av den totala haltreduktionen som orsakas av NS. Om nedbrytning motsvarar låg - mycket låg andel, överväg och bedöm potential för förstärkt naturlig självrening, FNS (beskrivs i bilagan "Bakgrund och status"). Om platsspecifika data efter flera kampanjer inte är entydiga

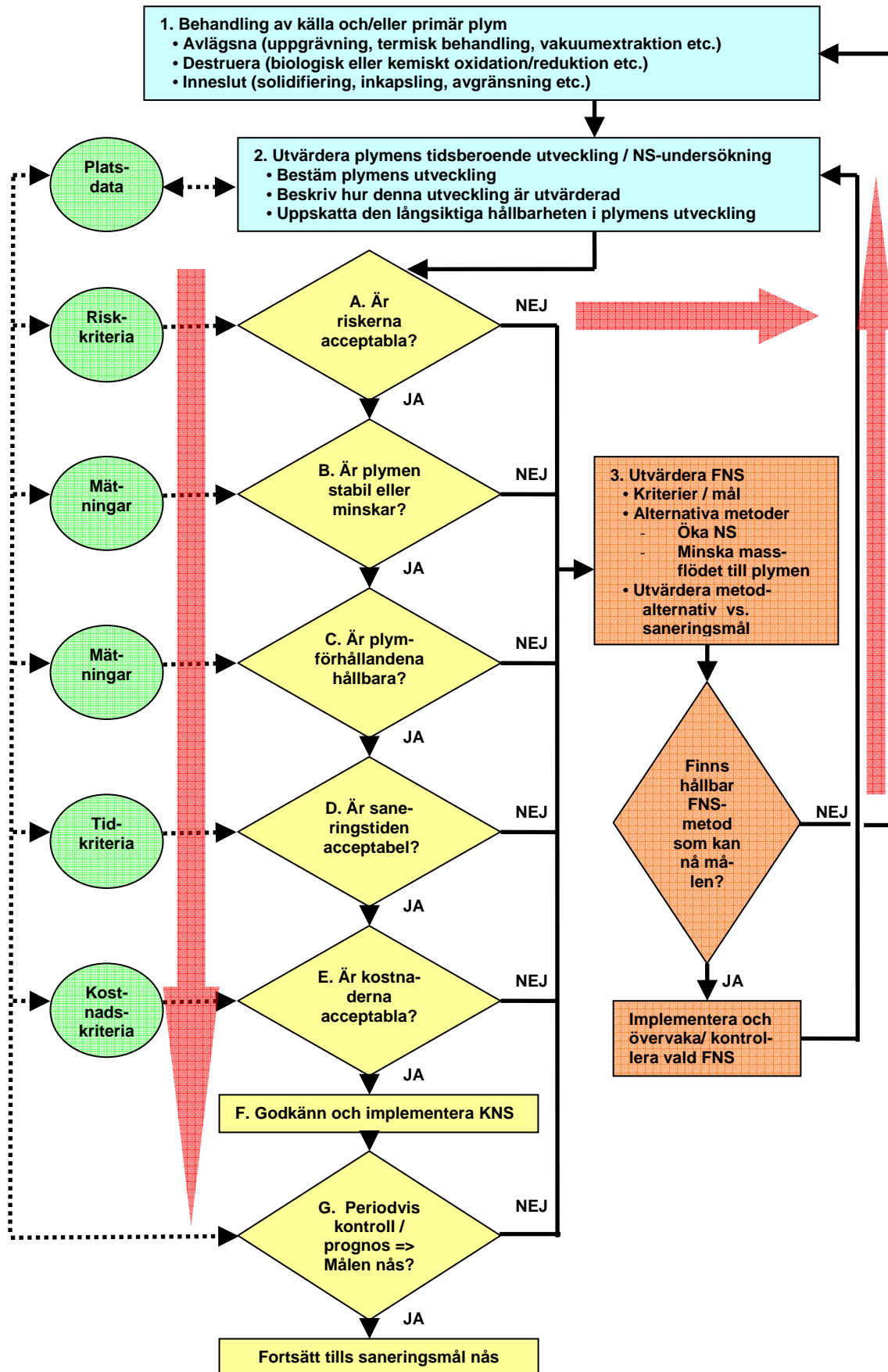
avseende biologisk nedbrytning, komplettera med laboratorieundersökningar av mikrobiologisk nedbrytning av föroreningarna under platsspecifika förhållanden.

- 4d/ Analysera/utvärdera data efter varje kampanj även med avseende på exponeringsvägarna. Bedöm potential för akuta och långsiktiga hot mot människa och miljö. Föreligger hot, avbryt och åtgärda. Inkludera bedömning av fortsatt NS då alternativet källa/hotspot avlägsnas samt för alternativet, eller komplettering med, FNS. Om så bedöms lämpligt, fortsätt med NS-undersökningen och/eller KNS efter positivt utfall från samråd med ansvarig myndighet.
- 5/ Efter att NS-modellering gett en statistiskt tillräckligt säker prognos avseende haltreduktioner v.s. tider, presentera för ansvarig myndighet alla bevis på att KNS (eller i kombination med FNS) är lämpad som efterbehandlingsmetod samt vilka del- och slutmål som kan prognostiseras att nås.
- 6/ Om KNS (eller FNS) accepteras (bl.a. att prognostiserade del- och slutmål kommer att nås inom acceptabel tid), genomför KNS under vilken kontroller utförs för att fastställa att verkligheten inte avviker oacceptabelt mycket från prognos med koppling till uppsatta delmål och slutmål.
- 7/ Om reella data visar oacceptabelt stor avvikelse från prognos, presentera och ta beslut, i samråd med ansvarig myndighet, om att realisera tidigare framtagen alternativ plan för åtgärder. Om istället del- och slutmål nåtts samt efterkontroll gett positivt utfall presentera alla data med utvärdering för ansvarig myndighet inför beslut om friskrivning av området.

Två sätt att schematiskt eller punktvis beskriva grunderna i, och genomförandet av, en NS-undersökning och efterföljande KNS ges i figur 1 och figur 2. I figur 1 beskrivs detta schematiskt indelat i olika faser och i figur 2 flödesmässigt.



Figur 1. Faser i karaktärisering och övervakning av NS (princip från US DOE 2006d).



Figur 2. Flödesschema för NS av klorerade alifater (WSRC 2006b, delvis modifierad).

2 NS-UNDERSÖKNING

En del i acceptans att applicera kontrollerad naturlig självrening (KNS) i en akvifär är att föregående undersökning av potentialen för naturlig självrening (NS) visar att den del av akvifärens NS som är relaterad till biologisk och/eller abiotisk nedbrytning är signifikant andel av NS totala halt- och mängdreduktion. Därtill ska visas bl.a. att den totala reduktionshastigheten är tillräcklig snabb så att åtgärds mål kan nås inom acceptabel tid. Dessa, samt andra faktorer som behöver klargöras i en NS-undersökning, beskrivs i nedanstående avsnitt. De kan ses som komplement till beskrivningen i huvuddokumentet. Vid behov av att utvärdera andra möjliga scenarion, se WSRC (2006c).

2.1 Lämplighet

Innan beslut tas att genomföra en NS-undersökning behöver det klargöras huruvida sådan undersökning över huvud taget är lämplig. Som komplement till, eller förtydligande av, delar av vad som ges i huvuddokumentet till denna vägledning avseende när NS/KNS inte ska användas som ensam metod eller ens alls, kan följande anses vara olämpliga förhållanden för att inleda en NS-undersökning:

- en human- eller miljömässigt viktig receptor är påverkad eller kan bedömas bli påverkad
- de biologiska processerna kan bedömas generera oacceptabelt mycket av toxiska föreningar (t.ex. VC-gas i bebyggt område som inte kan åtgärdas)
- tydlig och långsiktig (baserat på dess historia) expansion av plym (gäller inte om expansionen är acceptabelt begränsad i både tid och rum)
- det finns tillräckligt med historiskt underlag som indikerar att den förorenade akvifären inte kommer att nå de platsspecifika kraven (miljö, planerad/befintlig byggnation etc.) inom acceptabel tid, varken med KNS eller FNS.
- totalkostnaden för NS, i förhållande till nyttan, är oacceptabelt hög
- det inte ges acceptans från närboende.

Inför val att applicera NS-undersökning på en klorerad alifat förorenad akvifär är det viktigt att känna till begränsningarna med KNS. Det är alltför sällan som NS-undersökning visar att KNS, applicerad på DNAPL (t.ex. klorerade alifater), kommer att nå ned till generella riktvärden inom önskvärd tidsram. Detta är den största begränsningen med KNS med avseende på DNAPL. Begränsningen bör dock kunna minska om förenklat riskbaserat synsätt beaktas i dessa sammanhang (se Larsson och Lind, 2004).

Även aktiva saneringsmetoder, med fokus på DNAPL i grundvattnet, kan ta många år att genomföra (och kosta avsevärt mer än NS-undersökning och KNS/FNS) innan de når ned till generella riktvärden (även med olika aktiva metoder kan det ta längre tid än vad som är önskvärt eller acceptabelt för att nå ned till dessa riktvärden).

Det har nu under 2000-talet visat sig att uppsatta mål och tidsramar kan ha avsevärt större potential att nås om den naturliga självreningens processen påskyndas genom förstärkt naturlig självrening (FNS) (se bilaga "Bakgrund och status"). Genomförandet av FNS kräver till stora delar genomförandet av NS-undersökningar och KNS baserat på de principer som ges i föreliggande vägledning (inkl. dess bilagor).

2.2 Konceptuell modell

NS-undersökning inleds med framtagning av en konceptuell modell över området. Den konceptuella modellens primära syfte är principiellt att identifiera de transportvägar som föroreningen tar/kan komma att ta vilka orsakar/kommer att orsaka human- och miljömässig exponering av förorening. Modellen baseras på kvalitativa och kvantitativa data.

En konceptuell modell är tre-dimensionell förståelse/beskrivning av områdets historia, föroreningskälla/källor, förorenad jord- och grundvatten, akvifärens hydrauliska egenskaper, utbredning, transport och öde av mobil, residual och löst förorening samt sannolika receptorer. Det sistnämnda är inte minst viktigt och kräver klarläggande av utsläppssätt från källan, transportprocesser, exponeringsvägar och exponeringsmottagare.

Modellen är levande på så sätt att den uppdateras och utvecklas alltefter som nya data erhålls. Detta innebär att den i initialskedet kan vara mycket förenklad/översiktlig men ju mer data som tas fram desto mer detaljerad blir den. Målsättningen med den kontinuerligt uppdateringen är att den ska vara en guide för undersökning, riskbedömning, sanering och efterkontroll av föroreningssituationen.

Bedömning av mekanismerna i NS kräver vanligtvis att man använder vissa matematiska och statistiska verktyg, transportmodeller, ekvationer för reduktionskonstanter baserade på plats specifika trendmässiga haltförändringar m.m. Utfallet, som uppdateras utifrån varje ny undersökningsomgång, förs in i den konceptuella modellen varvid denna får en uppdatering, förfining och eventuellt en revidering. Utifrån statistiskt relevanta data görs prognoser av föroreningens öde och den plats specifika NS-effektiviteten. Om denna anses såpass god att KNS väljs för området utförs långtidsmätningar under KNS för att kontrollera och vid behov justera/förfina prognosen. Detta blir då ett mått på hur adekvat den konceptuella modellen är och om behov finns att justera modellen.

Modellen ska under KNS-utförandet kunna ge svar på om uppsatta del-/slutmål nås / kommer att nås. Målen kan vara viss reduktion i föroreningsmängder och/eller halter inom vissa tider (delmål) i olika delar av plymen samt acceptabla slutmängder och sluthalter i valda punkter vid förbestämda sluttider.

Sammantaget bör en slutlig konceptuell modell innefatta alla antaganden, ansatser, bedömningar m.m. om området, som t.ex.

- beskrivning och lokalisering av potentiella receptorer (text och karta),
- geologin och hydrogeologin (text, karta, och horisontell och vertikal beskrivning),
- föroreningstyper,
- transportvägar,
- exponeringsvägar,
- utbredning, halt och mängd av förorening under KNS (helst även under NS-undersökningen) (text, karta, och horisontell och vertikal beskrivning)
- alla viktiga processer som påverkat föroreningens transport och öde.

De sistnämnda ges lämpligen i text och bild som visar de olika plats specifika NS-processerna, inklusive modelleringar och prognoser samt på vilka antaganden och fakta som dessa baseras på (som inte angetts ovan i övrigt).

2.3 Bevis på NS av klorerade alifater

En viktig del i en NS-undersökning är att klarlägga om det finns, eller kommer att finnas, hot mot människa och miljö, t.ex. i form av att föroreningsplymen kommer att nå en recipient (dricksvattentäkt, brunn, sjö etc.). Förutsatt att inget sådant hot finns idag samt kan bedömas att inte föreligga framgent, så är en viktig del i en NS-undersökning att finna bevis på bl.a. att den biologiska nedbrytningsprocessen är en betydande komponent i den naturliga självreningssprocessen samt att prognoser, som tar hänsyn till bl.a. sådana processer, indikerar att uppställda mål kan nås inom acceptabel tid. Bevisen brukar delas in i primära, sekundära och tertiära bevis, och beskrivs nedan för klorerade alifater. Grunderna i dessa bevis presenterades först i US EPA (1998). Observera att det vanligtvis räcker med de primära och sekundära bevisen. Tertiära bevis behövs endast då primära och sekundära bevis ger tvetydiga utfall.

Eftersom det kan ta flera år att samla in data till primära bevis utförs lämpligen parallellt insamling av data till de sekundära bevisen. Det är dock inte sällan som betydande delar av de nödvändiga undersökningarna av föroreningssituationen redan är utförda innan beslut tas att genomföra NS-undersökning.

När bevisen är framtagna och utfallet är acceptabelt för ansvarig miljömyndighet kan NS-undersökningen övergå i kontrollerad naturlig självrening (KNS).

Om bevisen inte bedöms vara tillräckligt starka eller ge tillfredsällande platsspecifikt utfall måste NS-undersökning och KNS avbrytas samt alternativ åtgärdsplan realiseras. I sådan plan bör förstärkt naturlig självrening (FNS) tas med. Om FNS sätts in ska nedan nämnda bevis inhämtas och utvärderas på samma sätt som vid en NS-undersökning.

2.3.1 Primära bevis

Primära bevis baseras på historiska och nuvarande data. Primära bevis består dels i att visa 1/ att totala massan av förorening minskar/hittills minskat, dels 2/ att nedbrytning hittills är signifikant samt utgör en signifikant del av totala massreduktionen.

Tidigare baserades bedömning av minskning av totala massan på indikationer att halterna minskade. Som angetts i bilagan "Bakgrund och status" har man internationellt nyligen föreslagit att som primärt bevis istället, eller inkludera, direkta massbalansberäkningar på klorerade alifater. Även om plymen kan tillåtas att tillfälligt expandera, d.v.s. i vissa delar öka sina halter av intermediärer, så föreslås alltså att detta kopplas till att visa att den totala massan av förorening i grundvattnet minskar med tiden.

Detektion av nedbrytningsprodukter är ett direkt primärt delbevis på nedbrytning, men aktuell omfattning behöver beräknas. Detta är enkel handräkning för ursprungsförorening t.ex. högklorerade alifater som genomgår reaktiv deklorering (regressionsanalys av ursprunglig förorening, se bilaga "Verktyg ..."), men kräver vanligtvis något datorprogram för intermediärerna (se t.ex. Biochlor i nämnda bilaga). Användning av sådana datorprogram kräver mer indata än enbart haltvariationer varför detta istället brukar ingå i det s.k. sekundära beviset, se nedan. Vanligtvis ingår i det primära beviset att istället beräkna aktuell halt- och/eller massförhållande mellan ursprunglig förorening och dess intermediärer. Det bör då visas att produktion av intermediärer är acceptabelt stor.

Massbalansberäkningar är att föredra att ingå i de primära bevisen framför enbart haltberäkningar. Detta bl.a. eftersom (som angetts ovan) regressionsanalys baserat på halter av klorerade alifater vanligtvis endast baseras på ursprungsförening. Exempel på massbalansberäkningar ges i bilagan ”Verktyg för potential och prognos”. I dessa beräkningar bör alltså även ingå balans mellan bildade intermediärer och ursprungsförening och massförhållandena mellan dessa ska då visa att nedbrytningen är signifikant.

Om detta primära bevis inte kan tas fram, t.ex. för att nedbrytningen inte är signifikant, får NS-undersökningen temporärt, eller slutgiltigt, avbrytas samt alternativa åtgärder övervägas/sätts in (KNS inkluderas då som en av flera potentiella åtgärder).

2.3.2 Sekundära bevis

Fastän dessa bevis kallas sekundära är de ändå minst lika viktiga som de primära bevisen. Däremot kan de sekundära bevisen inte ensamma användas för beslut om huruvida NS-undersökningen ska avbrytas.

I de primära bevisen ingår, enligt ovan, att ta fram direkt bevis på biologisk nedbrytning genom analys av producerade intermediärer. Som komplement tas sekundära bevis fram som indirekt kan kopplas till den biologiska nedbrytningen, främst i form av omfattning av produktion eller konsumtion av kemiska och geokemiska parametrar. Därtill tas hydrogeologiska data fram som tillsammans med övriga data visar vilken eller vilka naturliga självreningsprocesser som sker i akvifären. Analys och allmän bedömning av halter och mängder av dessa ges i bilagan ”Egenskaper, provtagning, analys”. Vidare tas fysikaliska data fram som, tillsammans med ovan nämnda övriga indata, används i datorbaserade program för att visa hur stor andel av den totala haltreduktionen som beror av biologisk nedbrytning. I vissa fall kan det räcka med att beräkna biologisk reduktionskonstant (bilaga ”Verktyg...”) och jämföra med litteratordata (bilaga ”Nedbrytning”).

2.3.3 Tertiära bevis

Tertiära bevis behöver endast tas fram om de primära och/eller sekundära bevisen ger tvetydiga utfall av NS-processernas omfattning samt deras förmåga att platsspecifikt bryta ned förening och dess intermediärer. Tertiära bevis består av direkta (in-situ) eller indirekta (lab-baserade) mikrobiella undersökningar (mikrocosm-studier) som visar att de platsspecifika mikroorganismerna bryter ned föreningarna. De lab-baserade utförs under förhållanden som är så platsspecifika som möjligt.

US EPA (1998) anger att om man avser att använda dessa tester för att beräkna halveringstider (och nedbrytningskonstanter) så ska detta endast göras om inget annat alternativ (primära/sekundära) står till buds. Detta kan gälla om t.ex. plymen/akvifären i del av område inte går att provta på önskad nivå över tid, orsakat av begränsad tillgänglighet, eller ger mycket svårtolkade utfall (t.ex. akvifärer som starkt påverkas av tidvatten). Tertiära bevis kan även behövas om den förorenade akvifären är stor och komplex (sådana kan ge tvetydiga primära och sekundära delbevis).

De ovan nämnda fältbaserade in-situ testerna har fram till nyligen inte utförts i någon nämnvärd utsträckning. Numera finns dock möjligheter att i fält verifiera närvaro av

mikroorganismer med önskade eller speciella nedbrytningsegenskaper, se BACTRAP provtagare i bilagan ”Multinivåprovtagare”. Man kan också få en uppfattning om deras potential att genomföra vissa speciella nedbrytningsreaktioner i provpunkten. Sådana undersökningar utförs med verktyg som analyserar mikroorganismernas DNA- och RNA-profiler samt (m)RNA nivåer (se t.ex. ESTCP, 2005). Detta bör anses som revolutionerande och kan i framtiden komma att höja status av detta tredje bevis.

2.3.4 Framtidsprognos

Utifrån data från ovanstående bevis krävs vanligtvis någon form av prognos för att avgöra om halterna i valda provpunkter kan nå ned till vanligtvis uppsatta åtgärds mål inom acceptabel tid. Det behövs då en modellering av framtida föroreningssituation, samt hur stor den biologiska nedbrytningen är och kan prognostiseras vara i förhållande till den totala reduktionen. Detta baseras på rumsliga och tidsmässiga förändringar och kräver data som t.ex. halter av förorening, dess intermediärer samt elektronacceptorer/-donatorer. Därtill krävs bl.a. hydrogeologiska data (konduktivitet/-er, gradient/-er, porositet/-er etc.). Det kan noteras att nedbrytningen inte nödvändigtvis behöver vara mikrobiellt baserad. Klorerade alifater kan även brytas ned abiotiskt. Vad man hittills känner till så bör dock hastigheten på sådan nedbrytning i de allra flesta fall vara alltför låg för att anses ha ”signifikant nedbrytningshastighet” (mer info ges i bilagan ”Nedbrytning”).

Prognos av haltminskning av ursprunglig förorening som funktion av tid kan enkelt beräknas för hand, t.ex. i Microsoft Excel, med hjälp av regressionsanalys. Sådana analyser kan även enkelt utföras i program som t.ex. SourceDK och i viss mån i MAROS. Stöd för haltberäkningar ges även bl.a. i US EPA (2002).

Beskriven regressionsanalys av haltförändringar förutsätter vanligtvis att haltreduktionen fortlöper enligt 1:a ordningens förlopp. Detta kan begränsa denna enkla analys till ursprungsförorening eftersom dess klorerade intermediärer inte generellt minskar sina halter över tid i plymen eller som funktion av avstånd från utsläppskälla (se t.ex. ovan nämnda figur 7 i bilaga). Mer avancerade modelleringsprogram behöver då användas.

Prognos av halt- och mängdförändringar av bildade intermediärer utförs med lämpliga datormodeller, t.ex. analytiska BIOCHLOR, REMChlor eller med ännu mer sofistikerade modeller. Prognos med olika säkerhetsgrad kan utföras med allt från enkla beräkningar (t.ex. US EPA, 2002; eller programmen SourceDK och MAROS) till mer komplicerade beräkningar med analytiska modeller eller numeriska modeller (t.ex. RT3D) (modeller, se bilaga ”Verktyg...”). Ju mer komplicerad en plym är över tiden (innehållsmässigt och utbredningsmässigt) desto mer underlag (prov tillfällen) behövs för att säkerställa dess framtida beteende (se t.ex. bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys”).

För att statistiskt säkerställa prognostiserat utfall kan enkel regressionsanalys kombineras med statistiska metoder som t.ex. Mann-Whitney U Test eller Mann-Kendall Test. Det senare, samt linjär regressionsanalys, kan utföras med t.ex. datorprogrammet MAROS (eventuellt kan även programmet GTS vara till hjälp). I bilagan ”Verktyg för potential och prognos” ges information om dessa och andra beräkningsprogram. I bilagan ”Känslighetsanalys...” ges information om statistiska metoder.

Vad gäller plymens framtida utbredning är målsättningen att visa att den över tid kommer att minska. Temporärt begränsad expansion av plym med klorerade alifater måste dock tillåtas, förutsatt att expansionen inte hotar människa och miljö. Om exempelvis utsläppet är färskt och reduktiv deklorering sker kommer plymen av klorerade intermediärer sannolikt att i begränsad omfattning expandera nedströms under en viss tid, varefter plymen drar sig tillbaka. Hur olika intermediärer kan bildas och spridas i olika delar av plymen beskrivs t.ex. i bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys”.

Modelleringen utförs efter varje provomgång, inkluderande nya data. Häri ingår också att kontinuerligt förfinas tidigare framräknade totala reduktions- och nedbrytningshastigheter. Vid behov analyseras geokemiska elektronacceptorer. För klorerade alifater gäller främst att konsumtion av geokemiska elektronacceptorer indikerar vilket eller vilka redox som föreligger som i sin tur indikerar att de reaktionsprocesser som modelleras är relevanta. För klorerade alifater är det också viktigt att visa, förutsatt att de själva agerar som elektronacceptorer, att det föreligger tillräckligt med elektrondonatorer.

Prognoserna för förorening samt dess intermediärer ska alltså baseras på reaktionshastigheter beräknade ur historiska data för alla de reaktioner som den klorerade ursprungsföroreningen samt dess klorerade intermediärer har utsatts för. Med prognoserna fås närhalter och/eller massa av ursprungsförorening och dess intermediärer när ned till acceptabla värden i grundvattnet. Vad som är acceptabelt avseende dessa sluthalter samt tid tills de nås i det enskilda fallet bestäms i samråd med ansvarig myndighet.

Med fördel visas de prognostiserade utfallen med rörliga bilder (flera prognosverktyg sammansätter bilder modellerade för olika tider till en sekvens). Dessa sekvenser presenteras lämpligen för ansvarig myndighet. Sekvenserna bör visa att mängd och/eller halt av de ursprungliga föroreningarna (t.ex. PCE eller TCE) samt deras toxiska intermediärer sammantaget minskar i plymen med acceptabel hastighet till acceptabla halter samtidigt som plymens geometri förändras/minskas på ett tillfredsställande sätt.

Med de program som visar haltskillnader med isolinjer/konturlinjer så kan ibland visuellt upplevas vara svåröverskådligt då flera bilder/kartor visar korrelation mellan trender av halter av förorening och av geokemiska indikatorer/redox. I sådana fall kan det presentationssätt som Carey m.fl. (2003) tagit fram vara till hjälp.

2.4 Reservplan för alternativa åtgärder

Under NS-undersökningen kan framkomma data eller annan information som innebär att föroreningen utgör ett hot mot människa och/eller miljö. En reservplan (alternativ åtgärdsplan) kan då behöva realiseras. Härav är det viktigt att det föreligger en sådan plan helst redan när NS-undersökningen startar. Realisering av en NS-undersökning baseras vanligtvis på tillräckligt väl underbyggd information som visar att sådan undersökning är lämplig. Behov av åtgärdsplan kan då vara mer reellt efter att NS-undersökning fortgått under en tid. Eftersom den även är viktig under en efterföljande KNS så tas reservplan upp mer ingående i separat avsnitt (avsnitt 4.2) nedan.

3 INITIERING AV KNS

Nedan ges information för initiering av KNS. Informationen ska ses som komplement till beskrivningen i huvuddokumentet.

3.1 NS-utfall

Beslut att initiera kontrollerad naturlig självrening, KNS (eller alternativt FNS) tas dels utifrån resultat från NS-undersökningen, dels bedömning att KNS är den mest platsspecifikt lämpade metoden.

För att KNS ska kunna initieras krävs att NS-undersökningen innefattar tillräckligt många provtagningar (och analyser) av klorerade alifater under tillräckligt många relevanta tidpunkter så att man med tillräcklig statistisk säkerhet kan visa (via prognostisering) att förbestämda saneringsmål kommer att uppnås med rimliga kostnader och inom rimlig tidsram under vilken platsspecifika human- och miljömässiga krav upprätthålls.

Både NS-undersökning och KNS kan i vissa fall komma att ske efter, eller parallellt med, någon aktiv saneringsmetod.

Det mest vanliga är att en aktiv sanering utförts före NS-undersökningen (borttagning av läckande tank, rör, hotspot, etc.).

Helt eller delvis genomförd NS-undersökning kan visa att KNS är lämpat att ingå i s.k. ”behandlingsståg” där KNS appliceras efter att någon aktiv metod utförts. NS-undersökningen bör då vanligtvis kompletteras efter att den aktiva saneringen slutförts och innan KNS startar. I vissa fall är detta dock inte nödvändigt. Det förutsätter att man har tillräckligt med relevanta mätdata uttagna och utvärderade dels före den aktiva saneringen (för-/huvudstudier samt pilottester inför fullskalesanering), dels under själva saneringen.

När NS-undersökningen är färdig kan dess utfall/resultat komma att visa att KNS endast är lämpat för del av området. Förutsatt att även övriga delområden är i behov av åtgärd bör FNS ingå i utvärdering om lämpade alternativa åtgärder för dessa.

Om NS-utfallet visar att KNS kan vara lämpat att utföras parallellt med aktiv efterbehandlingsmetod kan sådant scenario innebära att KNS fokuseras på delområde som varken påverkas hydrogeologiskt eller geokemiskt av den aktiva metoden.

Med koppling till ovan nämnda ”behandlingsståg” (Treatment train) så beskriver US EPA (2001b) de mest vanliga behandlingstågen i USA, i vilka KNS ingick fram till 2001. KNS hade då varit kopplat till aktiva metoder som framför allt utfördes före KNS. Dessa var främst uppgrävning, aktiva biologiska in-situ metoder och ”Pumpa och rena”. Med aktiva saneringar har man dock långt ifrån alltid lyckats komma ned till önskade sluthalter eller andra saneringsmål. Man har då applicerat KNS som kontrollåtgärd under lång tid och för att höja den totala reduktionsgraden.

Som redan indikerats ovan, FNS är metod som på senare tid (från ca 2000 och framåt) alltmer beaktats som komplement till KNS vad gäller klorerade alifater. FNS har i praktiken visat sig ha god potential att effektivt och relativt snabbt sanera av klorerade alifater i grundvatten. FNS beskrivs översiktligt i bilagan ”Bakgrund och status”.

NS-undersökningen kan visa att området har potential för KNS men att tiden till att slutmål nås är oacceptabelt lång (i samråd med ansvarig myndighet). Man kan då, utifrån data från undersökningen, utreda varför den totala reduktionen går alltför långsamt. Om utredningen visar att det är underskott på energi-/väte-källa eller elektronacceptorer kan detta i form av FNS tillföras in situ under en begränsad tid för att undersöka effekten.

FNS utförs vanligtvis efter att hela, eller del av, NS-undersökningen utförts. Resultaten från undersökningen har då visat att FNS är lämpligt för området, d.v.s. kan påskynda NS-processerna i området till den grad att slutmål kan beräknas nås inom acceptabel tid. En av flera stora fördelar med FNS på klorerade alifater är att FNS vanligtvis är en mycket miljövänlig metod. I de flesta fall är nedbrytningen av klorerade alifater begränsad av tillgång på löst väte (reduktiv dekorering). Om tillräckligt med väte upprätthålls i akvifären kan nedbrytning av klorerade alifater gå fort. Detta väte har visat sig kunna naturligt produceras av, i akvifären allmänt existerande, mikroorganismer som utför fermentation. Ämnen som dessa organismer gärna nyttjar för sådan fermentation är naturprodukter, t.ex. mjölkprodukter, melass, matoljor etc. Se vidare bilaga ”Bakgrund och status”.

3.2 Myndighet

Initiering av NS-undersökning förutsätter godkännande av ansvarig myndighet. Underlaget till sådant igångsättande ska bl.a. visa (t.ex. med en föregående förenklad eller fördjupad markundersökning) att föreningen inte utgör något akut hot.

Målsättningen med NS-undersökning är vanligtvis att klarlägga om KNS (eller FNS) är lämpad för området. Det förutsätts alltså att det redan vid start av NS-undersökning har godkänts av ansvarig myndighet att området kan tillåtas genomgå en eventuell KNS, förutsatt att NS-undersökningen kommer att visa att så är lämpligt. Lämpligheten att initiera KNS baseras bl.a. på att prognostiserade sluthalter i grundvattnet (från NS-undersökningen) är acceptabla enligt myndigheten samt kan bedömas att nås inom en rimlig tidsperiod.

Fastställda sluthalter/slutmål/åtgärds mål som motsvaras av halter i grundvattnet baseras i sin tur på generella riktvärden eller framräknade platsspecifika riktvärden i grundvattnet. Dessa beslutas i samråd med myndighet. Slutmålet bör kompletteras med delmål (haltreduktioner som ska nås vid bestämda tidpunkter) som i så fall kontrolleras under KNS. Om så anses lämpligt kan dessa del- och slutmål kopplas till förenklat riskbaserat synsätt (exempel i Larsson och Lind, 2004).

Ansvarig myndighet beslutar alltså, vanligtvis i samråd med bl.a. markägare, platsspecifikt rimligt slutdatum vid vilket området ska ha nått platsspecifikt bestämd/-a sluthalter. En intressant fråga är då vad som är rimlig tid för KNS/FNS, förutsatt att områdets

föroreningsituation visavi risk inte försämras under tiden? Inga kända erfarenheter av sådan tid eller tidsintervall avseende KNS/FNS av klorerade alifater finns ännu i Sverige. Carey m.fl. (2000) anger att man i Storbritannien anser att tidsintervallet i allmänhet bör vara mindre än en generation (ca 30 år). I ett specifikt fall (mycket stor/lång föroreningsplym, ca 3 km lång i basalt, i Idaho) i USA har myndighet via s.k. ROD (Record of Decision) beslutat att tidsintervallet får vara max 100 år (Sorensen m.fl., 2000). Rimligtvis bör dessa maxtider enbart gälla för KNS. Om FNS sätts in bör maxtiden kunna avsevärt reduceras. Sammanställning av hittills erhållna fälterfarenheter av FNS på klorerade alifater där låga sluthalter nåtts pekar på behandlingstider i intervallet flera månader - flera år (EuroDemo, 2007; Lutes m.fl. 2004).

3.3 Närboende

En viktig del i initieringsprocessen är att närboende (samt de som på annat sätt idag är, eller har potential att bli, påverkade av nuvarande och framtida situation) är informerade och godtar realisering. Det är betydelsefullt att bra relationer löpande byggs upp med de berörda. Som indikerades i avsnitt 2.1 informeras närboende lämpligen redan innan NS-undersökningen startar. Denna information är i princip densamma som inför alla markundersökningar. Innan KNS startar är det än mer viktigt att ta hänsyn till deras synpunkter och att de har möjligheter att delta i beslutsprocessen. Detta inte minst då KNS kan ta lång tid. KNS förutsätter att markförhållandena och installationer kopplade till undersökningen inte ändras utöver vad som skett under NS-undersökningen.

4 KONTROLL UNDER KNS-FASEN

Nedan ges information som är koppad till kontroll under KNS-fasen. Det kan ses som komplement till beskrivning av KNS i huvuddokumentet.

Den förorenade akvifären har potential att övergå i nästa fas, d.v.s. kontrollerad naturlig självrening (KNS), förutsatt att:

- tillräckligt antal provtillfällen under NS-undersökningen har gett statistiskt tillräckligt säkra trender
- att övriga ställda krav på nuvarande och framtida föroreningsituation inklusive åtgärds- och saneringsmål samt saneringstider kan bedömas som acceptabla.

Som nämnts ovan har NS-undersökningen potential att övergå i KNS om prognosen från NS-undersökningen visar med tillräcklig statistik säkerhet att förbestämda saneringsmål kan uppnås inom rimlig tidsram under vilken platsspecifika human- och miljömässiga krav upprätthålls. Rimlig tid bestäms i samråd med ansvarig myndighet och varierar från fall till fall. Tiden beror av platsspecifika faktorer såsom nuvarande och framtida markanvändning, risker etc.

Om alltså NS-undersökningen ger grönt ljus för att applicera KNS så aktualiseras under KNS-fasen kontrollpaket som ska visa att halterna reduceras minst den hastighet som är prognostiserad. I det följande ges information om några förhållanden och faktorer som

kan komma fram under kontrollen av KNS som i värsta fall innebär att KNS måste avbrytas (och annan saneringsmetod sätts in) eller att låta KNS övergå i FNS. Därtill diskuteras alternativ åtgärdsplan som bör finnas framtagen när KNS (eller FNS) inleds.

4.1 Beslutskriterier för avbrott

Under KNS-fasen genomförs regelbundna provtagningar för att kontrollera att den naturliga självreningssprocessen fortgår enligt uppsatta kriterier. I det följande ges exempel på kriterier som kan innebära att KNS behöver avbrytas (WDNR, 2003).

4.1.1 Oförväntad ökning av föroreningshalt

Provtagning under KNS-tiden kan visa att halten av förorening i hotspot signifikant ökat (d.v.s. ökat utanför, ett för aktuell tidpunkt, rimligt haltintervall baserat på resultaten från den föregående NS-undersökningen). Detta kan vara en indikation på att ett nytt utsläpp skett eller att oförutsedd förändring inträffat i de hydrogeologiska förhållandena (förändring som inte uppkommit under NS-undersökningen). Det kan också vara en indikation på att provtagningsfrekvensen, eller val av tidsperiod för provtagningskampanjen, inte är tillräckligt väl underbyggda (se t.ex. figur 5 och figur 6 i bilagan "Egenskaper, provtagning, analys").

Haltökningen kan vara temporär eller långsiktig. Det senare kan innebära att områdets konceptuella modell inte är riktig. Orsaken till haltökningen samt dess framtida inverkan måste klarläggas, varefter beslut tas i samråd med ansvarig myndighet om KNS kan fortsätta eller om aktiva saneringsåtgärder måste sättas in. Klarläggandet bör bl.a. innefatta var i akvifären som haltökning skett, omfattning, eventuella hot mot receptorer samt transporttid av föroreningen mellan plats och receptor. Det sistnämnda ger vilken tid som står till buds för att minimera risken för receptorn. Finner man att haltökningen inte kräver akuta åtgärder kan man utföra följande för att få bättre underlag för slutligt beslut om vad som behöver göras:

- Öka provtagningsfrekvensen / lägg till fler provtagningsdatum under året tills ny beräknad trendanalys ger att halterna minskar över acceptabel tidsperiod.
- Bestäm orsak till ökningen genom utökad platsundersökning vid punkt för haltökning, t.ex. med jordgasanalyser eller analysera nya jord- och eller grundvattenprover från punktområdet.
- Om provtagning indikerar att grundvattenplymen expanderar signifikant horisontellt eller vertikalt, och modellering indikerar hot mot receptor eller att plymen kommer att expandera oacceptabelt mycket, behövs realisering av tidigare framtagen plan för alternativ saneringsstrategi.

Observera att det är viktigt att inte enbart fokusera på haltförändringar av ursprungsföroreningen. PCE och TCE kan minska men de kan ske en upplagring av VC. Eftersom VC är cancerogen är kontroll av VC-halterna viktig. Det kan här nämnas att, förutom VC, anses bl.a. 1,2-DCA vara trolig cancerogen (1,2-DCA är en av de mest förekommande klorerade alifaterna i förorenat grundvatten på vår jord; den används för industriell produktion av PVC).

4.1.2 Förorening utanför undersökt område

Om kontrollprovtagningen under KNS indikerar att förorening kan finnas i betydande halter i närliggande område, utanför den tidigare bestämda plymgränsen, behövs, förutom direkt information till ansvarig myndighet, ytterligare undersökningar sättas in. Som minimum behöver nya grundvattenrör placeras och provtas i detta område för att fånga in plymens nya yttre gräns. Om signifikanta halter detekteras utanför den tidigare fastställda plymgränsen behövs ny konceptuell modell framtas och nya modelleringar avseende plymen framtida beteende utföras. Om undersökningen indikerar att viktig recipient (sjö, hus, brunn etc.) har potential att nu hotas görs riskbedömning. Om denna visar ej acceptabelt ökad risk avbryts KNS och framtagen alternativ åtgärdsplan realiserar. Typ av aktiv åtgärd kan förslagsvis väljas bl.a. utifrån tid tills plym når receptor kopplat till snabbhet i åtgärden.

4.1.3 Kontroll av prognos

I slutet av NS-undersökningen togs en slutlig prognos fram som visade att området kan genomgå KNS (eller FNS) på ett acceptabelt sätt (bl.a. att tillräcklig haltreduktion kan uppnås inom acceptabel tidsram). Denna prognos kontrolleras i den efterföljande KNS-fasen. Prognosen bör innefatta både delmål och slutmål. Om det under KNS-fasen visar sig att föroreningshalterna inte minskar enligt prognos och uppställda mål, måste den konceptuella modellen revideras samt nya modelleringar utföras baseras på samlade data. Härvid kan behov uppkomma att intensifiera provtagningarna och placera och provta nya grundvattenrör. Utfallet av ny prognos får ligga till grund för om KNS kan tillåtas fortsätta eller om alternativa saneringsmetoder behöver sättas in.

4.1.4 Ändrad markanvändning och utsläpp

Om ändrad markanvändning planeras kan detta komma att påverka saneringsmål och tid. Expansion av närliggande samhälle, anläggning av nya brunnar för dricksvatten (till djur eller människor) eller bevattning, annan förändring i grundvattenuttag etc., kan negativt påverka både åtgärdsplan och den hydrogeologi som ligger till grund för prognos. Även andra förändringar såsom utsläpp i eller uppströms området kan påverka uppsatta mål varvid utökad provtagning och ny prognos måste utföras.

Innehåller utsläppet förorening är det vanligtvis negativt men det behöver inte alltid vara så. Utsläppet kan t.ex. innefatta lättnedbrytbar fermentativ energi-/vätekälla, eller andra ämnen som via sin egen nedbrytning är stimulerande för de mikrober som deklorerar de klorerade föroreningarna. Sådant utsläpp kan ge positiv inverkan på nedbrytningsprocessen i ursprunglig plym och därmed minska tid tills uppsatta haltnivåer nås. Det är dock tyvärr sällan som utsläpp har positiv effekt på den totala föroreningssituationen. Observera att om indirekta eller direkta indikationer erhålls om nya utsläpp under NS-undersökning eller under KNS/FNS ska det omedelbart meddelas ansvarig myndighet.

4.2 Reservplan för alternativa åtgärder

Då beslut är taget att ett område ska saneras med en vald metod, bör det alltid finnas en reservplan för alternativa åtgärder (alternativ åtgärdsplan). Det kan uppstå akuta situa-

tioner då alternativa efterbehandlingsåtgärder måste sättas in eller vald saneringsmetod kan oförutsett misslyckas. Det är då bra att det redan finns framtaget en alternativ åtgärdsplan att snabbt sätta i verket. Val av åtgärd bestäms utifrån det uppkomna behovet i varje enskild situation och tas i samråd med ansvarig myndighet. Vad gäller NS-undersökning och KNS av klorerade alifater innefattar den alternativa åtgärdsplanen vanligtvis inte enbart aktiva saneringsåtgärder. För klorerade alifater bör alltid FNS ingå som ett av alternativen.

Tillfredställande utfall av en NS-undersökning och applicering av KNS/FNS förutsätter vanligtvis att föroreningskällan är borttagen. Det kan dock under tiden uppkomma förändringar/ökning i halter och mängder i plymen som indikerar t.ex. markant förändrad hydrologi eller att nytt utsläpp skett. Om haltförändringarna inte orsakar något akut hot men behov av att genomföra åtgärder ändå föreligger kan den alternativa åtgärdsplanen innehålla olika initiala delsteg som kan utföras innan beslut tas om alternativa saneringsåtgärder. För NS-undersökning, KNS (och FNS) av klorerade alifater kan följande vara lämpligt att inkludera som inledande steg i åtgärdsplanen, förutsatt att inga akuta hot uppkommit:

- Om föroreningshalterna signifikant ökar i plymen i förhållande till NS-prognos: Ändra provtagningsplan, öka provtagningsfrekvens och vid behov lägg till några lämpliga parametrar som platsspecifikt kan förtydliga situationen (hydrogeologiska, förorenings-/näringsämnesmässiga etc.).
- Om förorening påträffas i signifikanta halter i provpunkter utanför den plymgräns som prognostiserats att föreligga vid provtillfället (förutsatt att tidigare plymgräns motsvarar gräns till icke detekterbara halter):
Nya grundvattenrör installeras för att mäta förändringar i grundvattenflöde samt för att haltmässigt fånga in den nya plymens yttre gränser. Utfallet kan eventuellt snabbt trigga andra åtgärder om t.ex. det visar sig att recipient nu är hotad.
- Om nedbrytningshastighet av förorening visar sig vara signifikant långsammare än prognostiserat:
Detta kan ha olika grad av betydelse. Det värsta scenariot är om hastigheten är/blivit så långsam att plymen nu hotar recipient. Det måste klargöras om nedgången i hastigheten är temporär eller slutgiltig. När det fastställts att sådant hot är reellt bestäms behov och implementering av aktiv åtgärd. Mindre allvarligt är om det kan bedömas att inget sådant hot varken föreligger eller kommer att föreligga men att uppsatta mål som tidigare satts nu bedöms att inte kunna nås. Ny diskussion måste då tas med ansvarig myndighet och markägare huruvida förlängd saneringstid kan accepteras. I annat fall får val och omfattning av FNS eller aktiv efterbehandlingsåtgärd beslutas.

Förutsatt att hot mot människa och/eller miljö uppkommit eller bedöms uppkomma eller om plan för markanvändningen ändras kan följande vara lämpligt:

- Om tid tills uppsatta mål avseende sluthalter i olika delar av den förorenade akvifären behöver minska till några/flera år:
Utvärdera möjligheter att applicera FNS på delar eller hela den förorenade akvifären. Nedbrytning av klorerade alifater i en akvifär med FNS kan i bästa fall ta några månader – några år (vanligtvis flera år) men måste efterföljas av kontroll

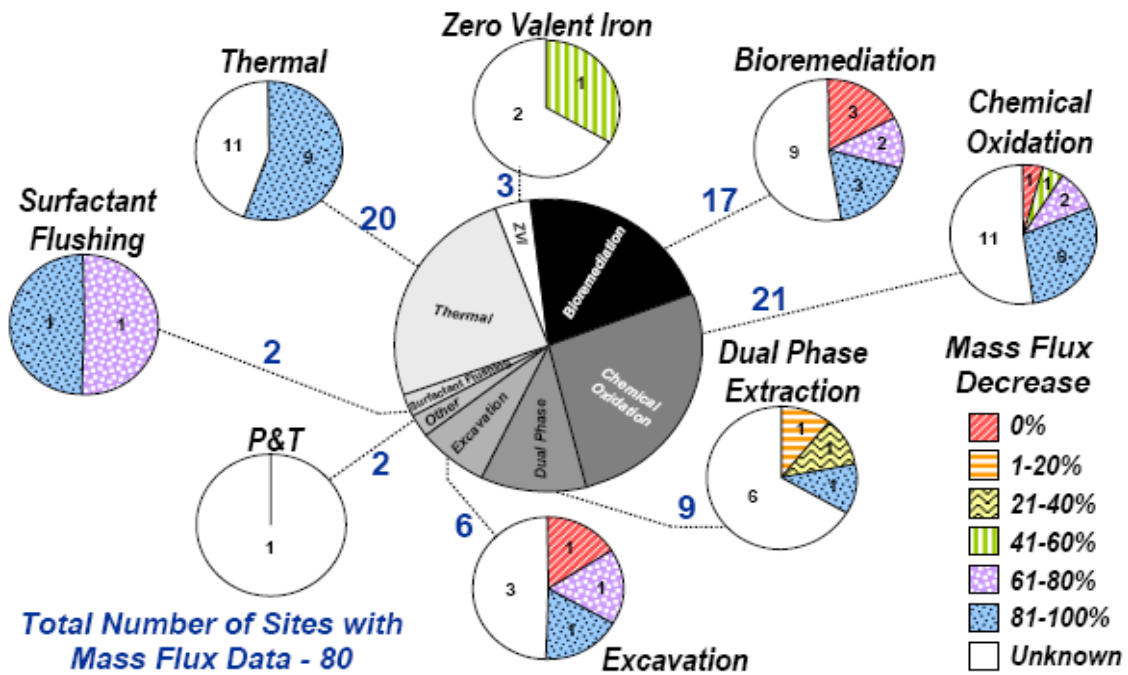
- som kan ta upp till flera år (information om FNS ges i bilagan ”Bakgrund och status”).
- Om tid tills uppsatta mål avseende sluthalter i olika delar av den förorenade akvifären behöver minska till högst några månader:
Utvärdera vilka aktiva saneringsmetoder som kan åstadkomma önskad haltreduktion inom så kort tid. Det är tyvärr få metoder som har förmågan att åstadkomma stor haltreduktion av klorerade alifater i hela akvifären på kort tid. Det som står till buds för snabb insats är vanligtvis främst att lokalt avgränsa och åtgärda.
 - Om behov föreligger att omedelbart sätta in aktiva åtgärder, t.ex. om inträngning av VC detekterats i byggnad eller om dricksvattenrecipient blivit förorenad:
Utför omedelbart aktiv åtgärd som tillfredställande reducerar hotet.

Inför val och beslut att sätta in aktiva efterbehandlingsmetoder för klorerade alifater rekommenderas Englöv m.fl. (2007).

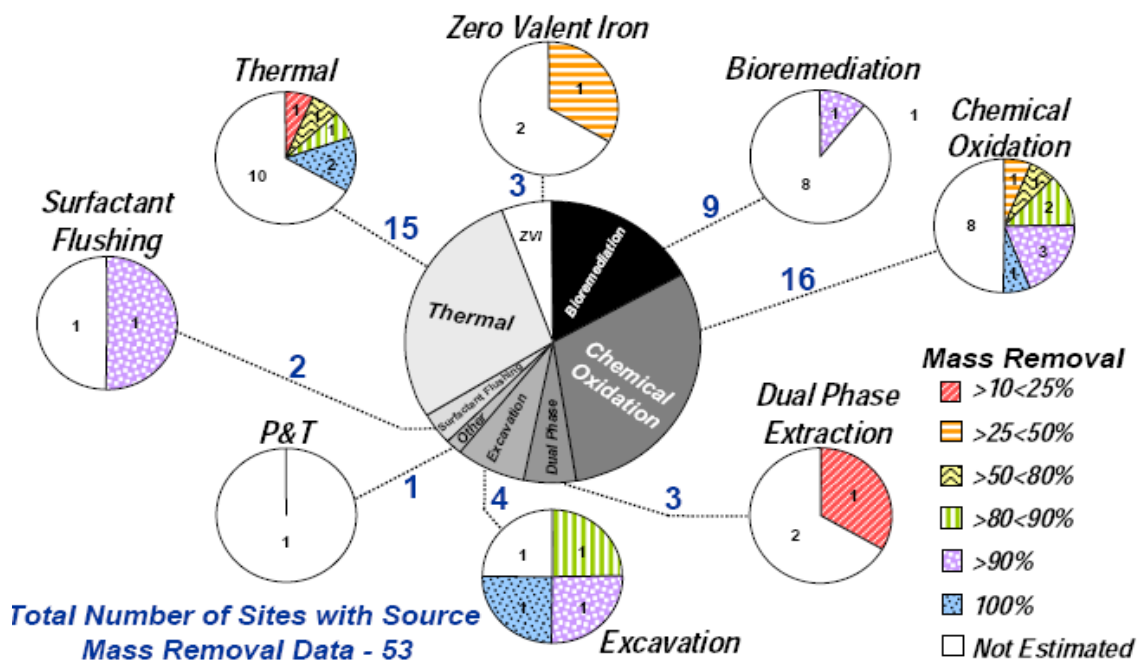
Klorerade alifater är av typen DNAPL, vilket innebär att de har stor potential att ansamlas på djupet (se bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys”). Det är känt att signifikanta hotspot av sådana föroreningar svårligen kan reduceras i mängd och halt ned till generella riktvärden under kort tid med någon aktiv saneringsmetod. För små, grunda hotspot i permeabel mark kan emellertid uppgrävning och deponering/destruktion åstadkomma kraftig reduktion i halter. För stora föroreningskällor/hot spot, speciellt i mark med låg permeabilitet och/eller hög heterogenitet och/eller där källan ligger djupt så är det liten sannolikhet att fullständigt nå ned till generella riktvärden inom rimlig tid. I det senare fallet kan enda rimliga vara att försöka avgränsa källan på något sätt.

Om indikationer fås att ett nytt utsläpp skett eller lokal, tidigare okänd, hotspot gjort sig gällande så finns det idag starkt begränsat antal saneringsmetoder som kan reducera halterna ned till de generella riktvärdena inom rimlig tid. Enligt NAVFAC (2007) är det endast ett fåtal saneringsmetoder och endast i fåtal fall som har nått över 80-90 % reduktion av föroreningsmängd eller massflöde inom den saneringstid som åtgärden ursprungligen var planerad för, figur 3 och figur 4.

Sammantaget bör åtgärdsplanen, som minimum, vara designad så att åtgärder kan sättas in för att hålla föroreningen inom den yttre områdesgräns som ursprungligen sattes för genomförandet av KNS. Om det finns en receptor (eller flera) som kan bli, eller redan blivit, påverkad bör planen innefatta alla nödvändiga åtgärder för att minimera sådan påverkan. I planen bör då finnas färdigdesignade alternativa platsspecifika fullskalelösningar redan när NS-undersökning, KNS eller FNS initieras.



Figur 3. Sammanställning av olika saneringsmetoders uppnådda procentuella reduktionskapacitet av mass flux (massflöde) i fullskala (NAVFAC, 2007).



Figur 4. Sammanställning av olika saneringsmetoders uppnådda kapacitet att i fullskala avlägsna olika procent av ursprunglig föroreningsmängd (NAVFAC, 2007).

5 SLUTFÖRANDE AV KNS

KNS-fasen avslutas när uppsatta efterbehandlingsmål (inkl. åtgärds mål) nåtts och kontrollerats. I det följande ges kompletterande information till huvuddokumentet avseende slutförande.

5.1 Källa och undantag

Åtgärder gällande källa bör så långt rimligt möjligt ha vidtagits innan KNS, och lämpligen redan innan NS-undersökningen, startade så att ingen läckande källa finns kvar. Det finns dock situationer när läckande källa inte ger synbara negativa effekter. Detta bör ändå inte hindra borttagande av källan, förutsatt att det går med rimliga medel.

En källa kan kontinuerligt läcka ut förorening i grundvattnet även då uppsatta haltmål nås inom acceptabel tidsram. Ett läckage från en källa kan pågå men vara av så liten omfattning att plymen från denna källa med tiden fullständigt dragit sig tillbaka till den läckande källan. Mikroorganismer kan ha potential att med tiden (då plymen är helt tillbakadragen) bryta ned läckaget redan någon centimeter nedströms. En provpunkt i hotsopot kan då visa att halterna är under slutmålet. Men detta bör ändå inte anses vara tillräckligt. Sådan läckande källa bör tas bort innan KNS avslutas, förutsatt alltså att den med rimliga medel går att ta bort eller på annat sätt går att åtgärda. Den läckande källan kan komma att ändra sitt läge, utvidga sitt läckande hål (rost) etc., varvid det i framtiden kan ske ett ökat utläckage.

En plym av förorening som har sitt ursprung i en läckande källa expanderar tills den når jämvikt med akvifärens NS-kapacitet. Plymen övergår då att under lång tid vara stagnant (förutsatt fortsatt läckage i samma omfattning samt att akvifären i övrigt uppvisar samma förhållanden). I undantagsfall bör KNS kunna appliceras på utbredningsmässigt stagnanta plymer. Detta gäller om det är omöjligt att ta bort källan med rimliga medel samt förutsätter naturligtvis att föroreningarna inte utgör, och inte heller kommer att utgöra, hot mot människa eller miljö. I annat fall får aktiva metoder sättas in som in situ avgränsar eller inkapslar föroreningen och/eller dess källa.

KNS under sådant stagnant scenario blir avsevärt mer omfattande, både i tid och i antal provtagningar (än då källan är ändlig och plymen drar sig tillbaka). De i tidigare avsnitt angivna kraven om haltreduktioner (samt massreduktioner av löst förorening) får då undandras från kraven om slutförande av KNS.

Beslut om huruvida ovanstående undantagsfall kan platsspecifikt appliceras tas av ansvarig myndighet. Inför sådant beslut krävs ett omfattande dataunderlag, bl.a. från NS-undersökning och KNS samt vad rimliga andra efterbehandlingslösningar alternativt kan åstadkomma.

5.2 Efterkontroll av KNS

Om KNS ska genomföras så är huvudscenariot att halterna i plymens valda punkter når ned till de platsspecifika åtgärds målen inom acceptabel tid, utifrån acceptabelt prognosutfall från NS-undersökningen. Under KNS-fasen kontrolleras att förloppet, d.v.s. ply-

mens beteende och förändringar, fortlöper enligt prognos. När slutmål har nåtts återstår en kontrollfas, vanligtvis innefattande provtagning under bl.a. den eller de delar av året som och tidigare visats generera de årsmässigt högsta halterna (exempel på hur dessa kan variera ges i figur 5 och figur 6 i bilagan "Egenskaper, provtagning, analys"). I denna efterkontroll av KNS ska visas att halterna i valda provpunkter inte uppvisar större variation under året än vad som kan accepteras och anses rimligt, utifrån satta slutmål. Därefter kan KNS avslutas och området återlämnas till naturen.

5.3 Avslut och rapportering

Avslut av KNS sker efter att man visat för ansvarig myndighet i en fullödig rapport med data och utvärderingar av att prognosen är uppfylld / slutmålet (inkl. åtgärds mål) är nått samt att efterkontroll säkerställt detta. Ansvarig myndighet avgör därefter om avveckling kan godkännas. Nedan ges förslag till några punkter som kan ingå i en slutrapport.

- Beskriv bakgrund och platsbeskrivning.
Beskrivning av området och dess historia, inklusive alla genomförda saneringar, konsultstudier, myndighetsbeslut och uppsatta åtgärds mål.
- Beskriv slutlig konceptuell modell över området. Modellen bör innefatta antaganden, ansatser, bedömningar m.m. om området, som t.ex. beskrivning och lokalisering av potentiella receptorer, geologin och hydrogeologin, förorenings typer, transportvägar, exponeringsvägar, utbredning, halt och mängd av förorening under KNS (helst även under NS-undersökningen) samt alla viktiga processer som påverkat förorenings transport och öde (text, kartor, horisontell och vertikal beskrivning och helst schematisk bild över platsspecifika NS-processer).
- Beskriv och summera utfallet av de platsspecifika undersökningarna, inte minst utifrån de eventuella undersökningskrav som ansvarig myndighet satte upp innan och under KNS. Inkludera tabeller med data från hela KNS-perioden.
- Beskriv alla eventuella saneringsåtgärder som utförts före och under NS-undersökning och KNS (t.ex. uppgrävning av källa före NS-undersökningen). I detta bör även ingå åtgärder med vilka man har haft och har kontroll på att förbestämda riktvärden i grundvattnet nås eller har nåtts.
- Beskriv kort de analytiska/numeriska modeller som använts för att bedöma data samt jämför utfallet av framtagna modellprognoser med reella fält-/labdata.
- Presentera erhållna bevis (gärna med stöd av grafer, tabeller, figurer) avseende de platsspecifika naturliga självreningsprocesserna, andel biologisk nedbrytning, nedbrytningshastigheter, bevis på fortsatt nedbrytning, samt ev. prognos om t.ex. förenklat riskbaserat synsätt använts. Det är viktigt att det i bevisen ingår tillräcklig statistisk säker reduktion av både halt och total massa av klorerade alifater, inklusive intermediärer/nedbrytningsprodukter, i grundvattnet enligt uppsatta del- och slutmål. Det ska visas att signifikant andel av total reduktion i NS-processen har orsakats av nedbrytning (eller blivit långsiktigt immobiliserade).

- Summera alla mätdata och diskutera analys av dessa. I sådan analys ingår lämpligen statistisk utvärdering, bedömning av datakvalitet, validering och bias orsakat av hydrologiska/geohydrologiska fluktuationer. Diskutera plymbeteendet över tid, om möjligt gärna med 3-D underlag och med rörliga bilder. Diskutera hur väl de placerade grundvattenrören har avgränsat plymen samt hur väl dessa placerats i förhållande till de förändringar som plymen har haft.
- Summera lokalbefolkningens deltagande, respons och krav samt hur väl det sist nämnda blivit uppfyllt.

Om förenklat riskbaserat synsätt, FRS (beskrivs i Larsson och Lind, 2004), har applicerats i KNS, beskriv och bedöm den nuvarande och framtida markanvändningens inverkan på: 1/ pågående nedbrytning, 2/ total reduktionsprocess samt 3/ nuvarande och framtida halter relativt nuvarande, och möjligt framtida potentiella, plats specifika riktvärden. Beräkna de kvarvarande mängder av förorening som kommer att finnas i området efter att slutmål för KNS uppfyllts. Inkludera förslag till framtida undersöknings- och ev. saneringsåtgärder för framtida alternativa huvudscenarier avseende förändrad markanvändning fram till att halterna nått plats specifika riktvärden. Om en betydande del av den framtida mikrobiella nedbrytningsprocessen av de klorerade alifaterna baseras på reduktiv deklorering: Uppskatta/beräkna den kvarvarande kolmassan (TOC) som finns kvar i området (samt eventuellt den DOC-del som kan komma in i området via grund-/ytvatten). Sätt detta i relation till mängd förorening som beräknas finnas kvar efter slutmålet för FRS ska vara uppfyllt.

Kvarvarande kolmassa är viktigt att bedöma vid FRS av klorerade alifater då reduktiv deklorering är huvudsakliga reaktionsmekanismen. Ett område som förbrukat sådant kol, före framtida slutmål bedöms nås, kommer att reducera kvarvarande mängder av klorerade alifater betydligt långsammare fram till slutmålet än innan kolet var förbrukat. NS-processen sker då utan biologisk nedbrytning och generellt bör naturlig självrening inte godtas om mikrobiell nedbrytning inte är en signifikant del av den totala NS-processen. Det är därtill inte alltid så att det finns ett samband mellan TOC (alla kolföreningar exklusive de klorerade) och dekloreringsaktiviteter (samband kan undersökas genom att plotta TOC-halt mot halveringstid i varje punkt). TOC kan bestå av vissa humusämnen som är svårnedbrytbara under anaeroba förhållanden men lättnedbrytbara under aeroba dito. Därtill kan det TOC som beräknas att nyttjas för fermentering bestå av ämnen lättare än vatten medan de klorerade alifaterna är tyngre vilket gör att TOC-underskott kan föreligga på djupare nivåer. Vertikal kartläggning är härav av betydelse.

I de fall FRS baseras på oxidativa nedbrytningsprocesser uppskattas/beräknas hur stor tillgången på elektronacceptorer kommer att vara efter att slutmålet nåtts samt kopplas till potentiell mängd nedbrutna klorerade alifater. Minskad tillgång på sådana acceptorer efter att slutmål för FRS nås, men innan halterna nått ned till t.ex. plats specifika riktvärden, kan resultera i signifikant långsammare nedbrytning/långsammare totalreduktionshastighet. I princip kan det räcka med att visa att halt- och mängdnivåer av acceptorer hittills varit någorlunda konstanta, samt att det kan bedömas att dessa inte kommer reduceras. De flesta acceptorer, t.ex. löst syre, kommer in i området med grundvattnet varvid förändringar i hydrogeologin kan ha betydelse. Om man uppskattar att tillgången kommer att minska efter slutmålet för FRS kan mer ingående beräkningar behövas.

Bilaga:
**Egenskaper,
provtagning, analys**

Innehållsförteckning

1	FÖREKOMST OCH SPRIDNINGSEGENSKAPER	3
2	PROVPUNKTSPLACERING OCH PROVTAGNINGSFREKVENNS	8
2.1	MÅLSÄTTNING.....	8
2.2	HYDROGEOLOGI	9
2.3	PLYMENS MITTLINJE SAMT TRANSEKT FÖR NS-UNDERSÖKNING	10
2.4	PROVTAGNINGSFREKVENNS	13
3	ANALYSER	19
3.1	KLORALIFATER OCH INTERMEDIÄRER	19
3.2	KEMISKA OCH GEOKEMISKA PARAMETRAR	22
4	TOLKNING AV DATA	29
5	KLORERADE ALIFATER: FÖRKORTNINGAR, GRUPPINDELNING, MOLEKYLSTRUKTURER, CAS-NUMMER, MOLEKYLVIKTER.....	30

BILAGA: EGENSKAPER, PROVTAGNING, ANALYS

Bilaga till vägledning: Naturlig självrening av klorerade alifater

Referenser i denna bilaga ges listade i den separata bilagan ”Referenser”.

1 FÖREKOMST OCH SPRIDNINGSEGENSKAPER

Klorerade alifater, eller klorerade lösningsmedel som de allmänt kallas, är bland de vanligast använda avfettningsmedlen. Detta har i sin tur orsakat att de är bland de mest förekommande jord- och grundvattenföroreningarna. Exempel på några av dessa klorerade alifater är perkloreten (PCE, tetrakloreten), trikloreten (TCE) och trikloreten (TCA).

En undersökning som gjordes i slutet av 1980-talet i både USA och Tyskland visade att av de 15 mest vanliga organiska föroreningarna i grundvattnet låg PCE och TCE högst upp på listan (US EPA, 1999d). PCE är, och har sedan ca 1950 varit, den vanligaste kemtvättvätskan i Sverige. Även TCE (ca 1930-1996), 1,1,1-TCA och freon (ca 1960-1995), varnolen (mix av kolväten, lacknafta; ca 1870-1950, ibland även kallad kristallolja) och bensen (ca 1870-1935) har nyttjats (Lst Dalarna, 2005). Enligt De Wildeman m.fl. (2003) är det dock 1,2-dikloreten (1,2-DCA) som är det klorerade C2-kolväte som det finns mest av i all världens förorenade grundvatten.

Alla föreningar som ingår i begreppet klorerade alifater är toxiska och de flesta anses vara cancerogena eller misstänkt cancerogena. De ligger härav mycket högt på prioriteringslistor för åtgärder. En av de som anses vara mest cancerogena är vinylklorid, VC. Bland de misstänkt cancerogena finns t.ex. 1,2-DCA.

Klorerade alifater är en klass kemikalier med NS-potential men undersökning av naturlig nedbrytning av dessa har historiskt inte legat i forskningsfronten. Härav har sådana mekanismer inte beaktats i någon nämnvärd utsträckning av miljömyndigheter och konsulter. Internationellt sett har NS-undersökningar för klorerade alifater utförts sedan 1990-talet. På senare tid har också detta område fått ökad uppmärksamhet i Sverige.

Klorerade alifater har speciella fysikaliska och kemiska egenskaper som gör att ett utsläpp i en akvifär blir svårbehandlat. De tillhör gruppen DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquids) med främsta egenskap att vara tyngre än vatten. Fris fas av dessa sjunker genom markzonen (tills de når tätt skikt) och om de då befinner sig i grundvattenzonen börjar de samtidigt delvis lösas ut i grundvattnet. Klorerade alifater har stor variation i löslighet (ex: PCE ca 140 mg/l, 20°C, TCE ca 1000 mg/l, 20°C; Larsson m.fl., 1994). Densitets- och löslighetsvärden vid 25°C ges i tabell 1. Molekylformer, CAS-nr samt molekylvikter ges i kapitel 5. De har relativt liten sorption till jordpartiklar (relativt t.ex. petroleumprodukter). Det gör att de kan sprida sig relativt snabbt och inte sällan betydande sträckor i grundvattenzonen, samtidigt som deras densiteter gör att de kan spridas vertikalt i hela akvifären. Klorerade alifater är även flyktiga och de kan föreligga med signifikanta halter i porgasen samt tränga in i byggnader och tas upp av växter/grödor.

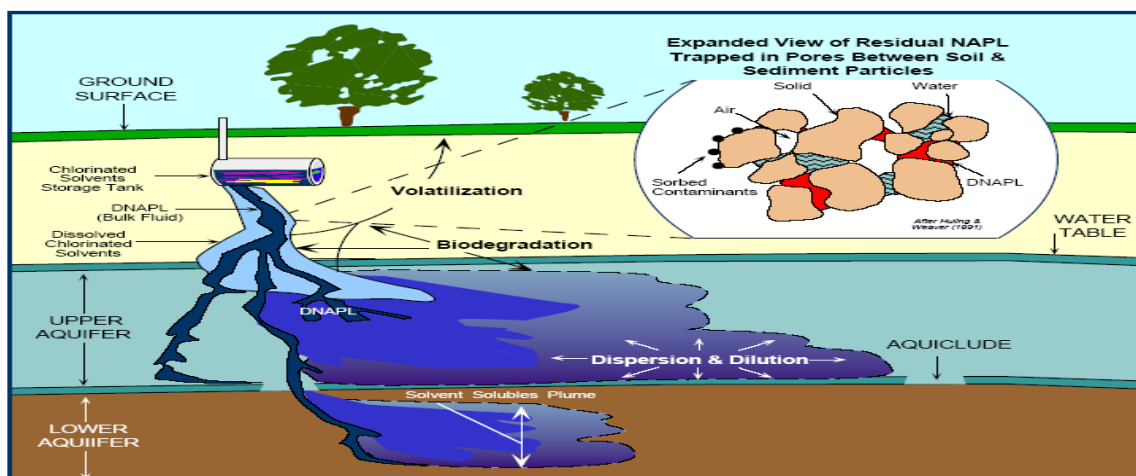
Tabell 1. Densitet och löslighet hos några vanliga klorerade alifater.

Parameter	Enhet	PCE	TCE	cis-1,2-DCE	trans-1,2-DCE	1,1-DCE	VC	1,2-DCA	CT	CF
Densitet	kg/l	1,623	1,462	1,284	1,257	1,213	0,916	1,235	1,594	1,483
Löslighet 1/	mg/l	150	1100	800	6300	2250	1100	5500	800	8000

1/ 20°C. Densitets- och löslighetsvärden enligt Chemfinder.com och NRC (1999).

Löslighetsvärdena i tabell 1 gäller de enskilda ämnena och inte i blandningar. Ett ensamt ämnes maximala löslighet i vatten är inte detsamma som dess maximala löslighet då det förekommer tillsammans med andra ämnen (multi-komponent källa). Om ett ämne har löst sig maximalt föreligger vanligtvis även fri fas av ämnet/olöst ämne. Löslighet av enskilt ämne från en multi-komponent källa (olösta ämnen) kallas ämnets effektiva löslighet. Denna kan beräknas som ämnets löslighet som ensamt ämne, multiplicerat med ämnets molandel i multi-komponentkällan (Raoult's lag) (UK Environment Agency, 2003), se avsnitt 2.2 i bilaga "Verktyg för potential och prognos".

En av grundpelarna i NS-undersökning är att beskriva utbredning av föroreningsplymen. Som nämnts ovan tillhör klorerade alifater gruppen DNAPL. De kan vara besvärliga att lokalisera i marken och det är viktigt att förstå hur DNAPL (för denna vägledning specifikt klorerade alifater) kan sprida sig. Ett flertal spridningsscenarion ges i figur 1 - figur 3 (flera delfigurer).



Figur 1. Schematisk beskrivning av DNAPL-utbredning efter utsläpp (US EPA, 1999c).

Eftersom de är tyngre än vatten så sprider de sig lätt vertikalt ned i akvifären tills de når ett tätt medium (tät lera/sprickfritt berg). På sådant medium kan de samlas som fri fas. Om förutsättningar föreligger sprids de lateralt (sidled) tills de når jordsprickor eller nedåtriktade zoner med högre genomsläpplighet. Den laterala spridningen kan vara omfattande och sträcka sig hundratals meter, t.ex. om underliggande tätare lager lutar. Observera att spridning av DNAPL i fri fas härav kan vara direkt motriktad grundvattenflödet och kan ertappas som fri produkt på ett tätt lager uppströms grundvattenriktningen. Under tiden de transporteras nedåt i akvifären löser sig delar av den fria fasen i grundvattnet. Grundvattenprovtagningen kan härav behöva fokuseras på hela akvifären, från grundvattenytan ned till en tillräckligt djup punkt under den fria fasen. Figur 2 (del-

bild högst upp till höger) indikerar att DNAPL skulle kunna sprida sig signifikant i lera. Figur 3, vänster, ger till synes en delvis motsatt beskrivning.

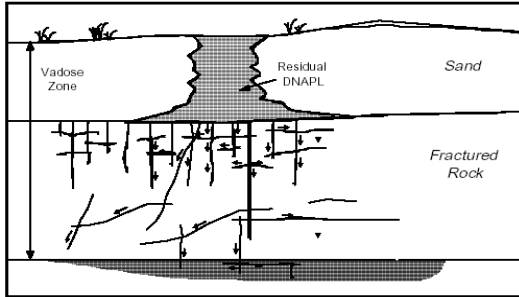


Figure 5. DNAPL spilled into fractured rock systems may follow a complex distribution of the preferential pathways.

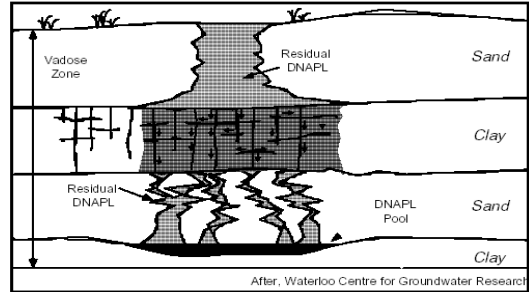


Figure 6. DNAPL spilled into a low permeable formation may follow a complex distribution of preferential pathways. The volume of DNAPL is exhausted in the vadose zone prior to reaching the water table.

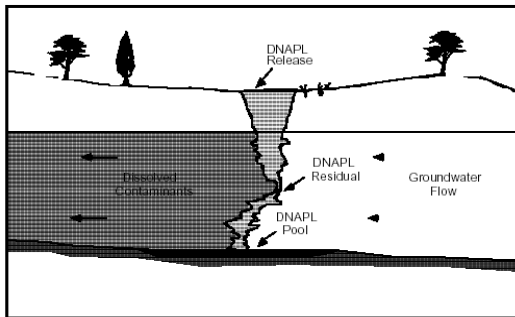


Figure 10. Migration of DNAPL through the vadose zone to an impermeable boundary.

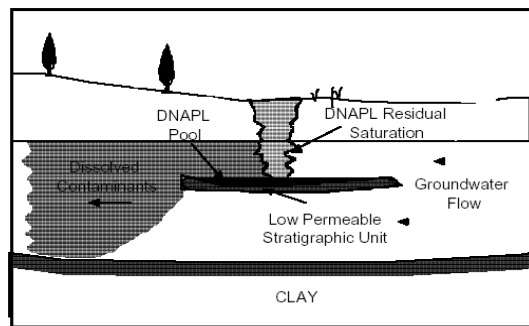


Figure 11. Perched DNAPL reservoir.

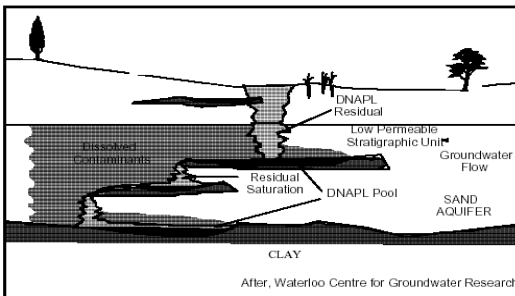


Figure 12. Perched and deep DNAPL reservoirs.

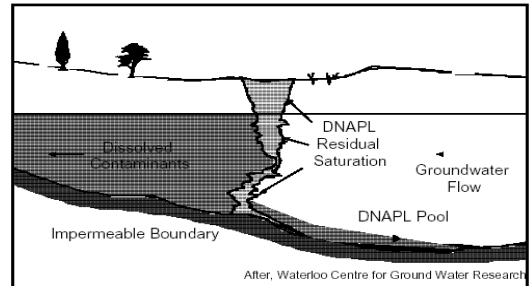


Figure 13a. Stratigraphic gradient different from ground water gradient results in a different direction of flow of the ground water and continuous phase DNAPL.

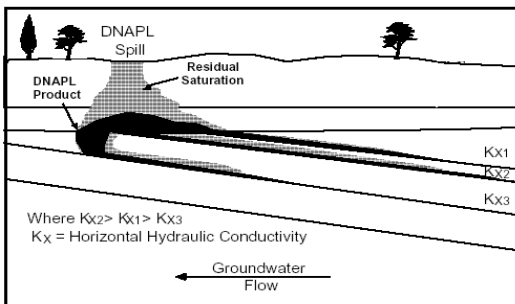


Figure 13b. Non-horizontal stratigraphic units with variable hydraulic conductivity may convey DNAPL in a different direction than the ground water flow direction.

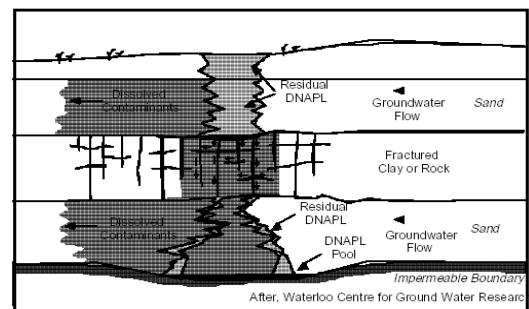
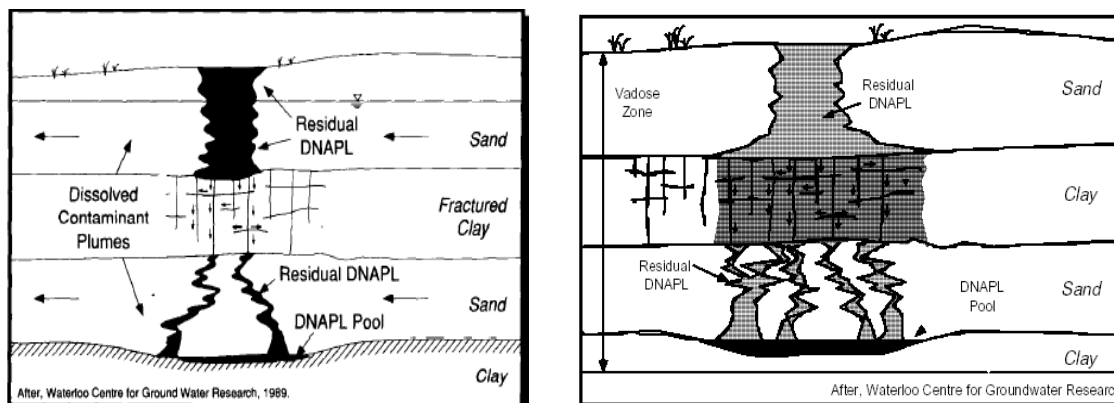


Figure 14. DNAPL transport in fracture and porous media stratigraphic units.

Figur 2. Olika beskrivningar av hur DNAPL kan sprida sig i marken (US EPA, 1991).



Figur 3. Olika beskrivning av DNAPL:s beteende i lera (sprickig eller icke-homogen lera). Vänster bild (US EPA, 1992), höger bild (bild från figur 2; US EPA, 1991).

Vänster bild figur 3, där lerskiktet finns under grundvattenytan, indikerar att spridningen främst är i lersprickorna medan höger bild (bild från figur 2; US EPA, 1991), där lerskiktet är i omättad zon, indikerar att spridning i lera även kan ske i själva leran. Denna skillnad i grundvattennivå synes dock inte vara bakomliggande orsak, se sista delbilden i figur 2. För att förstå skillnaden i dessa bilder anger US EPA (1991) för figur 3, höger, att lågpermeabla stratigrafiska enheter, såsom formationer med hög andel lera, även kan innehålla små heterogena delar med högre permeabilitet än själva leran. Dessa små delar kan ha förmåga att markant öka genomsläpligheten för, och transport av, DNAPL.

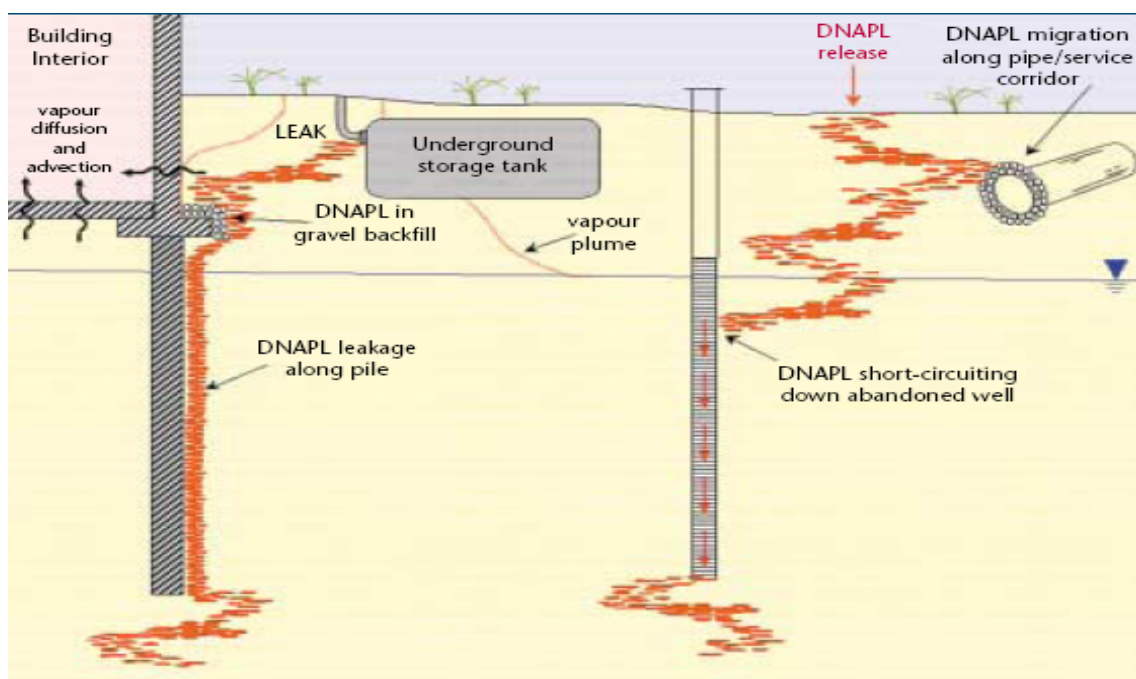
US EPA (1992) anger för figur 3, vänster, att DNAPL pool bildas uppe på den sprickiga leran. I detta beskrivna fall så är sprickorna tillräckligt stora för att tillåta vertikal migrering ned genom leran till det underliggande än mer låg-permeabla lerlagret, där en andra pool av DNAPL bildas. Övriga delar av leran är dock i detta teoretiska fall så pass tät att den inte sprider DNAPL. Man skriver dock att flera olika typer av lerformationer/lager med mycket små sprickor eller oregelbundenheter, som tidigare har betraktats som relativt impermeabla för DNAPL, på senare tid visats sig kunna möjliggöra horisontell och vertikal transport av DNAPL och delvis mättnad av densamma i leran. Detta har därefter visats av bl.a. Reeves m.fl. (1996). Lera bör alltså inte generellt betraktas som tät m. a. p. klorerade alifater.

Med koppling till nämnda pooler av fri produkt i figur 2 och figur 3 kan nämnas att maximala höjden på en pool eller "bubbla" av klorerade alifater i fri fas anges kunna vara från någon-några centimeter till flera tiotals centimeter, beroende på jordtyp. För silt anges maximala höjden vara ca 0,7 m (dock har man i undantagsfall funnit 2 m hög pool) medan för sand någon-några centimeter (UK Environment Agency, 2003). Dessa pooler ska inte förväxlas med de små droppar eller "ganglia" som kan bli inneslutna i jordens porer och konstant läcka ut i grundvattnet. Dessa ganglia är mycket svåra att aktivt sanera och signifikant omfattning/antal av dessa brukar vara huvudorsaken bakom att aktiva saneringsåtgärder misslyckas.

För ytterligare information om spridning rekommenderas Schwille m.fl. (1991), UK Environment Agency (2003) samt US EPA (1991; 1992). En bra och kortfattad presentation om klorerade alifatens allmänna egenskaper ges i Engdahl (2007). Generell in-

formation om undersökning av klorerade alifater i jord och vatten ges i bl.a. AVJ (2001).

Klorerade alifaters stora benägenhet att spridas vertikalt gör det alltså viktigt att grundvattenprovtagning av dessa sker på flera vertikala nivåer, helst i varje provpunkt (utrustning för provtagning på flera nivåer, se bilaga ”Multinivåprovtagare”). Vidare, klorerade alifaters fysikaliska egenskaper, speciellt att de är signifikant tyngre än vatten, gör att borring för provtagning måste utföras med största försiktighet. Borring i DNAPL-förorenad akvifär kan åstadkomma mycket större skada, markant ökad förorenings-spridning, än vad förhållandena var före borringen. Genom borringen kan oönskade nya vertikala (och horisontella) spridningsvägar genereras, figur 4. Samma figur visar även att konstruktioner i marken, t.ex. pelare och rörgravar kan underlätta oönskad spridning.



Figur 4. Spridning av DNAPL (bl.a. klorerade alifater) orsakat av borrhade gv-rör och andra konstruktioner i marken (UK Environment Agency, 2003).

Föroreningarnas egenskaper kräver alltså att borring och utplacering av grundvattenrör i DNAPL-förorenad akvifär utförs så att ytterligare spridning minimeras. Snabb tätning (t.ex. med bentonit) av oönskade kanaler kan här vara av stor betydelse. Provtagningsmetod bör väljas så att maximalt med information erhålls, samtidigt som metoden ger minimal ökad påverkan på förorenings-spridningen.

I Mark m.fl. (2001) redovisas de metoder som fram till år 2001 fanns tillgängliga för att, framför allt direkt in situ, detektera utbredning av DNAPL. Referensen gäller alla DNAPL, varav en del inte är optimala att appliceras på just klorerade alifater. Bland de angivna metoderna kan noteras en del nya innovativa dito, t.ex. MIP-sond och tracer test med Radon-222 (Rn-222). MIP-sond har på senare tid fått ökad användning för översiktlig kartläggning av klorerade alifater i både omättad och mättad zon (Ejlskov, 2008).

I Mark m.fl. (2002) görs kostnadsjämförelser mellan de olika detekteringsmetoderna (angivna i Mark m.fl., 2001). Enligt referensen är MIP-metoden bland de med lägst totalkostnad. Nyttjandet av MIP-sond kräver att genererat sonderingshål tätas omgående. Eftersom MIP-mätning sker då sonden trycks ned, samt att det är känt att sondens membran inte är känslig för bentonit (förutsatt rening direkt efter upptag), borde tätningstrustning tas fram som tätar hålen samtidigt som sonden dras upp.

I en rapport från US EPA (2004c) beskrivs ingående, i princip för alla, de idag tillgängliga tekniska metoder som kan användas för att undersöka och karakterisera förorenade områden innehållande DNAPL. Lämpligt materialval för bl.a. provtagare, grundvattenrör etc. ges i US EPA (1995b). Kompletterande generell information avseende provtagning av klorerade alifater kan fås i US EPA (2004) samt i ITRC (2003), ITRC (2000), ITRC (2002), TMS (2002), NAVFAC (1999), ITRC, (2004).

I de fall tillräckligt många provtagningsomgångar är utförda, och en efterföljande KNS med långtidsprovtagning i grundvattnet är rekommenderad, är det viktigt att sådan provtagning sker, samt eventuellt kompletterande provpunkter placeras, på ett ur kostnads- och miljösynpunkt optimalt sätt. Genom att använda statistisk utvärdering av befintliga data, beakta hydrogeologiska faktorer och lokalisera potentiella receptorer, så kan man med hjälp av t.ex. datorprogram få fram en statistiskt optimal provtagningsplan.

I detta sammanhang kan nämnas det kostnadsfria dataprogrammet MAROS, framtaget av amerikanska flygvapnet (MAROS, 2006), (se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”). Optimering av provpunkter görs dynamiskt med programmet. Efter att varje ny provtagningsomgångs utdata inlagts i programmet anger programmet rekommendationer om vilka punkter och nivåer som ska ingå i efterföljande provtagningsomgång, samt var eventuellt nya provpunkter ska placeras. Därtill ges optimal framtida frekvens på provtagningen, visualisering av aktuell föroreningsutbredning samt riskbaserad bedömning av aktuell föroreningsstatus.

2 PROVPUNKTSPLACERING OCH PROVTAGNINGSFREKVENNS

Inför placering av provpunkter och provtagningsdjup i grundvatten är det viktigt att förstå klorerade alifatens beteende i mark. Föregående avsnitt kan då förslagsvis vara till hjälp. Därtill styrs placering av bl.a. platsspecifik målsättning med provtagningen, områdets hydrogeologi och plymens utbredning i tid och rum. Information om detta ges i det följande.

2.1 Målsättning

Målsättning med placering av provpunkter samt provtagning i en NS-undersökning är dels att karaktärisera hela plymens utbredning, dels att samla NS-bevis, inklusive prognos om framtida tidsberoende utbredning.

Så tidigt som möjligt bedöms huruvida föroeningen utgör ett akut hot mot människa och/eller miljö, vilket i så fall måste åtgärdas/minimeras, eller om området har potential att genomgå en längre NS-undersökning. Placering och provtagning kan utföras i etapper där första etapp har som mål att klargöra eventuellt akut hot. Om sådant inte föreligger

ger samt om i övrigt förhållanden är lämpade för NS-undersökning kan placering och provtagning utökas med syfte att utföra NS-undersökning.

NS-undersökningen har som mål att undersöka platsspecifikt pågående NS-process. Om den indikerar att biologisk nedbrytning är en signifikant delprocess införskaffas vanligtvis underlag för prognostisering av föroreningens framtida öde, inklusive hur lång tid det kan ta tills uppsatta saneringsmål kan nås.

Observera att god karaktärisering kräver att provtagningsutrustning väljs så att provtagningens påverkan på provets innehåll minimeras. Är t.ex. ämnet/föroreningen, som ska analyseras i ett vatten, flyktig eller känslig för syre kan inte bailer användas.

NS-undersökningen klargör om pågående NS-process kan uppfylla de huvudbevis som krävs för att NS-undersökningen kan övergå i KNS. Huvudbevisen beskrivs i bilaga ”Grunder i NS-undersökning och KNS”. I dessa bevis ingår bl.a. att ta fram data så att en relevant prognos om föroreningens framtida öde kan utföras.

Med hjälp av dessa indata utförs prognosen, vid behov med något datorprogram. Det är då viktigt att provpunktplacering och provtagning genererar alla de indata som prognosverktyget kräver. I det följande beskrivs några viktiga faktorer som påverkar placering och frekvens.

2.2 Hydrogeologi

Undersökning av områdets hydrogeologi utförs dels före NS-undersökningen, dels under denna, dels under KNS. Undersökningarna ska bl.a. klarlägga plymens utbredning samt tidsberoende förändringar med koppling till variation i föroreningshalter. Undersökningarna sker alltså under flera år och avser att fastställa:

- Grundvattnets riktning
- Plymutbredning
- Variation i grundvattennivåer vs halter
- Variation i grundvattenflöde och gradienter
- Eventuell koppling mellan grundvatten och ytvatten/recipient
- Nuvarande och framtida markanvändning som kan påverka/förändra förorenings- och exponeringssituationen (bl.a. ändrad hydrogeologi, t.ex. ny dricksvattenbrunn).

Inledande mätning/kartläggning av gv-nivåer ger den hydrauliska gradienten och därmed grundvattnets riktning. Denna kopplas till mätning av områdets hydrauliska konduktivitet/-er samt dess porositet/-er för beräkning av områdets grundvattenflöde. Med koppling till provtagning av föroreningshalter erhålls plymens utbredning. Denna inledande undersökning (som vanligtvis ingår i de markundersökningar som ibland föregår NS-undersökning) ligger till grund för lämplig provpunktplacering. Exempel på lämplig provpunktplacering ges nedan i figur 5 - figur 6.

Grundvattennivåerna mäts tillräckligt ofta för att fånga in eventuella variationer. Under själva NS-undersökningen kartläggs grundvattennivåer över tid, dels för att jämföras med föroreningshalter, dels för att klarlägga om plymens riktning eller hastighet ändras. Eventuella fluktuationer eller förändringar över tid kan nödvändiggöra utplacering av nya punkter för grundvattenprovtagning. Tänk på att det inte alltid är så att grundvatt-

nets och de klorerade alifaternas flödesriktning är densamma, d.v.s. det senare inte alltid samma som den riktning som grundvattengradienterna indikerar (Suthersan m.fl., 2009).

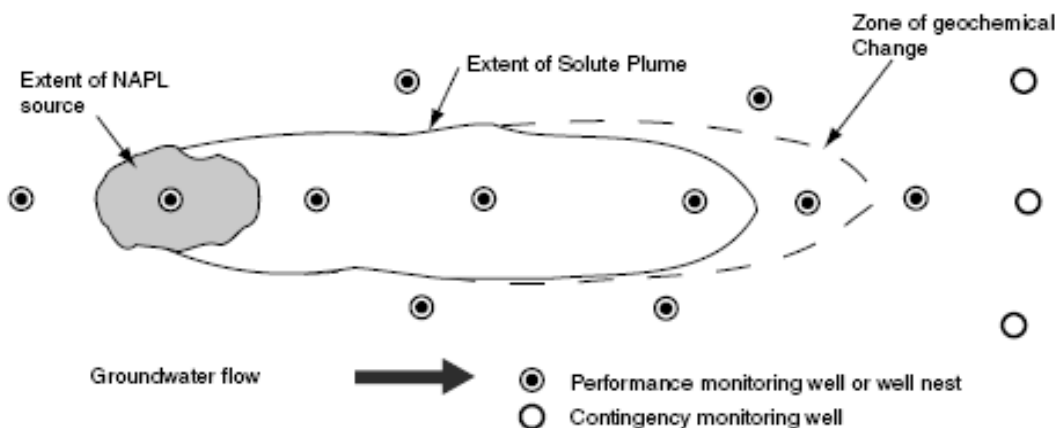
Samspel mellan ytvatten/recipient och förorenat grundvatten över tid är viktigt att kartlägga, dels för eventuell påverkan på recipient, dels för att ytvatten, via infiltration, har potential att påverka föroreningshalter i grundvattnet. Om ytvattnet inte direkt påverkar innehållet i plymen, men i sig kan bli förorenat (t.ex. i form av dike eller liknande), bör några provpunkter utplaceras nära det område som grundvattnet bildar ytvatten. Detta kan även inkludera provtagning i flod eller sjö.

Fastställande av ytvattenkvaliteten i den eller de punkter som grundvattnet övergår i ytvatten är i sig inte tillräckligt för att fastställa om föroreningen i grundvattnet kommer i kontakt med ytvattnet. Till detta behövs även mätning av grundvattengradienter och föroreningshalter i grundvattnet närmast den eller de punkter som grundvattnet kommer upp i ytvattnet.

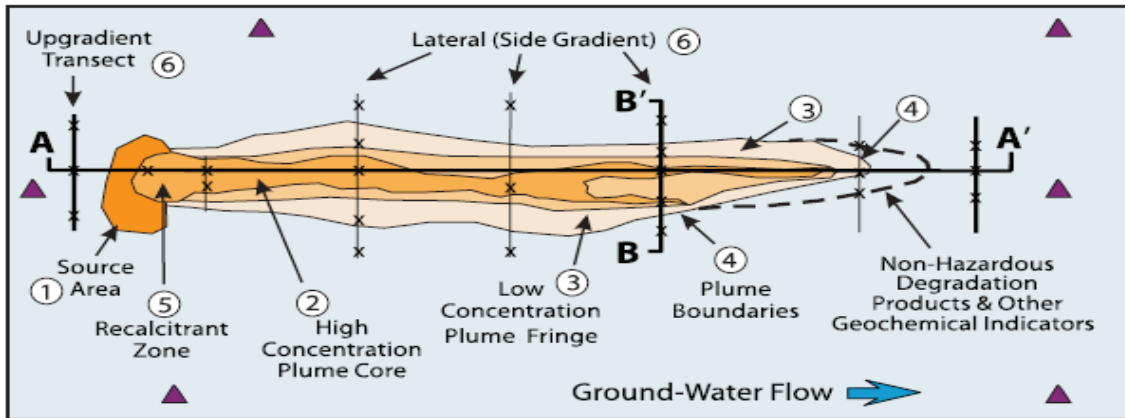
Vidare är det viktigt att provpunktplaceringen tar hänsyn till kända framtida förändringar i markanvändningen som kan komma att påverka hydrogeologin. Det kan till exempel innefatta framtida utplacering av pumpbrunnar, grund- eller ytvattenuttag, förändring av ytvattensträckning, infiltration och utflöde, etc. som kan påverka hydrogeologin och därmed vatten- och föroreningsflödena i området.

2.3 Plymens mittlinje samt transekt för NS-undersökning

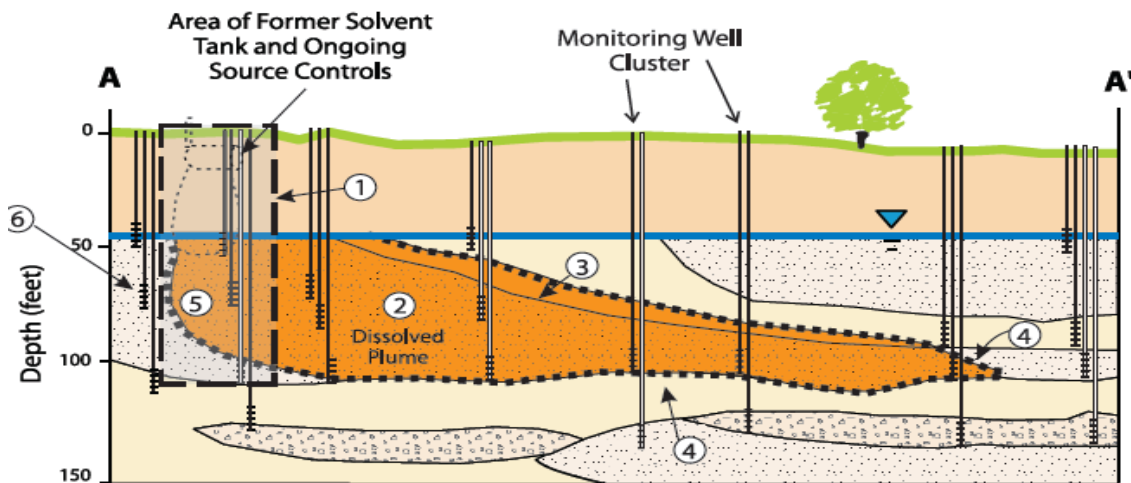
Placering av provpunkter utgår vid NS-undersökning från plymens mittlinje. I figur 5 samt i figur 6a – figur 6c ges schematiskt exempel på principiell provpunktsplacering vid en NS-undersökning. Figur 5 gäller relativt måttlig plym och figur 6 större plym (transversala gv-rör för bl.a. massbalansberäkningar, se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”). I denna väglednings huvuddokument ges tabellerat vad som minst krävs vid en inledande undersökning avseende antal provpunkter då plymen är liten. Provpunkternas antal och placering väljs utifrån resultat från eventuella föregående undersökning/-ar. Detta innebär att en inledande undersökning kan utgå från mindre antal punkter som kompletteras vartefter man erhåller bättre kunskap om plymens storlek och utbredning.



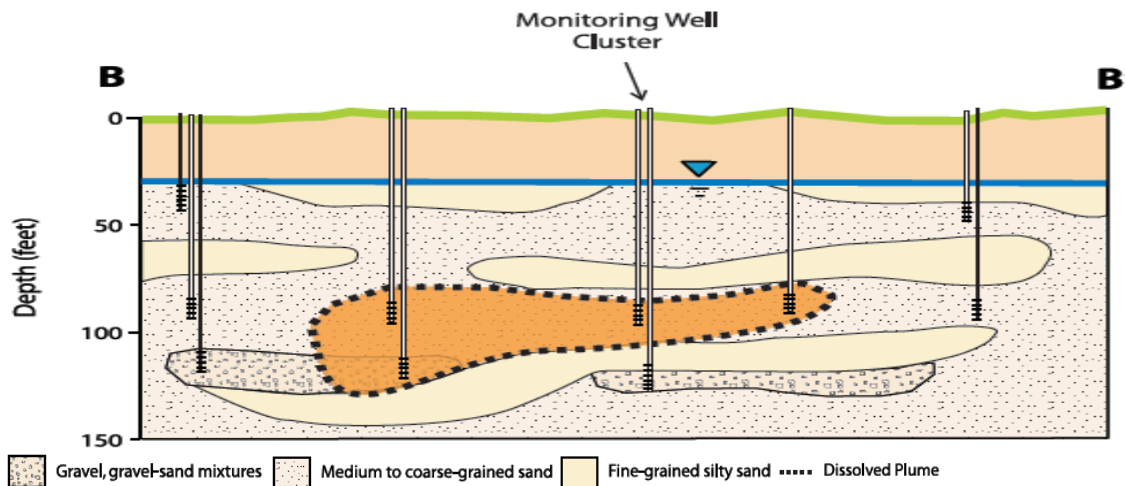
Figur 5. Konceptuell beskrivning av provpunkter (Wiedemeier m.fl., 2006). Observera att varje angiven provpunkt består av en eller flera provnivåer. Antal provnivåer i varje punkt bestäms utifrån platspecifik bedömning av förorenings-spridning på djupet.



Figur 6a. Exempel på provpunktsplacering. Vy sedd ovanifrån (US EPA, 2004b).
 Förklaring: 1/ Källa/ källtermsområde/hotspot. 2/ Zon/område högst mobilitet och halt av förorening. 3/ Zon/område med låg föroreningshalt. Området gränsar till icke förorenat område. 4/ Plymens yttre gräns. 5/ Zon/område som uppvisar historiskt låg reduktionsgrad. 6/ Område ovanför/vid sidan om plymen. X/ Punkter för provtagning av grundvatten. Δ/ Punkter för piezometermätning (för info om eventuella förändringar i grundvatten-nivåer/-riktning). X-X-X/ Provpunktskluster placerade transsekt över plymen (totalt 25 punkter i minst totalt 7 kluster).



Figur 6b. Plymmitt, tvärsektion A-A', av figur 6a (US EPA, 2004b). Förklaring: figur 6a.



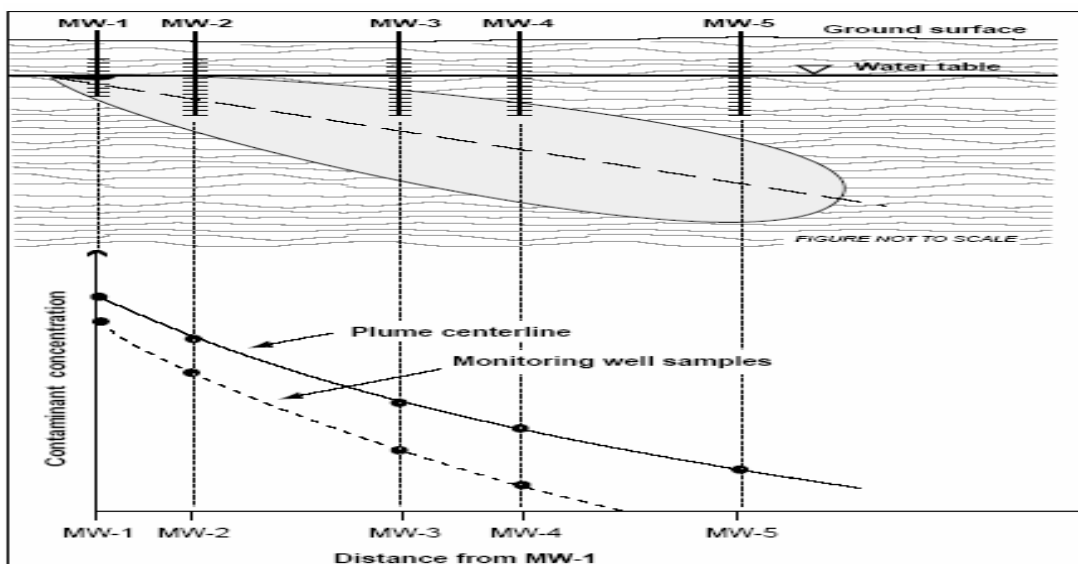
Figur 6c. Tvärsektion B-B', från figur 6a, vinkelrätt plymens mitt (US EPA, 2004b).

Det är inte ovanligt att plymens riktning förändras (måttligt; mycket stora förändringar kan försvåra/omöjliggöra NS-prognos) från tid till annan. Därmed kan även läget för plymens mittlinje förändras mellan olika mättillfällen. Modelleringen utgår då ifrån tänkta punkter på en mittlinje som är normaliserad. Normaliseringen görs relativt de högsta halterna som uppmätts vid varje provtagningsomgång under statistiskt tillräckligt många tillfällen och punkter vid/intill denna mittlinje. Vid modellering, baserad på mätdata v.s. avstånd (bilaga "Verktyg..."), bör underlaget för sådan fluktuerande plym bestå av ett medelvärde av halveringstider, framräknade för varje enskilt tillfälle. Deras max- och min-värde kan därtill användas för osäkerhetsberäkningar.

Vidare, förutsatt att 1:a ordningens förlopp (se bilaga "Verktyg...") föreligger för haltreduktionen, behöver halterna i dessa normaliserade punkter minska, antingen med avståndet från hotspot, eller som funktion av tid.

Observera att en plyms mittlinje för ett ämne inte alltid överensstämmer med mittlinje för ett annat ämne samt att en punkts högsta halt för ett ämne inte nödvändigtvis är samma punkt för ett annat ämnes högsta halt (det senare gäller i hög grad för klorerade alifater och deras nedbrytningsprodukter).

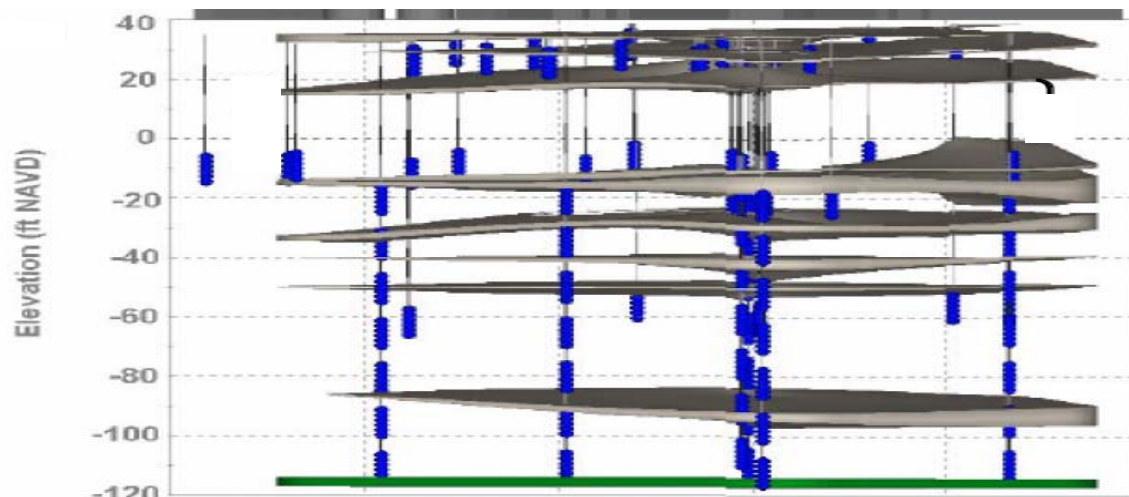
Det är viktigt att provpunkterna placeras så att dessa så långt möjligt avspeglar plymen och dess mittlinje samt förändringarna i plymens mittlinje. Detta gäller inte minst för indata till datormodelleringar. Placeringen ska då ta hänsyn till plymens utbredning i x-, y-, och z-led. Om provtagning i varje provpunkt endast utförs i ett specifikt provpunktsintervall så är sannolikheten stor att man missar plymens mittlinje varvid analyserade halter och plymens utbredning kan missbedömas, figur 7.



Figur 7. Reella halter i en grundvattenplym v.s. uppmätta halter från grundvattenrör vars filter/intag inte är placerade i plymens tredimensionella mittlinje (WDNR, 2003b).

Det är långt ifrån alltid som föroreningsplymen består av en ensam homogen plym. Det är inte omöjligt att förorening från en utsläppspunkt kan finnas uppdelad i olika underliggande mindre hot spot. Detta är än mer sannolikt för utsläpp från olika punkter. Varje

hot spot kan generera sin egen grundvattenplym. För att klarlägga en komplex förorenings-situation i en akvifär behöver proven tas i många punkter i x-, y-, z-led. Ett försök att illustrera vikten av detta görs med figur 8. Exempel på utrustning för sådan provtagning ges i bilagan "Multinivåprovtagare".



Figur 8. Bilden visar vikten av provtagning på många nivåer i grundvatten då förorening är heterogent utbredd. Provtagare blåmarkerade. Förorening (på flera nivåer) gråmarkerad (Crumbling, 2008).

2.4 Provtagningsfrekvens

Den frekvens som är mest lämplig för provtagning av förorenat grundvatten under en NS-undersökning (och under KNS) varierar platsspecifikt. Frekvensen beror av vilken hastighet som föroreningshalterna förändras, hur väl dessa förändringar är klarlagda (till del även beroende på antal och placering av provpunkter), vilket typ av undersökning/utvärdering som ska göras, lokalisering av möjliga receptor/-er, samt vilka del- och slutmål avseende halter och utbredning som är satta för området. Eftersom nederbörden ökat på senare tid i vissa delar av Sverige, och att det anses att kommande klimatförändringar har potential att markant öka nederbörden ytterligare, är inte minst nedan given information om nederbördens påverkan på provtagningsfrekvens viktig att beakta för svenska förhållanden.

Kvartalsvis provtagning, eller vid behov oftare, utförs initialt för att få information om (säsongvis) variation i grundvattenriktning och flöde samt halter. När väl variationerna i hydrogeologin, föroreningar, och geokemiska parametrar är bestämda kan provtagningsfrekvensen minska. Dessa variationer bör normalt kunna klarläggas under ett år men kan behöva förlängas om platsspecifika faktorer så kräver.

Underlag för beslut om lämplig frekvens, eller ändring av frekvens, bör baseras på följande (delar av nedanstående från WDNR, 2003):

- Hot mot receptorer.
Om det finns närliggande recipienter ska underlaget kunna användas för att uppskatta om föroreningar kommer att nå dessa och, om så är fallet, tid tills det sker. Ju närmare plymen är en recipient desto mer frekvent provtagning.

- Variation i grundvattenflöde/riktning.

Ju högre grundvattenflöde desto mer frekvent provtagning. Ju större variation i grundvattennivåer/gradienter och plymutbredning/riktning, ju oftare behöver provtagning ske. När väl variationerna är kartlagda kan frekvensen minskas. Undersök variationernas påverkan på trender genom att plocka bort några data-tillfällen. Exempelvis, vad blir utfallet om enbart halvårsvisa provtagningar selekteras? Om skillnaderna blir stora, gentemot kvartalsvisa provtagningar, så bör man fortsätta med kvartalsvis provtagning, tills skillnaden blir statistiskt liten (t.ex. avseende trender i haltreduktion).
- ”Lag”-tid, d.v.s. fördröjningseffekter.

Transport av förorening i grundvattenplymen kan vara kopplad till signifikanta fördröjningseffekter. Exempelvis, om föroreningen ligger relativt ytligt, samtidigt som grundvattenytan fluktuerar signifikant under året, kan en härav orsakad temporär ökning av halten i grundvattnet i hotspot ta flera månader innan förändringen märks i plymen nedströms hotspot. Därtill kan flera olika delar av plym med hotspot påverkas vid olika tidpunkter beroende på olika lokala hydrogeologiska variationer. Det gäller alltså att i provtagningsprogrammet fånga in dessa variationer.
- Plymens stabilitet.

Hur stabil plymens hastighet och riktning är över tid är viktigt att kartlägga. Detta är dock till betydande del redan inkluderat i ovanstående. Man kan tillägga att provtagning alltså bör utföras tillräckligt ofta så att man fångar in plymens alla signifikanta temporära och rumsliga variationer. Man kan t.ex. signifikant minska på frekvensen när man fastställt att plymen är stabil (inte förändras eller enbart marginellt förändras rumsligt och haltmässigt under längre tid). Om plymen drar sig tillbaks så är det alltså viktigt att fortsätta provta relativt intensivt till man fått ett tillräckligt statistiskt säkert underlag för prognos. Om plymen expanderar så är intensiv provtagning viktig för att klargöra nuvarande och framtida hot (se t.ex. hot mot receptorer ovan).
- Halveringstid för nedbrytning.

Det ovan nämnda utgår i de flesta fall från variationer i haltförändringar baserade på den sammanlagda självreningen, men det är även viktigt att visa andelen som beror av biologisk nedbrytning. Provtagningsfrekvensen bör i detta fall vara en funktion av nedbrytningshastigheten. Snabb nedbrytning (kort halveringstid) genererar mer intensiv provtagning än långsam nedbrytning.
- Haltförändringar.

Även denna punkt berörs till delar ovan. Signifikanta haltförändringar, eller halter av förorening som plötsligt blir detekterbar i något/några grundvattenrör (som tidigare varit ”rena”) triggas intensifierad provtagningsfrekvens.
- Förändring i markanvändning.

Det är viktigt att provtagningsfrekvensen tar hänsyn till naturligt eller mänskligt orsakade förändringar i hydrogeologin. Ändrad markanvändning kan t.ex. innebära att man placerar ut brunn/-ar för dricksvatten (till djur eller människor) eller ändrar pumpflöde i existerande brun. Om detta sker relativt nära det förorenade området eller om man utifrån känd hydrogeologi kan bedöma att det finns risk att detta påverkar grundvattenriktning/hastighet kan provtagningsfrekvensen behöva ökas. Detta gäller också om man gräver diken eller djupa schakter (så att förorenat grundvatten kommer upp med risk för att djur nyttjar detta vatten eller om sådan grävning påverkar plymens riktning och/eller hastighet). Sådana förändringar kan också nödvändiggöra utplacering av nya provtagningspunkter.

Observera att ovanstående gäller både under själva NS-undersökningen och under den eventuellt efterföljande kontrollerade naturliga självreningen (KNS).

Provtagningsfrekvensen är vanligtvis betydligt högre för föroreningen än för de geokemiska parametrarna (beskrivs separat i nästa kapitel). Primärt fokus ligger på plymens eventuella variationer i dess föroreningsinnehåll. De geokemiska parametrarna provtas för att ingå i underlag för bedömning av hur stor andel av total haltreduktion av förorening som utgörs av biologisk nedbrytning. De provtas även för att bedöma vilken/vilka processer som potentiellt kan föreligga avseende den mikrobiella nedbrytningen. Frekvensen för provtagning av de geokemiska parametrarna får avgöras platsspecifikt. Om det t.ex. inte uppkommer markanta förändringar i grundvattnets geokemiska status från tid till annan kan frekvensen för provtagning av dessa parametrar reduceras.

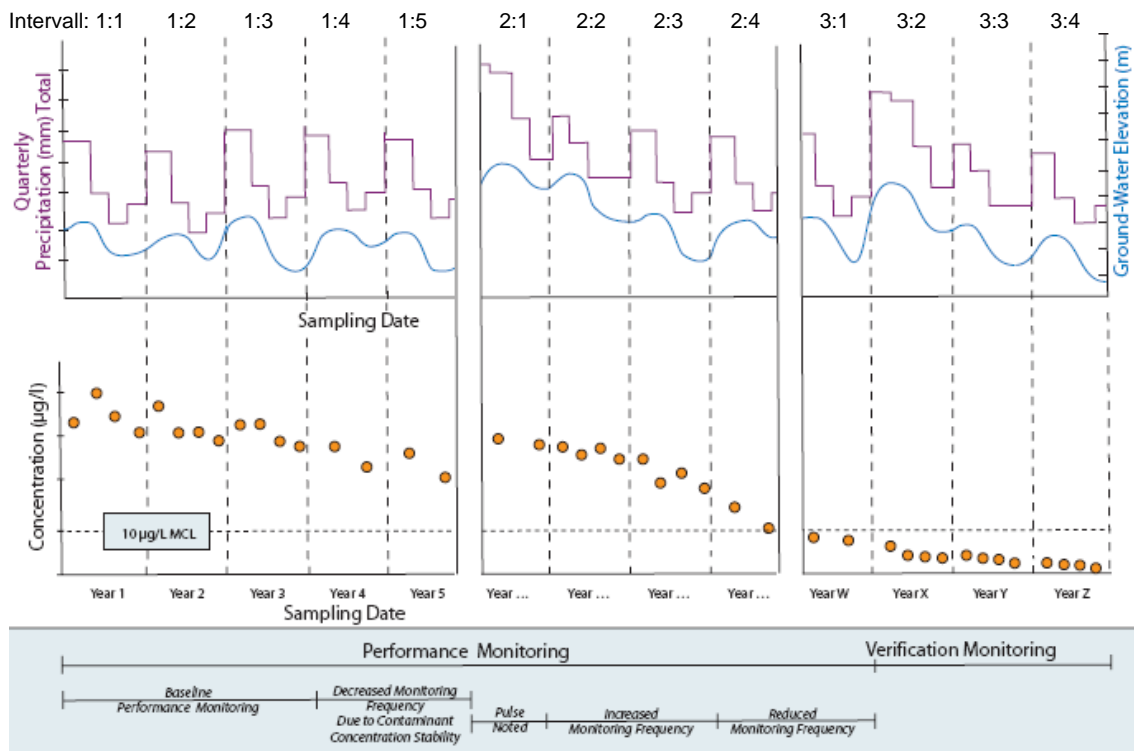
Om det förekommer, eller nyligen förekommit, gödsling i eller kring området kan nitrathalten behöva mätas oftare än andra geokemiska indikatorer. Om nitrat kommer in i plymen kan den reduktiva dekloreringen av vissa klorerade alifater minska eller i värsta fall avstanna helt (se bilaga "Nedbrytning").

Som nämnts ovan är provtagningsfrekvensen vanligtvis högst under de första ett till två åren varefter den minskar. Om det under de efterföljande åren sker en markant höjning eller sänkning av halterna behöver frekvensen temporärt ökas tills en eventuell ny trend statistiskt säkerställts. Detta exemplifieras i figur 9. I denna figur antas att NS-undersökningen motsvarar intervall 1:1 – 1:3. Det motsvarar i detta exempel 12 mät-punkter och bör, om inte haltvariationen är alltför stor (reella halter något oklara i figuren), kunna ge ett tillräckligt statistiskt säker prognos (bilaga "Känslighetsanalys/ statistisk säkerhet"). KNS antas härvid starta med intervall 1:4.

I figurexemplet har KNS bedömts att inledas med halvårsvis provtagning och eventuellt minska till årsvis provtagning efter hand. Emellertid, i exemplet uppkommer i intervall 2:1 en markant förändring av halten (och nederbörden). Förändringen är såpass stor att den ligger utanför acceptabla gränser för den prognos som togs fram under NS-undersökningen. Detta genererar behov av en intensifierad provtagning och ny prognos. Hur länge provtagningen behöver vara intensifierad beror på hur mycket halterna förändras framöver i förhållande till prognos (och dess statistiska säkerhet).

I det i figur 9 givna exemplet görs intensifierad provtagning (d.v.s. kvartalsvis) under intervall 2:2 – 2:3. Därefter bedöms i exemplet provtagningarna kunna övergå till halvårsvisa (intervall 2:4 fram till och med intervall 3:1). Under intervall 3:1 nås halter som motsvarar slutmålet (platsspecifikt satt sluthalt).

Efterföljande intervall 3:2 och framåt utförs endast som efterkontroll och motsvarar inte sällan 4-6 st provtagningar under 2-3 år. Emellertid, i exemplet uppkommer en markant förändring av nederbörden igen. Man har ju sedan tidigare erfårit i detta exempel att markant ökad nederbörd ger ökad halt. Härav blir även efterkontrollen baserad på kvartalsvisa provtagningar.

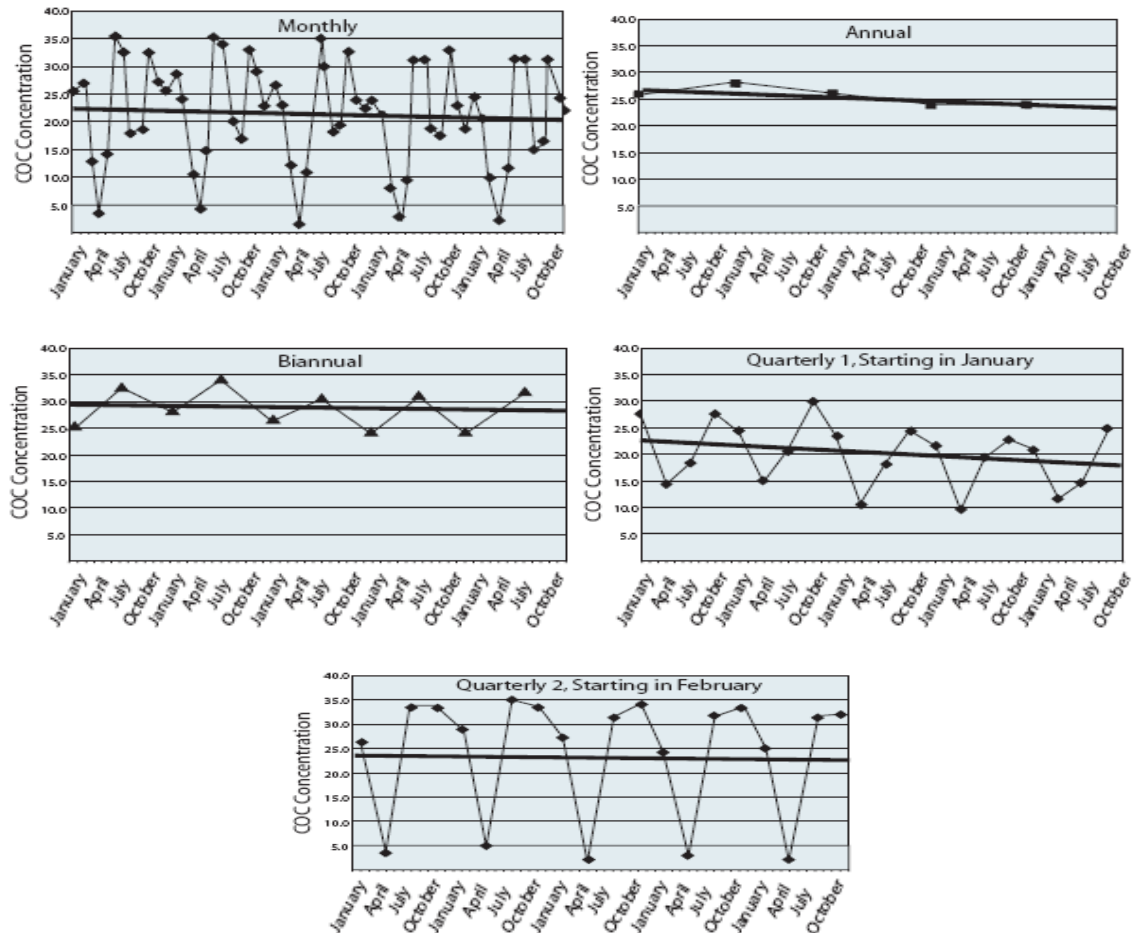


Figur 9. Exempel på kvartalsvisa nederbörder, grundvattennivåer, uppmätta halter i en provtagningspunkt, provtagningsfrekvenser under NS-undersökning, KNS samt under efterkontroll (US EPA, 2004b, modifierat med tillägg av intervallsiffror).

Det kan här påpekas att man bör undersöka om s.k. förenklat riskbaserat synsätt kan tillåtas att appliceras på området (se Larsson och Lind, 2004). Om det accepteras kan provtagningsfrekvensen under KNS fasens senare del markant minska eller helt upphöra, fastän halterna i någon punkt ligger över platsspecifikt riktvärde.

Figur 9 avser ett exemplifierat grundvattenrör. NS-undersökning och KNS kräver undersökning i flertal grundvattenrör. Antal rör som provtas beror av plymens utbredning och variationer (både i sin rumsliga utbredning och avseende dess innehåll). I ASTM:s vägledning (ASTM, 1998) anges att provtagning krävs i minst 4-5 grundvattenrör under mer än ett år, enbart för att få indikation på om en plym expanderar, är konstant eller minskar i sin utbredning. Det gäller dock för relativt små plymer, som är mer vanliga för petroleumprodukter än för klorerade alifater. Plymer av klorerade alifater är vanligtvis måttligt stora - stora varvid betydligt fler grundvattenrör kan behöva provtas för att erhålla nämnda indikation (se t.ex. figur 6a-6c).

I figur 10 exemplifieras hur olika provtagningsfrekvenser (månad, kvartal, halvår, år, val av startmånad för kvartal) kan påverka trenderna (och därmed prognos) då haltvariationer föreligger under året. Trendlinjerna i figurerna ger för detta exempel startpunkt mellan 22 -30 haltenheter och slutpunkt (nästan 5 år senare) mellan 18-28 haltenheter, allt beroende på valda provtagningsfrekvenser.



Figur 10. Olika utfall i halttrend i en provpunkt vid olika provtagningsfrekvenser (månad-, år-, halvår-, kvartalsvis start januari, kvartalsvis start februari (US EPA, 2004b).

Det kan slutligen noteras att bl.a. datorprogrammet MAROS (MAROS, 2006) kan användas för att bl.a. bestämma lämplig provtagningsfrekvens. Programmet beskrivs kortfattat i bilagan ”Verktyg för potential och prognos”. Därtill, i manualen till nämnda program ges förslag till provtagningsfrekvenser enligt tabell 2 och tabell 3. Förklaring till ”Omfattande”, ”Moderat” och ”Liten/begränsad” i dessa tabeller ges i figur 11.

Ovanstående information beskriver bl.a. hur olika faktorer kan påverka provtagningsfrekvensen. I enklare fall, då påverkan från dessa faktorer är ringa, kan tumregler eventuellt vara till hjälp, se bilagan ”Verktyg för potential och prognos”.

Tabell 2. Provtagningsfrekvens för NS / KNS i förorenade grundvatten där grundvattnivån inte fluktuerar nämnvärt och grundvattnet inte varierar i sin riktning (MAROS, 2006).

TTR ^{1/}	Provtagningsfrekvens		
	Omfattande ^{2/}	Moderat ^{2/}	Liten/begränsad ^{2/}
Kort (TTR < 2 år)	Kvartalsvis	Halvårsvis	Årlig
Medium (2 år < TTR < 5 år)	Halvårsvis	Årlig	Årlig
Lång (TTR > 5 år)	Årlig	Årlig	Vartannat år

1/ TTR = Tid tills plym har potential att nå receptor (avstånd till receptor/grundvattenflöde).

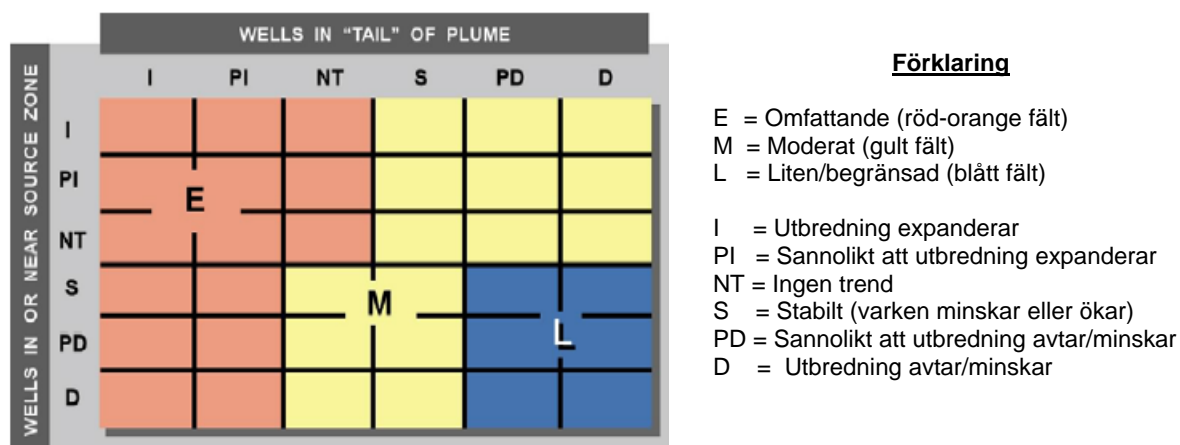
2/ Omfattande = stor, omfattande, föroreningskälla/hotspot; Moderat = Källan är måttligt stor, Liten/begränsad = föroreningskällan är liten/begränsad. Se även figur 11.

Tabell 3. Provtagningsfrekvens för NS / KNS i förorenade grundvatten där grundvattnivån fluktuerar signifikant och/eller grundvattnet varierar signifikant i sin riktning (MAROS, 2006). Angivet motsvarar vad som minst krävs. Snabba signifikanta fluktuationer under korta perioder kan kräva ännu mer frekvent provtagning.

TTR ^{1/}	Provtagningsfrekvens		
	Omfattande ^{2/}	Moderat ^{2/}	Liten/begränsad ^{2/}
Kort (TTR < 2 år)	Kvartalsvis	Kvartalsvis	Halvårsvis
Medium (2 år < TTR < 5 år)	Kvartalsvis	Halvårsvis	Halvårsvis
Lång (TTR > 5 år)	Halvårsvis	Halvårsvis	Årlig

1/ TTR = Tid tills plym har potential att nå receptor (avstånd till receptor/grundvattenflöde).

2/ Omfattande = stor, omfattande, föroreningskälla/hotspot; Moderat = Källan är måttligt stor, Liten/begränsad = föroreningskällan är liten/begränsad. Se även figur 11.



Figur 11. Föreslagen intensitet i provtagning, baserat på analys av plymens stabilitet. X-axeln: Grundvattenrör i plymens "svans" (mellersta och nedre del). Y-axeln: Grundvattenrör i eller nära/strax nedströms källan/hot spot/källtermen (WSRC, 2006c, som refererar till manual i US EPA, 2002b).

3 ANALYSER

3.1 Kloralifater och intermediärer

En viktig del i acceptans att applicera KNS i ett område är att den föregående undersökningen av NS-potentialen kan ge bevis på att den del av NS som är relaterad till biologisk nedbrytning av förorening är signifikant. Analys av förorening och dess nedbrytningsprodukter samt kemiska/geokemiska parametrar är här viktiga input för sådan bevisföring.

Om man vet att utsläppet av klorerade alifater endast bestod av t.ex. PCE eller TCE och att deras nedbrytningsprodukter föreligger i plymen till signifikant andel (av kvarvarande PCE eller TCE) så är detta naturligtvis ett starkt direkt bevis på att biologisk nedbrytning sker/har skett i betydande omfattning.

Analys av den platsspecifika kemiska situationen i grundvattnet innefattar inte enbart klorerade alifater, deras nedbrytningsprodukter (intermediärer), samt vid behov petroleumprodukter (endast om indikation finns att de kan föreligga) och/eller andra energi-/väte-källor. Analysen behöver även innefatta geokemiska parametrar, främst geokemiska elektronacceptorer. Geokemiska parametrar undersöks för att identifiera de zoner i plymen som ger potential för olika transformationsprocesser (nedbrytningsreaktioner), konfirmera de dominerande nedbrytningsprocesserna samt för utvärdering av potential för fortsatta transformationer.

De förorenings-specifika ämnena som ska analyseras väljs utifrån vilken eller vilka ämnen som ursprungligen spillts i området samt vilka intermediärer/nedbrytningsprodukter som kan bildas från dessa under rådande redoxförhållanden. Möjliga intermediärer (nedbrytningsprodukter i olika reaktiva mellansteg) redovisas i bilagan "Nedbrytning". Exempelvis, för anaerob reduktiv deklorerings av PCE är de primära nedbrytningsprodukterna TCE, *cis*-1,2-DCE, (*trans*-1,2-DCE), VC och eten.

Inledningsvis ges nedan exempel på hur analysdata kan tolkas, varefter förslag på vad som bör analyseras i plymen presenteras.

Analys av föroreningshalter i plymen används vanligtvis för att få information om omfattning av föroreningsproblematiken. Om detta kopplas till analys av kemiska/geokemiska data kan även viktig information fås avseende nedbrytningen och dess olika förlopp.

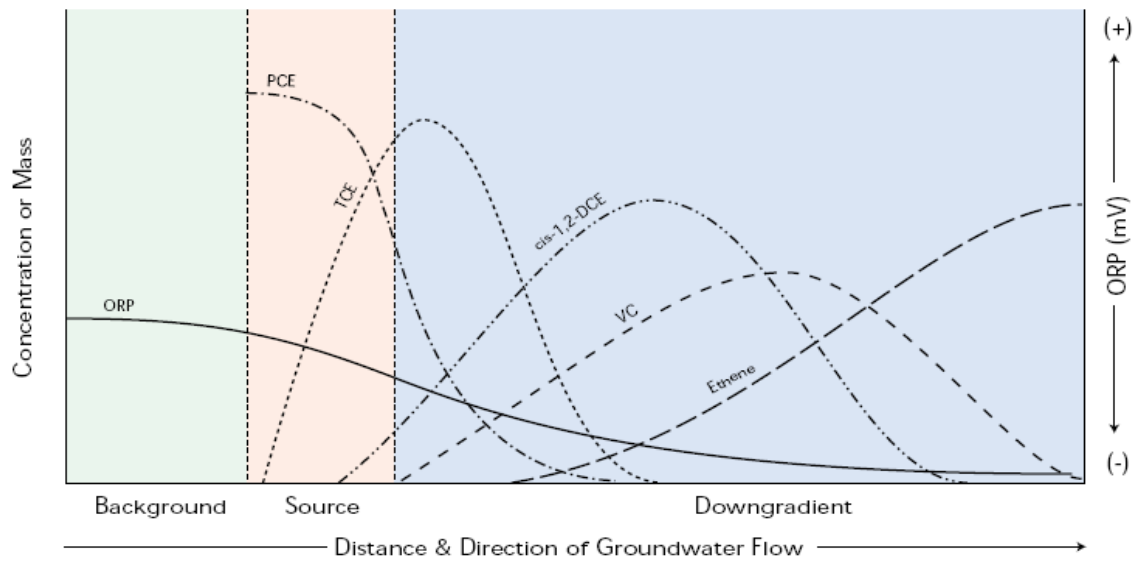
Halter och mängder av ursprungsförorening och dess nedbrytningsprodukter varierar i plymen över tid, avstånd från utsläppskälla, vid vilket redox som nedbrytningen sker etc. Kartläggning av dessa variationer kan alltså ge bättre förståelse av nedbrytningsförloppen. Detta exemplifieras principiellt i figur 12a – figur 13b. Figur 12a och figur 12b baseras på att plymen är helt anaerob samt att ursprungsförorening är PCE. Figur 13a och figur 13b baseras på att plymen är sekventiellt aerob/anaerob. Båda fallen förutsätter att föreligger mikroorganismer som fullständigt deklorerar föroreningen (vilket platsspecifikt inte alltid är fallet, se bilaga "Nedbrytning").

Figur 12a och figur 12b visar sammantaget att BOD (biologisk syreförbrukning, i det här fallet indirekt i form av organisk/-a förening/-ar som lätt fermenteras till metan och

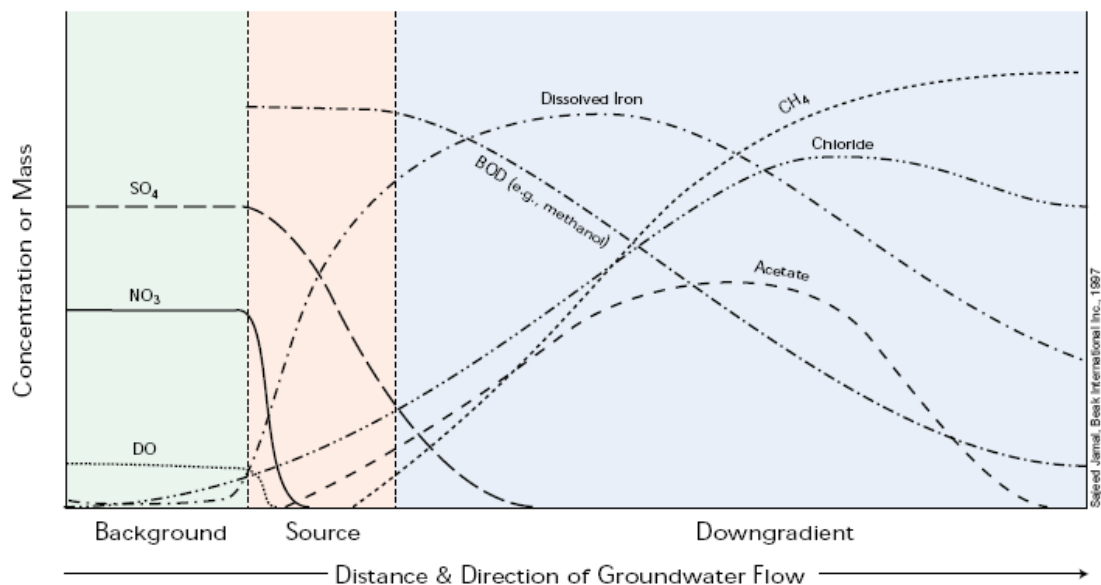
acetat) stödjer tillväxt av anaeroba bakterier (syns genom produktion av metan och/eller acetat samt haltninskning av sulfat). Förloppet indikerar att sulfatreducerande, och troligtvis järnreducerande, bakterier ligger bakom den initiala dekloreringen av PCE till DCE. Med minskning av sulfathalt följer att aktivitet av metanogena bakterier ökar. Under de metanogena/acetogena förhållandena dekloreras 1,2-DCE till VC och vidare till eten.

Figur 13a och figur 13b visar sammantaget att en anaerob zon har bildats i ett aerobt grundvatten, via nedbrytning av organiskt material (mätt som BOD) i källområdet. I den anaeroba zonen dekloreras PCE till TCE, DCE, VC och slutligen till eten. Förloppet tyder på att metanogena, sulfatreducerande, järnreducerande och acetogena bakteriers samspel orsakar dekloreringen. Emellertid är omfattningen av dekloreringen inte tillräcklig för att orsaka nedbrytning av all TCE och DCE i den anaeroba zonen. Dessa ämnen samt metan, etan och VC migrerar till övergångszonen in i den aeroba zonen.

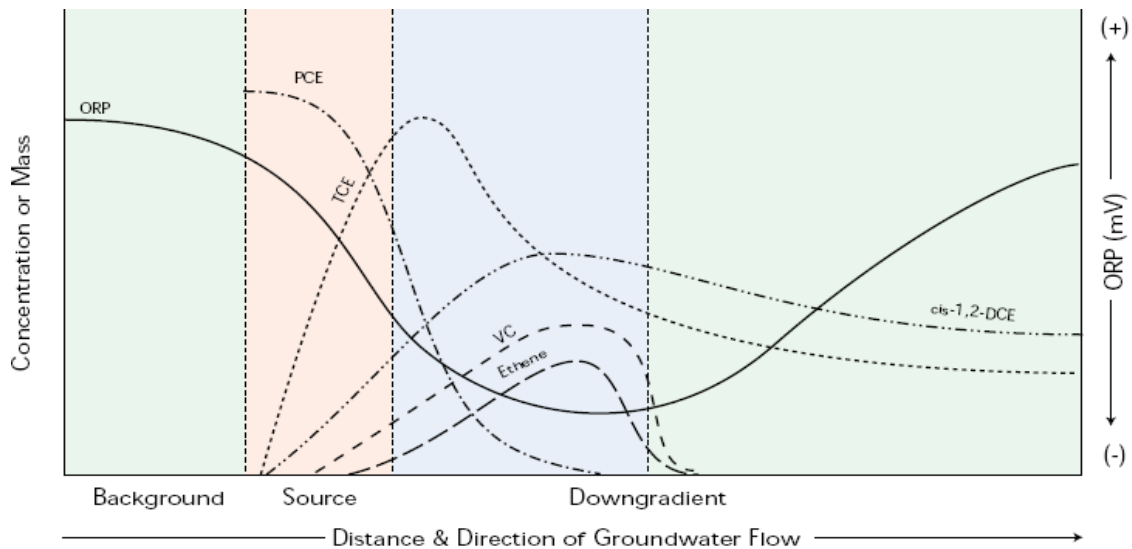
I övergångszonen cometaboliseras en del av både TCE och DCE av metanotrofa bakterier (livnär sig på metan). Eten och VC mineraliserar till koldioxid (och till klorid från VC) av aeroba bakterier i den aeroba zonen.



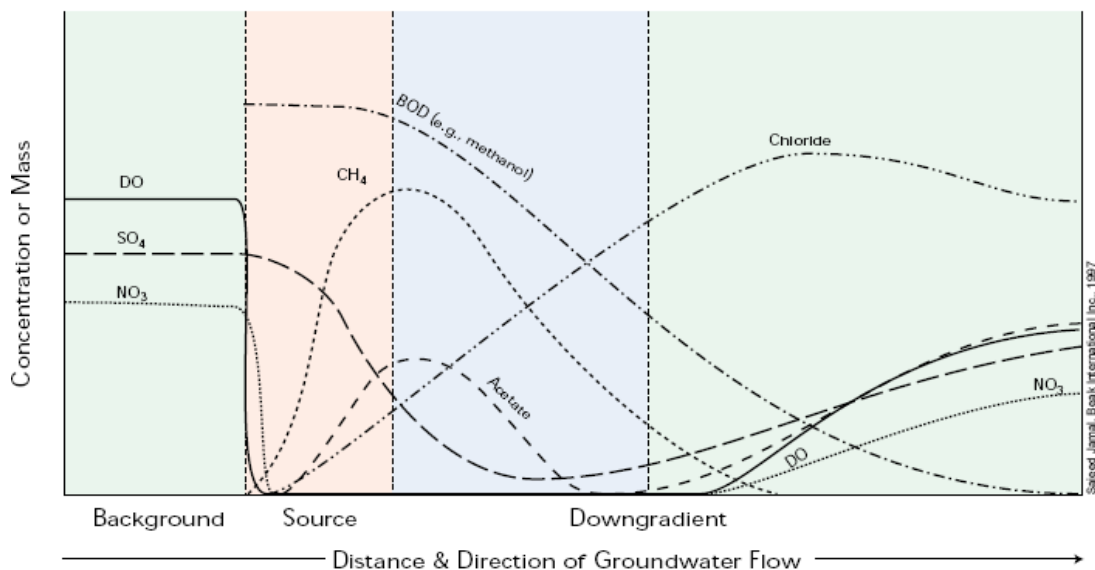
Figur 12a. Exempel på haltförändringar av klorerade alifater och intermediärer nedströms källa/hotspot ("Source") som funktion av avstånd från källa då biologisk nedbrytning av klorerade alifater i en fullt anaerob grundvattenplym är en signifikant del av den naturliga självreningen (RTDF, 1997). ORP är redoxpotential. I Figur 10b ges mönstret av kemiska/geokemiska parametrar i samma plym.



Figur 12b. Exempel på haltförändringar av kemiska/geokemiska parametrar nedströms källa/hotspot ("Source") som funktion av avstånd från källa då biologisk nedbrytning av klorerade alifater i fullt anaerob grundvattenplym är en signifikant del av den naturliga självreningen (RTDF, 1997).



Figur 13a. Exempel på haltförändringar av klorerade alifater och intermediärer nedströms källa/hotspot ("Source") som funktion av avstånd från källa då biologisk nedbrytning av klorerade alifater i en sekventiell aerob/anaerob grundvattenplym är en signifikant del av NS (RTDF, 1997). I Figur 12b ges parametrar i samma plym.



Figur 13b. Exempel på haltförändringar av kemiska/geokemiska parametrar nedströms källa/hotspot ("Source") som funktion av avstånd från källa då biologisk nedbrytning av klorerade alifater i sekventiell aerob/anaerob grundvattenplym är en signifikant del av den naturliga självreningen (RTDF, 1997).

3.2 Kemiska och geokemiska parametrar

Som nämnts ovan bör analys av innehåll i en plym inkludera förorening och dess nedbrytningsprodukter samt kemiska/geokemiska parametrar. De kemiska/geokemiska parametrarna kan delas in i a/ sådana som ger indikation på redoxstatus, b/ sådana som ger potential för direkt mikrobiell metabolism av förorening och c/ sådana som på annat sätt kan bidra till nedbrytningen. Vissa parametrar ingår i mer än en av dessa delgrupper.

I a/ ingår främst löst syre, metan, sulfid, redox potential, pH och temperatur. Även analys av löst väte i vattnet kan här ingå. Sådan analys kan dock vara kostnadskrävande då det kan kräva fältlab med GC med speciell vätgasdetektor, samt att analysen vanligtvis måste utföras inom 20-30 minuter efter provtagning. Eventuellt kan fältlab uteslutas förutsatt att den lösta vätgasen kan konserveras tillräckligt länge så att provet hinner transporteras till stationärt lab.

I b/ ingår löst syre, nitrat, sulfat, TOC/DOC.

I c/ ingår klorid, metan, eten/etan, specifik konduktivitet och TIC (totalt oorganiskt kol).

I tabell 4 ges sammanställning av olika ämnen och parametrar att analysera samt kort information om lab- och fältmetoder för provtagning och analys av dessa. Informationen om dessa lab- och fältmetoder är endast förslag. Primärt bör provtagning utföras enligt rekommendationer från anlita lab- eller fältlaboratorium. Vid behov kan ytterligare information om hur olika geokemiska elektronacceptorer kan provtas och analyseras fås ur bl.a. Larsson och Lind (2004).

Mätning av redoxpotential bör endast utföras då behov föreligger att få en grov uppskattning av reell redoxstatus. Denna restriktion baseras på erfarenheter som visar att redoxmätning kan ge värden som varierar stort i förhållande till syreinnehållet, figur 14. Redoxmätningar är inte lämpade att användas om man vill ha exakt bestämning av de förhållanden som krävs för reduktiv deklorering av klorerade alifater. I stället rekommenderas att fokus då läggs på analys av löst syre, nitrat, mangan (Mn_{tot} / Mn^{2+}), järn (Fe_{tot} / Fe^{2+}), sulfat/sulfid, och metan för att klarlägga reell redoxstatus.

TOC/DOC ger relativt grov information om elektrondonatorstatus medan TIC ger grov information om mineraliseringsstatus avseende klorerade alifater. CO_2 ingår i begreppet TIC och kan alternativt mätas via alkalinitet men det kan ge alltför högt värde på mineraliseringen. Detta kan bli fallet bl.a. då provet innehåller höga nivåer av titrerbara syror. Bättre är att direkt mäta TIC i ofiltrerat vattenprov (filtrering ger CO_2 avgång). Chappelle m.fl. (2002) ger två metoder att beräkna TIC, beroende på pH i vattnet. För tolkning av alkalinitet, se Seagren m.fl. (1998).

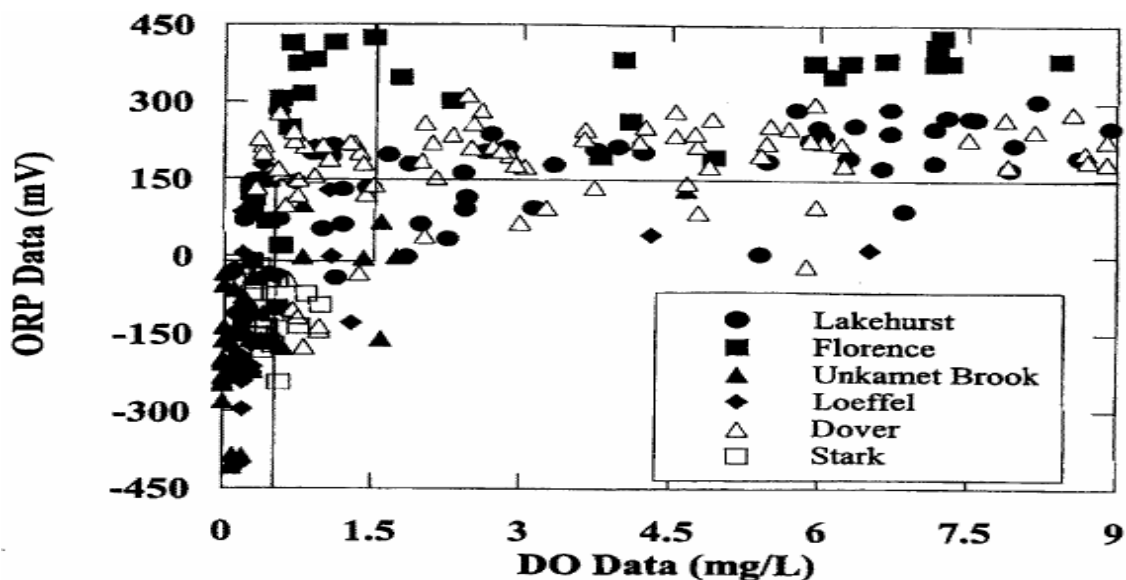
Orsak bakom analys av klorid, löst väte och metan, eten och etan kan ev. behöva kort förklaras. Klorid analyseras för att det är en indikator på nedbrytning av klorerade alifater via reduktiv deklorering. För varje klor som byts ut mot väte bildas en kloridjon. Klorid bryts inte ned, ej heller omvandlas. Det tenderar att transporteras med grundvattnet och fastläggs inte på vägen. Klorid kan alltså användas som ett spårämne för att uppskatta flödes hastigheter och flödesvägar/flödesriktning/-ar, samtidigt som det kan ge omfattning av nedbrytningen via beräkning av biologiska nedbrytningskonstanter och halveringstider, se bilaga ”Verktyg för potential och prognos”.

Dock, det finns klorid både naturligt och antropogent (t.ex. vägsalt). Man får då försöka särskilja den del som härstammar från själva nedbrytningen. Detta kan ev. göras genom jämförelse med bakgrundshalt (uppströms föroreningskällan), förutsatt alltså att klorid inte enbart tillförs externt nedströms i plymen samt att samma mängder externt tillfört kan bedömas generera samma halter uppströms som i, och nedströms plymen. Detta kan vara svårt att bedöma. Förutsatt extern/-a kloridkälla/-källor får platsspecifik utvärdering, avseende om det är möjligt att relevant bedöma deras andel av klorid i plymen, avgöra om klorid kan vara en bra nedbrytnings- och flödesindikator.

Tabell 4. Lämpliga kemiska och geokemiska ämnen och parametrar att analysera i fält och/eller i lab. Angivna fält- och labmetoder är endast förslag. Det kan idag finnas lämpligare metoder än angivna. Därtill, angivet om konservering är förslag. Slutligt beslut om behov och val av kemikalie för konservering tas i samråd med anlitat lab eller med den ansvarige för fältlabet. Rekommendationer om metoder och analys i fält eller i lab kan komma att ändras.

Lämpliga ämnen och parametrar	Fält (förslag)	Lab (förslag)
Klorerade alifater ^{1/}	Fältanalys primärt val om totalantal prover är mycket stort, i annat fall inte. Använd behållare, t.ex. 40 ml, levererade av anlitat lab. Vid behov (om prov ej kan levereras omgående till lab) undersök med lab möjlig konservering.	Metod bestäms av anlitat lab.
Löst syre (DO)	1/ Kolorimetrisk metod. Höga halter: Indigo carmine - baserad. Låga halter: Rodazin D - baserad. 2/ Syre-elektrod i flödescell.	Rekommenderas ej.
Redox potential (ORP)	Kombination platina elektrod och Ag/AgCl ref. elektrod, t.ex. i flödescell.	Rekommenderas ej.
Nitrat (NO₃⁻)	Fältanalys rekommenderas ej. 60 – 100 ml i glas- eller plastbehållare + konservering.	1/ Jonkromatografi. Kyl 4°C, lagra < 2 dygn. 2/ NO ₃ +NO ₂ . Konserver. H ₂ SO ₄ , pH<2, kyl 4°C, lagra < 1 mån.
Järn (Fe²⁺)	Kolorimetrisk analys, spektrofotometer.	Fältundersökning att föredra.
Mangan	Kolorimetrisk analys, spektrofotometer.	Fältundersökning att föredra.
Sulfat (SO₄²⁻)	Fältanalys rekommenderas ej. 50 – 100 ml i glas- eller plastbehållare.	Kyl 4°C. Max 1 månad lagring. Jonkromatografi.
Sulfid (S²⁻)	Kolorimetrisk analys, spektrofotometer.	Fältundersökning att föredra.
Metan, etan, eten	Spec. behållare, konservera med H ₂ SO ₄ , sänd till lab. (ex: 40 ml serumflaska-krympkork, konservera med 5 droppar av 50% H ₂ SO ₄)	Head space analys GC/FID.
Löst väte (H₂)	Spec. glasbehåll. (med vattengenomström + gasbubbla), flöde 30 min, provta med gastät spruta, analysera direkt i GC + gasreduktionsdetektor (GRD). Provta med pneumatisk/peristaltisk pump. Gvrör och slangar av PVC (MPCA, 2006). Alternativ, se NAVFAC (2005).	Kräver vanligtvis snabb analys (fältlab), svårt att hålla vätgas innestängd i provbehållare. Ev. finns nu lab som erbjuder fältmässig konserveringsteknik vilket genererar tillräckligt tid för transport till lab.
Tot organiskt kol (TOC)	Ta prov utan headspace, kyl 4°C i spec. behållare (från lab). Beakta konservering i fält, se lab.	Analysera direkt eller konservera i fält med H ₃ PO ₄ eller H ₂ SO ₄ till pH <2. IR (förbränning).
Löst organiskt kol (DOC)	Analyseras som TOC och enbart då platsspec. partiklar >0,45 µm kan anses svårnedbrytbara/svårtillgängliga.	Analysera direkt eller konservera i fält med H ₃ PO ₄ eller H ₂ SO ₄ till pH <2. IR (förbränning).
Tot oorganiskt kol (TIC)	Bestäm alkalinitet (sluttitrering vid pH 4,5). Vatten med pH < 6,5: använd också kolorimetrisk fält kit för fritt CO ₂ . TIC = karbonat+bikarbonat+fritt CO ₂ .	Fyll behållare från lab (ej headspace, ej konservering). Syrasätt. Mät CO ₂ med IR (TIC beräknas med TOC-analysen)
Klorid	Fältanalys rekommenderas ej. 25 – 100 ml i glas- eller plastbehållare.	Kyl 4°C. Max 1 månad lagring. Jonkromatografi.
pH	Elektrod i t.ex. flödescell.	Fältundersökning att föredra.
Temperatur	Elektrod i t.ex. flödescell.	Fältundersökning att föredra.
Specifik konduktivitet	Elektrod i t.ex. flödescell.	Fältundersökning att föredra.
Summa BTEX (om petroleum spillts med potential att påverka nedbrytningen)	Fältanalys ej primärt val (vid låg/måttligt antal prov). Använd behållare, t.ex. 40 ml, levererade av anlitat lab, specifikt för BTEX, konservera med HCl.	Bestäms av anlitat lab.

1/ Val av ämnen beror av vilken eller vilka klorerade alifater som ursprungligen spillts samt vilken/vilka intermediärer som kan bildas, se bilagan "Nedbrytning".



Figur 14. Redoxvärde (Eh) ("ORP Data") som funktion av syrehalt i grundvatten ("DO Data") från sex platser i USA (MPCA, 2006).

Analys av löst väte behöver inte tillhöra de parametrar som primärt väljs vid en NS-undersökning. Sådan analys kan dock ge värdefull information om i övrigt tolkning av den platsspecifika naturliga självreningsprocessen inte ger entydiga bevis. Analysen kan, som indikeras ovan, vara något komplicerad. Därtill har resultat från fältmässiga undersökningar av vätgas i grundvatten inte gett entydiga svar (se nedan).

Orsak till analys av löst väte i grundvattnet är följande. Närvaro av elektronacceptorer (nedbrytbar naturlig eller antropogen organisk förening) är viktig för anaerob reaktiv deklorering av hög-, och medelhögt, klorerade alifater. Dekloreringen kräver elektroner, och väte som ska ersätta klorat, och dessa kan göras tillgängliga, via produktion av väte under nedbrytning/fermentation av sådana föreningar. Vätet (molekylärt, H_2) är alltså både elektronacceptor och vätekälla. För att den reaktiva dekloreringen ska fungera krävs bl.a. lågt redox, inte minst så att vanliga geokemiska elektronacceptorer (nitrat, Fe^{3+} , sulfat, CO_2) inte föreligger och konkurrerar med de klorerade alifaterna om att nyttja dessa elektroner och väte.

Men det är inte tillräckligt med lågt redox. Även metanogenes, d.v.s. bildandet av metan under mycket lågt redox (där CO_2 är elektronacceptor), konkurrerar i viss mån om vätet. Nitrat kräver mest (utnyttjar vätet mest) och CO_2 minst. Ju mer anaerobt vattnet är desto mer kvarvarande väte finns (metanogenes konsumerar väte om det finns i halt över 5-20 nanomol/liter), tabell 5. Det måste alltså finnas tillräckligt mycket väte (och därmed organisk fermenterbar förening som bryts ned) så att det blir tillräckligt mycket över till den reaktiva dekloreringen.

Sammantaget, väte (vätgas) kan lösas i vatten i mätbara halter. Väte bildas kontinuerligt då organiska kolföreningar bryts ned via fermentering. Vätet konsumeras i olika utsträckning av olika mikroorganismer som nyttjar olika elektronacceptorer. Nitratreducerare är bäst på att konsumera väte medan metanogena mikroorganismer är sämst. Vätgashalten i vatten är alltså högst under starkt reducerade förhållanden (ger alltså en hint om varför metanogena förhållanden krävs/är bäst för reaktiv deklorering av VC).

Tabell 5. Haltintervall av löst väte för olika slutliga elektronacceptorprocesser (US EPA, 1998).

Slutlig elektronacceptorprocess	H ₂ halt i vatten (nanomol / liter)
Denitrifikation	< 0,1
Järn(III)reduktion	0,2 – 0,8
Sulfatreduktion	1 - 4
Metanogenesis	5 - 20
Reduktiv deklorering	Helst >1

Provtagning och analys av löst väte kräver speciell utrustning, såsom speciell glasbehållare med septum, speciella icke-elektriska pumpar, t.ex. bladderpumpar, lågt flöde ca 500 ml/min, gastät spruta för provtagning i genererad luftblåsa i glasbehållaren, GC med speciell detektor, gv-rör av PVC etc. (Chapelle m.fl., 1997). Bild samt enkel beskrivning ges alternativt i MPCA (2006).

Utvärdering har visat att det eventuellt kan vara svårt att uppnå relevanta och precisa mätningar av löst väte. Utfallet anses bero på typ av pump, flöden, provtagningsätt etc. (Vroblesky och Chapelle, 2002). Wilson (2002) menar till och med att analys av löst vätgas i vatten inte är tillförlitligt för bedömning av nedbrytning av klorerade alifater. Analysresultaten har inte gett entydiga svar. Han anser att det i bästa fall kan användas för att klargöra om området gått in i s.k. stallning (bilaga ”Nedbrytning”) eller ej.

MPCA (2006) har en något annorlunda syn på lämpligheten i att analysera löst vätgas. Man anser att detta med fördel analyseras eftersom vätgasen är s.k. transient i grundvattnet. Den migrerar inte nedströms i plymen, vilket istället vissa geokemiska elektronacceptorprodukter har potential att göra. Producerat Fe²⁺, Mn²⁺ och metan kan detekteras signifikanta avstånd nedströms den plats de producerats, vilket kan ge missledande information om redoxstatus i olika delar av plymen.

Anledning till analys av metan, eten och etan är att dessa tre föreningar ger en indikation på hur effektivt dekloreringen går. Metan i grundvattnet indikerar starkt anaeroba förhållanden, d.v.s. sådana som starkt stödjer reduktiv deklorering. Eten är resultatet av komplett deklorering av klorerade alifater och kan under starkt reducerade förhållanden omvandlas till etan. Etan kan dessutom vara en produkt vid deklorering av 1,1,1-TCA (se bilaga ”Nedbrytning”).

Det kan dock diskuteras om metan, eten och etan behöver inkluderas i alla provtagnings- och analysomgångar, speciellt om spillet är gammalt och de inte förelegat i detekterbara halter vid återkommande initiala provomgångar. Därtill kan resultaten ge missledande information. Metan, eten och etan är, liksom väte, lösta gaser i vattnet vilket innebär att provtagning av dem är förknippade med vissa krav (rådfråga anlitat laboratorium; även tabell 4 ger förslag till provbehandling; vid behov se alternativt Campbell och Chapelle, 2002). Det är inte ovanligt att de analyserade halterna av dessa föreningar är låga. På grund av deras höga flyktighet är det lätt hänt att de avgår i gasfas innan de hinner detekteras. Detta ger en underskattning av områdets nedbrytningspotential och kapacitet. Om möjligt bör dessa ämnen provtas direkt i grundvattenzonen, t.ex. med mekaniskt tillförd nål genom septum i för-evakuerade, gastäta, behållare samt di-

rekt analys på plats i fältlab. Held (2005) jämförde detta tillvägagångssätt med vanlig provtagning och fann att vanlig provtagning gav upp till 75 % förlust.

Generellt bör provtagning av geokemiska parametrar angivna i tabell 4 utföras samtidigt som provtagning av förorening sker. Som nämnts i föregående avsnitt behöver dock analys av geokemiska parametrar vanligtvis inte utföras lika ofta som av själva föroreningen och dess nedbrytningsprodukter. En viktig del i NS-undersökning för acceptans av KNS är ju att klargöra att parametervärdena indikerar signifikant biologisk nedbrytning. När sådan indikation erhållits, samt när värdena är relativt stabila från gång till annan, bör frekvens för provtagning av dessa parametrar kunna reduceras. Om emellertid en efterföljande provtagning visar på signifikanta ändringar bör frekvensen ökas. Detta bör då kopplas till andra orsaker som sammantaget nödvändiggör förändrad provtagningsfrekvens, se föregående avsnitt.

Utöver ovanstående bör analyspaketet vid behov innefatta andra föroreningar som kan mobiliseras på grund av de platsspecifika redox-förhållandena. Mikrobiell nedbrytning av klorerade alifater sker vanligtvis under anaeroba förhållanden (lågt redox). Arsenik (As) kan då eventuellt mobiliseras från naturliga mineraler. Andra ämnen är t.ex. mangan (Mn) och nickel (Ni). Om halter av dessa i ett initialt provtagningsprogram signifikant överstiger bakgrundshalter kan dessa inkluderas i den fortlöpande provtagningen.

Om ovanstående ämnen och parametrar mot förmodan inte ger tillförlitligt bevisunderlag för att den mikrobiella nedbrytningen är en signifikant del av NS-processen, kan bevisföringen eventuellt kompletteras med analys av isotoper. Enligt Isofrac (2007) kan resultat av analys av isotoper nyttjas att ingå som delbevis i ett bevispaket för biologisk nedbrytning av kloralifater samt för beräkning av dess utsträckning/hastighet. För NS-undersökning används vid behov då främst kol-, väte-, och/eller klorid-isotoper (det sistnämnda, se ENACT, 2008). Det kan dock föreligga inneboende osäkerheter som kan försvåra tolkningen av data, se nedan. I vissa fall, främst då andra tillräckligt starka kvantitativa bevis finns för biologisk nedbrytning av de aktuella föroreningarna, kan det vara tillräckligt att kvalitativt visa, genom tillförlitliga differenser i isotopfördelningen, att biologisk nedbrytning sker.

Ämnesspecifika kolisotoper är ett relativt nytt verktyg för att undersöka biologisk nedbrytning av klorerade alifater (Meckenstock m.fl., 2004; Bouchard, 2007), främst under reduktiv deklorering (Numata m.fl., 2002; Nijenhuis m.fl., 2005). Detta baseras på att mikroorganismerna under nedbrytning av t.ex. klorerade alifater föredrar att attackera molekylbindningar mellan atomer av typen stabila lätta isotoper (t.ex. ^{12}C , ^1H , ^{35}Cl), i förhållande till stabila tunga isotoper (^{13}C , ^2H , ^{37}Cl).

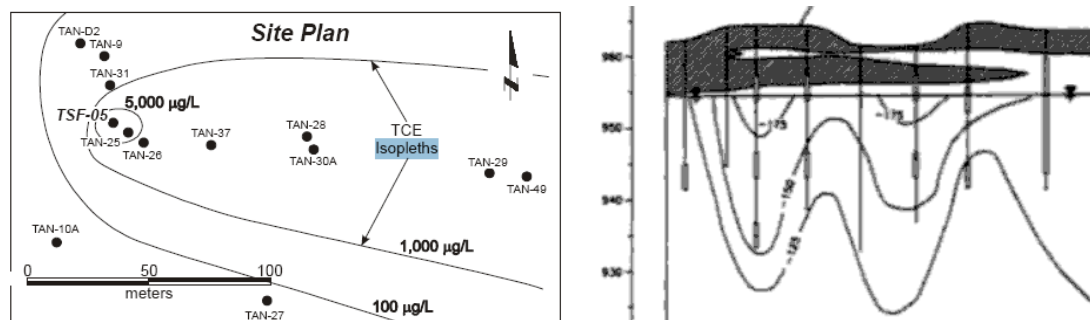
Man kan säga att elektronbindningar till t.ex. en ^{12}C -atom är lättare att biologiskt bryta upp än bindningar till motsvarande ^{13}C . Detta resulterar i att förorening med tiden kan få en övervikt av molekyler med tunga isotoper, medan dess nedbrytningsprodukter kan få en övervikt av lättare isotoper. Naturliga, icke-biologiska, processer såsom utspädning, sorption, förångning, påverkar inte fördelningen mer än högst ca 0,5 % (Slater m.fl., 2001). Skillnad i fördelning av t.ex. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotoper mellan förorening och dess nedbrytningsprodukter indikerar alltså biologisk nedbrytning av förorening. Skillnad i fördelningen, och därmed den potentiella styrkan i beviset, ökar ju mindre klorerad en alifat är (Hunkeler m.fl., 1999). Blessing m.fl. (2009) har visat att ämnesspecifika $\delta^{13}\text{C}$ analys (PCE m.m.) kan användas med lyckat resultat i komplexa akvifära system.

Isotopundersökningar utförs alltså främst då få/inget delbevis i bevispaketet, avseende den biologiska nedbrytningens bidrag till NS-processen, ger entydiga svar. Orsak till att de inte generellt ingår i bevisföringen är att utfallet kan vara svårt att tolka (de kan ge viss osäkerhet i utfallet). Fördelningen av tunga och lätta isotoper varierar platsspecifikt över tiden. Fördelningen är bl.a. beroende av aktiva mikroorganismer, koncentration av förorening, intermediärer och mineraliserade ämnen samt typ av dekloreringsmekanism. Detta kan försvåra kvantifiering av den mikrobiella andelen av haltförändringen.

Exempelvis, klorerade alifater kan med tiden brytas ned fullständigt. Detta innebär att även molekyler med tunga isotoper med tiden bryts ned. Fördelningen mellan lätta och tunga dito blir alltså platsspecifikt beroende av koncentrationen och tiden. Därtill, finns andra faktorer som påverkar fördelningen. Till exempel kan fördelningsfaktorn variera med mer än en 10-potens beroende på typ av mikroorganism (Nijenhuis m.fl., 2005). Vilket klorerat kolväte som bryts ned påverkar också fördelningen (Morrill m.fl., 2006), samt typ av nedbrytning. Det kan även förekomma underskott av ^{13}C , speciellt initialt vid ett utsläpp då underskottet kan öka i plymen med avståndet från källan. Detta är sannolikt orsakat av snabbare diffusion av molekyler som endast innehåller ^{12}C .

Ovan nämnda variationer kan alltså begränsa användningen av stabil isotopfraktionering. Dock, det kan med fördel kombineras med undersökning av vilka mikroorganismer som är platsspecifikt aktiva (Cichocka m.fl., 2007). Härvid kan bättre förståelse av dessa platsspecifika faktorer påverka på isotopfördelningen fås. Detta kan fås t.ex. genom att man parallellt med fältprovtagning och analys av grundvattnets innehåll, utför nedbrytningsstudier i lab på platsspecifika vatten (eller i gasfas, Bouchard, 2007), där man kopplar isotopundersökningen till t.ex. haltförändringar, typ av organismer och dekloreringsätt.

Slutligen, erhållna data från ovanstående analyser kan utvärderas på olika sätt. Grundläggande inför utvärdering är att efter lämpliga provtillfällen, i den s.k. konceptuella modellen (bilaga "Grunder i NS-undersökning ...") beskriva vertikal och horisontell utbredning av de ämnen, inklusive intermediärer, och parametrar som anges i tabell 4. Detta kan göras i form av kartor över området med inlagda iso-linjer för koncentrationer ("isopleth maps"). Exempel ges i figur 15. Med sådana kartor kan erhållna data överskådligt beskriva utbredning och flera kartor från olika tider kan beskriva relativ transport och nedbrytning. Därtill kan sådana data läggas in i grid-form som indata till någon lämplig matematisk transportmodell (se bilaga "Verktyg för potential och prognos").



Figur 15. Vänster: Koncentrationslinjer ("Isopleths") i horisontalplanet för olika haltgränser av TCE (AFCEE, 2004). Höger: Isoplethlinjer/beräknade haltgränser beskrivna i vertikalplanet (Wiedemeier m.fl., 1999).

4 TOLKNING AV DATA

I tabell 6 ges info om hur man kan tolka data, se även text i föregående kapitel.

Tabell 6. *Tolkning av data (till del från NAVFAC, 1999b).*

DATA	TOLKNING
Halter av metabola intermediärer (t.ex. DCE, VC och eten/etan) från PCE och TCE eller av oxiderade kolväten (t.ex. alkoholer och karboxysyror) från drivmedel.	Indikerar bionedbrytning om ämnena kan kopplas till ursprunglig produkt (för klorerade alifater se bilaga "Nedbrytning"; drivmedel se Larsson och Lind, 2004).
Löst syre, temperatur, nitrat, Fe^{2+} , Mn^{2+} , sulfat, sulfid, metan, redox.	Används för identifiering av redox och ev. metabola slutprodukter, t.ex. sulfid och metan indikerar anaerob nedbrytning.
Löst klorid, konduktivitet, temperatur, salinitet.	Verifierar att prover är tagna från samma grundvatten system. Klorid kan också användas för att uppskatta omfattning av nedbrytning, se bilaga "Verktyg för potential och prognos".
Löst Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , PO_4^{3-} , TIC (totalt oorganiskt kol).	TIC ger grov info om mineraliseringsstatus av förorening. NH_4^+ och PO_4^{3-} ger info om tillräckligt med näringsämnen för mikrobiell aktivitet (analyseras om indikationer finns att nedbrytningen är låg). Katjoner och anjoner kan användas via massbalanser (molbasis) för indikation på analytisk noggrannhet i halter av andra ämnen (molbaserade mängder bör ligga inom 10 % felmarginal).
Alkalinitet, hårdhet, pH, salinitet.	Kan användas för att identifiera platsspecifika geochemiska processer som reglerar nedbrytning (ex. extremt pH och salinitet orsakar att mikrobiell aktivitet avstannar).
Utanför och innanför plymen: Total Fe, Fe^{2+} och Fe^{3+} , därtill eventuellt As, Mn och Ni.	Markant ökad halt Fe^{2+} i plym v.s. utanför indikerar anaeroba förhållanden samt bionedbrytning av kolväten (ej reduktiv deklorering). Sänkning av pH i plym kan indikera att Fe^{3+} blir mer mikrobiellt tillgängligt för reduktion, minskad halt lösligt järn i plym nedströms indikerar förekomst av löst syre. As, Mn och Ni kan eventuellt mobiliseras under anaeroba förhållanden.
Jordens bulkdensitet, porositet, föroreningsfördelningskoefficient, TOC/DOC (elektron-donatorstatus för reduktiv deklorering), halveringstider/reaktionskonstanter, hydrogeologiska data.	Parametrar som används för modellering av föroreningstransport samt prognos (beräkningssätt och program, se bilaga "Verktyg för potential och prognos".
Förhållandet $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$	Visar omfattning av biologisk nedbrytning av förorening. Föreningar framtagna med petroleum som bas har mindre ^{13}C än mineral har; högre värde i detta förhållande jämfört med i icke-förorenad plym indikerar nedbrytning
$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^1\text{H}/^2\text{H}$, $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$	Indikerar nedbrytning. Mikroorganismerna föredrar attack på bindningar mellan lätta atomisotoper.
Löst vätgas	Halt kan indikera typ av redoxprocess.
Vattenlösliga stabila isotoper, t.ex. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Kan identifiera vattenkällor och kan användas för att verifiera att prover är tagna från samma grundvattensystem/akvifär
Modellering av potential för NS och prognos av förorenings framtida öde.	Beräknas och modelleras. Utfallet används för förfining av konceptuell modell, påverkan på receptorer, källtermens storlek, omfattning av nedbrytning och total haltreduktion, prognos, komplettering av provpunkter etc.

5 KLORERADE ALIFATER: FÖRKORTNINGAR, GRUPPINDELNING, MOLEKYLSTRUKTURER, CAS-NUMMER, MOLEKYLVIKTER

I tabell 7 ges olika klorerade alifaters grupptillhörighet (t.ex. klorerade etener), kemiska namn (dock på engelska, deras svenska namn bör kunna associeras), kemiska formel CAS nummer (standardiserat identifikationsnummer för enskilda föreningar) samt molekylvikt.

Tabell 7. Klorerade alifaters grupptillhörighet, kemiska namn, förkortning, kemiska formel, CAS nummer samt molekylvikt (US DOE, 2006e).

	Abbreviation	Contaminant Name (Synonyms)	Chemical Formula	CAS RN ^a	Molecular Weight ^b (g/mol)
Chloroethenes	PCE	Tetrachloroethene (Tetrachloroethylene, Perchloroethene)	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	127-18-4	165.8334
	TCE	Trichloroethene (Trichloroethylene)	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	79-01-6	131.38834
	1,2-cis-DCE	cis-1,2-Dichloroethene (cis-1,2-Dichloroethylene, cis-DCE, c-DCE)	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	156-59-2	96.94328
	1,2-trans-DCE	trans-1,2-Dichloroethene (trans-1,2-Dichloroethylene, trans-DCE, t-DCE)	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	156-60-5	96.94328
	1,1-DCE	1,1-Dichloroethene (1,1-Dichloroethylene)	$\text{CCl}_2=\text{CH}_2$	75-35-4	96.94328
	VC	Chloroethene (Vinyl Chloride, Chloroethylene)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	75-01-4	62.49822
Chloroethanes	1,1,2,2-TeCA	1,1,2,2-Tetrachloroethane	$\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$	79-34-5	167.84928
	1,1,2-TCA	1,1,2-Trichloroethane (Vinyl Trichloride)	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$	79-00-5	133.40422
	1,2-DCA	1,2-Dichloroethane (Ethane Dichloride)	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	107-06-2	98.95916
	1,1,1,2-TeCA	1,1,1,2-Tetrachloroethane	$\text{CHCl}-\text{CCl}_3$	630-20-6	167.84928
	1,1,1-TCA	1,1,1-Trichloroethane	CH_3-CCl_3	71-55-6	133.40422
	1,1-DCA	1,1-Dichloroethane	$\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$	75-34-3	98.95916
	CA	Chloroethane (Ethyl Chloride)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	75-00-3	64.5141
Chloromethanes	CT	Tetrachloromethane (Carbon Tetrachloride)	CCl_4	56-23-5	153.8227
	CF	Trichloromethane (Chloroform)	CHCl_3	67-66-3	119.3776
	DCM	Dichloromethane (Methylene Dichloride, Methylene Chloride)	CH_2Cl_2	75-09-2	84.93258
	CM	Chloromethane (Methyl Chloride)	CH_3Cl	74-87-3	50.48752

^a CAS = Chemical Abstracts Service (see <http://www.cas.org/EO/regsys.html>)

^b Based on International Union of Pure and Applied Chemistry values reported by Loss [2003].

Bilaga:
Multinivåprovtagare

Innehållsförteckning

1	MULTINIVÅPROVTAGNING.....	3
2	NÅGRA GENERELLA KRAV PÅ UTRUSTNING.....	4
3	MULTINIVÅPROVTAGARE.....	5
3.1	WATERLOO SYSTEM	5
3.2	USGS BAT ³	6
3.3	WESTBAY MP SYSTEM	6
3.4	BLADDERPUMPAR	7
3.5	CMT (CONTINUOUS MULTICHANNEL TUBING™).....	8
3.5.1	Pumpar till CMT	12
3.5.2	Lågflödesteknik och flödescell	16
3.6	MLS-BUNDLE (KNIPPE AV MULTINIVÅPROVTAGARE)	18
3.7	TNO-PROVTAGARE.....	19
3.8	FLUTE SYSTEM.....	20
3.8.1	Water FLUTe.....	21
3.8.2	Mini FLUTe.....	21
3.9	PASSIV PROVTAGNING, MULTINIVÅDESIGNAD.....	22
3.9.1	NAPL FLUTe.....	23
3.9.2	Ribbon Sampler	23
3.9.3	HydraSleeve.....	24
3.9.4	Passive Diffusion Bag sampler	25
3.9.5	BACTRAP®	26
3.9.6	Passiva provtagare - övrigt	27
4	JÄMFÖRELSE PASSIVA PROVTAGARE – DRÄNKBARA PUMPAR	27
5	NÅGRA GENERELLA FÖR- OCH NACKDELAR	29

BILAGA: MULTINIVÅPROVTAGARE

Bilaga till vägledning: Naturlig självrening av klorerade alifater

Referenser i denna bilaga ges listade i den separata bilagan ”Referenser”.

1 MULTINIVÅPROVTAGNING

Som anges i bilagan ”Egenskaper, provtagning, analys” är det viktigt att provta akvifärer förorenade med klorerade alifater på flera vertikala nivåer. Sådan provtagning kallas i denna bilaga ”Multinivåprovtagning” och utrustningen ”Multinivåprovtagare”. Båda förkortas MNP nedan.

I en del fall kan det vara tillräckligt att provta på ett mindre antal nivåer i varje enskild provpunkt. Det kan då antingen utföras i konventionella grundvattenrör placerade tätt intill varandra i ett kluster (så tätt att provtagningen kan anses ske i en och samma provpunkt) ned till olika provtagningsdjup, nedan kallat klusterrör, eller med flera provtagare i ett och samma rör, vid behov nivåavgränsade (t.ex. bladderpumpar med packers).

Ett mellanting är sk ”nested”-rör där tre (eller flera) separata rör förs ned till olika nivåer i ett och samma borrhål/gv-rör (vanligtvis med utanpåliggande nivåavgränsningar med bentonit).

På senare tid har s.k. passiva provtagare fått ökad användning. Med sådana provtas föroreningen passivt på olika nivåer genom sorption till en för föroreningen lämplig sorbent. Denna sorbent kan t.ex. vara fäst på olika ställen på en lina och som vid nedsänkning i grundvattenrör provtar föroreningen på önskade nivåintervall. De har fördelen att de är billiga, jämfört med ovanstående alternativ, varvid provtagning med fördel kan ske på fler nivåer för samma kostnad.

Men passiv provtagning i ett och samma gv-rör ger inte information om geo-/hydrologin som närliggande separata gv-rör med filter på olika nivåer kan ge via variation i deras gv-nivåer. Till viss del kan detta indirekt eventuellt kompenseras med bedömning av haltvariationen i de passiva provtagarna samt upprättat fältprotokoll om olika jordlagerföljder vid borring av det enskilda gv-röret.

2 NÅGRA GENERELLA KRAV PÅ UTRUSTNING

Det är känt att provtagning av olika typer av organiska föroreningar i grundvatten kräver olika material i rör och provtagningsutrustning. Denna bilaga innefattar inte förslag av material visavi typ av förorening, förutom om det anses speciellt befogat. Mycket utförlig information ges istället i US EPA (1995b) som rekommenderas att studeras inför platsspecifikt val av utrustning.

Som exempel på materialval kan nämnas att vid provtagning av klorerade alifater är det lämpligt att grundvattenrören är av material som minimerar diffusion (och/eller adsorption) av sådana ämnen genom röret. Ett sådant material är Nylon 6/Nylon 66.

Val av material är speciellt viktigt ju längre materialet (röret) kommer i kontakt med föroreningen samt om det föreligger haltdifferens i vattnet utanför röret visavi innanför röret (det sistnämnda med koppling till diffusion). Om t.ex. en pump består av material som inte är optimalt för föroreningstypen är det viktigt att materialet eller pumpen är s.k. ”dedicated”, d.v.s. att den hela tiden finns i ett och samma rör under hela undersökningstiden (kan vara åtskilliga år).

Exempelvis, om bladderpump med teflonbladder används för provtagning av klorerade alifater i grundvattnet samt flyttas från ett rör till ett annat rör under undersökningens gång (d.v.s. från en undersökningsomgång till en efterföljande undersökningsomgång), kan teflonet kontaminera det andra röret. Detta gäller speciellt om halten klorerade kolväten är högre i det första röret. Detta orsakas av att teflon till signifikant del kan adsorbera/desorbera klorerade alifater.

Oavsett typ av MNP föreligger ett antal gemensamma krav som MNP måste klara. Exempel på sådana krav är:

- att dem ska klara att provta det diskreta vertikala nivåintervall som det provtagna vattnet avser att motsvara (i vissa fall kan så små intervall som 10-25 cm önskas provtas)
- att den ska vara gjord av material som inte påverkar de parametrar som skall mätas i vattenprovet (t.ex. sorption av förorening på pump, avgasning av förorening/geokemiskt ämne genom tryckskillnader etc.) och som motstår den tuffa kemiska miljö som den utsätts för
- att den är enkel att installera, använda och avveckla i fält och vid behov att rengöra samt vara pålitlig under den tid den används.

3 MULTINIVÅPROVTAGARE

De MNP som beskrivs i denna bilaga är:

Äldre system

- Waterloo System
- USGS BAT3
- Westbay System
- Bladder pumpar

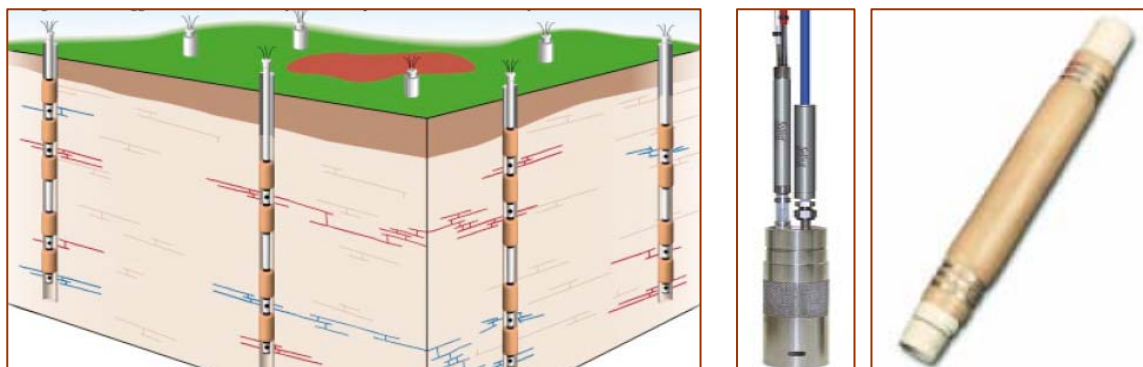
Nyare (delvis innovativa) system

- CMT (Continuous Multichannel Tubing) samt lämpliga specialpumpar (Waterra; Micro DVP; Barcad) och mätutrustning av typ mikroflödescell
- MLS-Bundle
- TNO-provtagare
- FLUTe System
- Ribbon Sampler
- HydraSleeve
- Passive Diffusion Bag sampler (PDB)
- BACTRAP[®]

I det följande ges först kortfattad information om de ovan nämnda fyra äldre MNP-systemen. De följs av beskrivning av de ovan nämnda åtta nya MNP-systemen. Nedan given information är inhämtad fram till 2007. Några av de referenser som ges kopplade till hemsidor på Internet kan eventuellt härvid inte längre vara tillgängliga. Som komplettering till informationen i denna bilaga kan ytterligare bilder samt information fås i NJDEP, (2005).

3.1 Waterloo System

Ett system för MNP presenterades redan 1984. Det är konventionellt med dränkbara pumpar i rostfritt stål, nedsänkta till olika önskade nivåer i ett och samma grundvattenrör. Avgränsning av nivåerna görs med mellanliggande uppblåsbara packers, figur 1.



Figur 1. Bild vänster: Waterloo system av pumpar och packers. Mitten: Pump. Höger: Packer (Solinst 2006f; Solist 2002).

Systemet är robust, kostsamt, något föråldrat men används relativt frekvent än idag. Systemet kräver rutinerad fältpersonal och mycket arbetstid (montering mm). Principiellt sett kan Waterloo-systemets pumpar bytas ut mot t.ex. bladder pumpar (se t.ex. QED, 2006).

3.2 USGS BAT³

Ett system som till del är likt Waterloo system (beskrivet ovan) är USGS BAT³ (siffran 3 betyder "T upphöjt till 3" eftersom benämningen är en förkortning av bl.a. tre ord som börjar på T; Bedrock-Aquifer Transportable Testing Tool) (USGS 2006a). Även detta system är äldre och kräver rutinerad fältpersonal samt mycket arbetstid för att monteras ihop, utplaceras, handas/provtas, avvecklas/monteras isär. Metoden är här medtagen för att med hjälp av bilder, figur 2, försöka visa just detta, d.v.s. hur tungarbetade dessa äldre MNP system kan vara, speciellt provtagning på många nivåer/många rör.



Figur 2. Montering och utsättning av USGS BAT³ (USGS, 2006b).

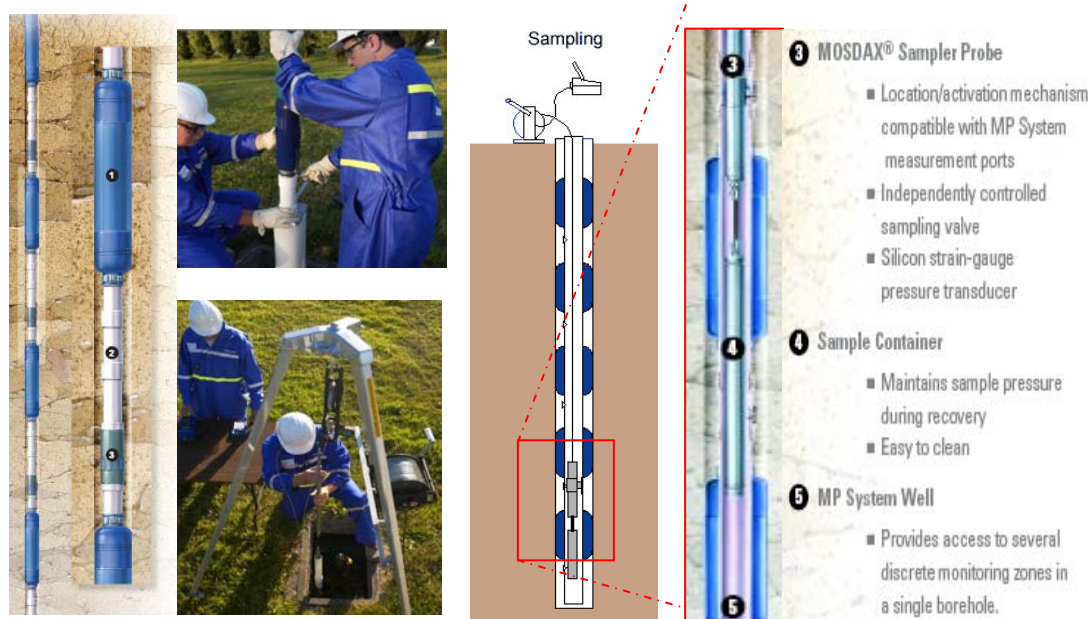
3.3 Westbay MP System

Westbay MP System är ett äldre system (har funnits på marknaden sedan 1978) med uppblåsbara packers (SLB, 2006b). Westbay system består idag främst av det nya s.k. MOSDAX systemet, där prov samlas i behållare nere i grundvattenröret varefter provbehållarna stängs av nere i röret och hissas upp till markytan, figur 3. Trycket vid provnivån bibehålls härav när provet når markytan. (SLB, 2006d).

Numera kan provutrustningen i Westbay-systemet bytas ut mot t.ex. Barcad-pumpar (beskrivs i separat avsnitt nedan) (NASA, 2005).

Kostnaden för systemet är mycket hög, speciellt då många nivåer ska provtas (se bl.a. figur 8 i följande avsnitt) samt då provtagningen ska utföras på djup mindre än 50 m. Enligt SLB Inc. kostar 10 provtagningsnivåer i ett 100 m djupt rör ca 120 000 SEK

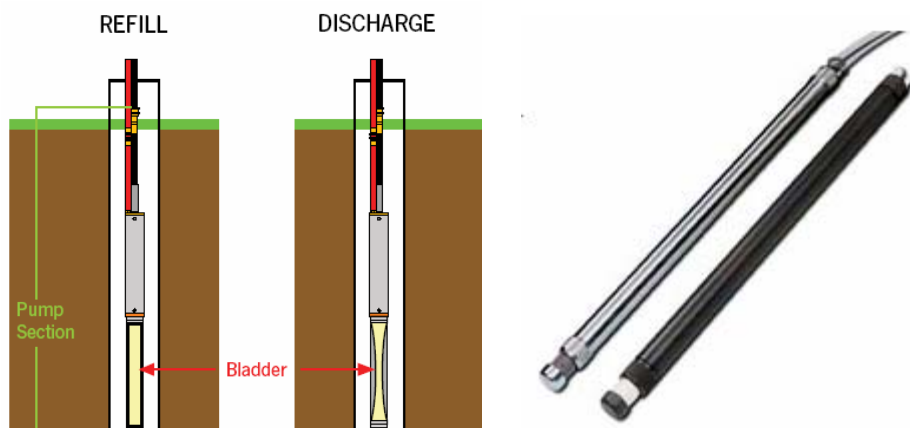
(SLB, 2006c). Erfarenheter av Westbay systemet i fält (totalt trettiofem diskreta nivåer i sex borrhål) ges i Taraszki m.fl. (2002).



Figur 3. Westbay MP System, multisystem med packers. Till höger: MOSDAX system (SLB, 2006a; SLB, 2006b; SLB, 2006d)

3.4 Bladderpumpar

De vanligaste bladderpumparna kallas MicroPurge® Pump och består av en stål- eller teflonbehållare med en inuti pneumatiskt styrd blåsa, vanligtvis av teflon. Blåsan kan tryckas ihop eller tillåtas expandera med ett utanpå blåsan applicerat lufttryck ansatt via slang från markytan. Då blåsan expanderar sugts grundvatten in i blåsan och då blåsan trycks ihop sluter en ventil till varvid vattenprovet trycks upp via slang till markytan, figur 4. Vattnet kommer upp till vattenytan i sekvenser och frekvensen bestäms av ett reglersystem på markytan.



Figur 4. Bladderpumpar. Vänster. Princip. Höger: Exempel på design (Solinst, USA).

Flödet kan fås bli mycket litet, härav kallas metoden ”low-flow” (info i separat avsnitt nedan. Metoden är godkänd av Amerikanska Naturvårdsverket. Systemet är s.k. ”dedicated” d.v.s. pumpen sitter på önskad nivå under och mellan provomgångarna. Längsta tid som sådan pump hittills testats att vara nere i gv-rör fullt funktionerande är ca 20 år (Ierents, 2006).

Bladderpumpar är vanligtvis designade för att ta in liten begränsad volym per provomgång, teoretiskt endast horisontellt på den nivå pumpen sitter. Härav har vissa ansett att Micro Purge pumpar egentligen inte ska behöva packers. Feild och Dowd (2001) undersökte detta och fann att för relevant provtagning på flera nivåer krävs mellanliggande avskärmande packers.

3.5 CMT (Continuous Multichannel Tubing™)

En ny intressant design av MNP presenterades vid millenniumskiftet (1999-2000), figur 5 (Einarson och Cherry, 2002). Detta system kallas CMT (Continuous Multichannel Tubing™) och består av ett ytterrör (vanligtvis yttre-Ø 43 mm) av HDPE-plast med invändig bikakestruktur med sju diskreta kanaler (sk ”7-rör”, varje kanal med inner-Ø 13 mm, förutom central kanal med inner-Ø av ca 10 cm).

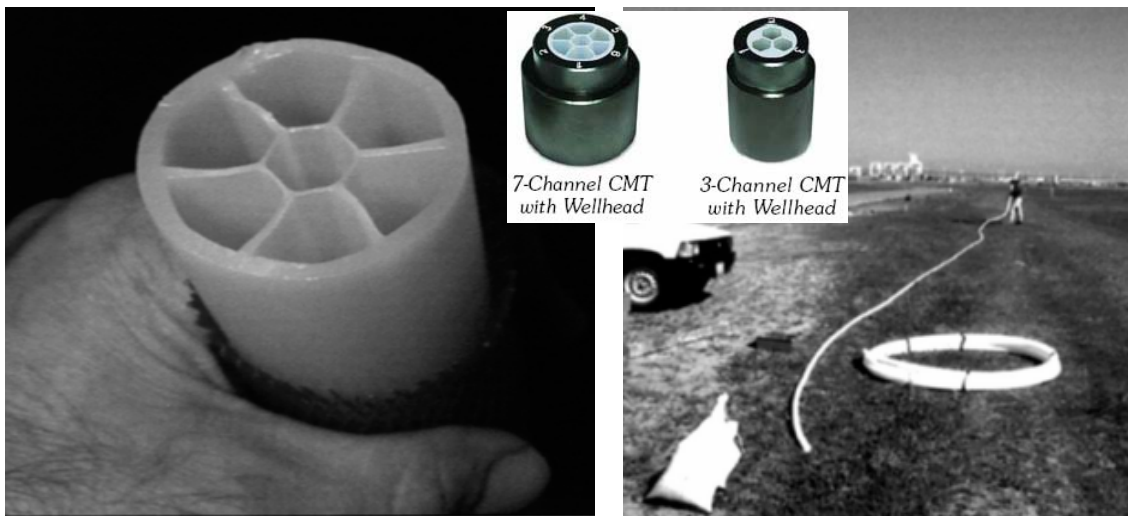
En variant bestående av tre diskreta kanaler finns nu också på marknaden. Metoden har snabbt blivit populär och redan 2001 hade över 1000 CMT-rör installerats i USA och Europa.

CMT-röret perforeras på de grundvattennivåer som önskas provas i den specifika provtagningspunkten, figur 6 (CMT är alltså av engångstyp). Därmed kan upp till sju nivåer provtas i varje enskilt grundvattenrör (förutsatt ”7-röret”, annars 3 nivåer i ”3-röret”).

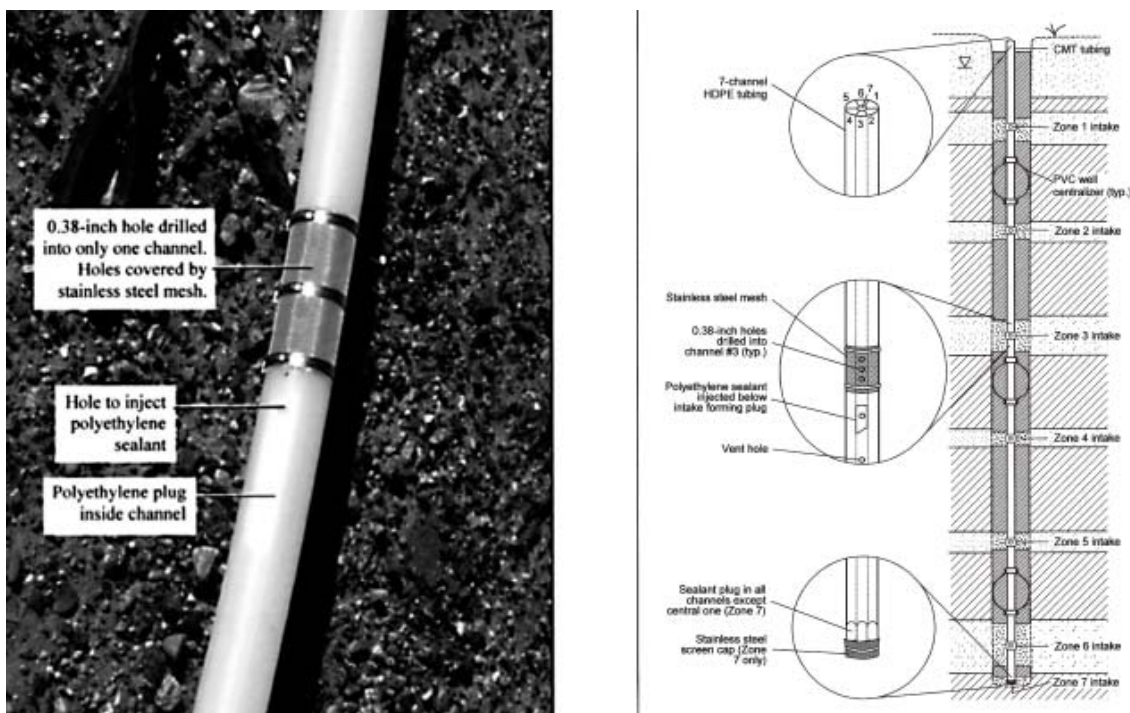
Provtagningsportarna (varav en visas med utanpåliggande grovfilter i figur 6, vänster) produceras, för var och en av kanalerna i röret, genom att borra 0,95 cm hål genom yttre plastväggen. Normalt, varje port är en diskret provtagningsnivå men vid behov kan flera kanaler perforeras så att de motsvarar samma nivå.

Den centrala kanalen i röret tillåts vara öppen i botten medan de andra tätas genom att injektera tätningsmaterial (specifikt för HDPE-plast, t ex het smält PE-plast som förs in med tryckspruta) i ett litet hål under varje provpunkt (figur 6 höger bild samt figur 7 vänster bild). Därtill alla kanaler, utom den mittersta, tätas med samma material i botten.

Små ventileringshål borrar direkt under den tätningsplugg som producerats under varje port för ventilering/tryckutjämning under installation. Ytterligare info om CMT med bilder etc. ges i Solinst (2006e) samt i Einarson och Cherry (2002).



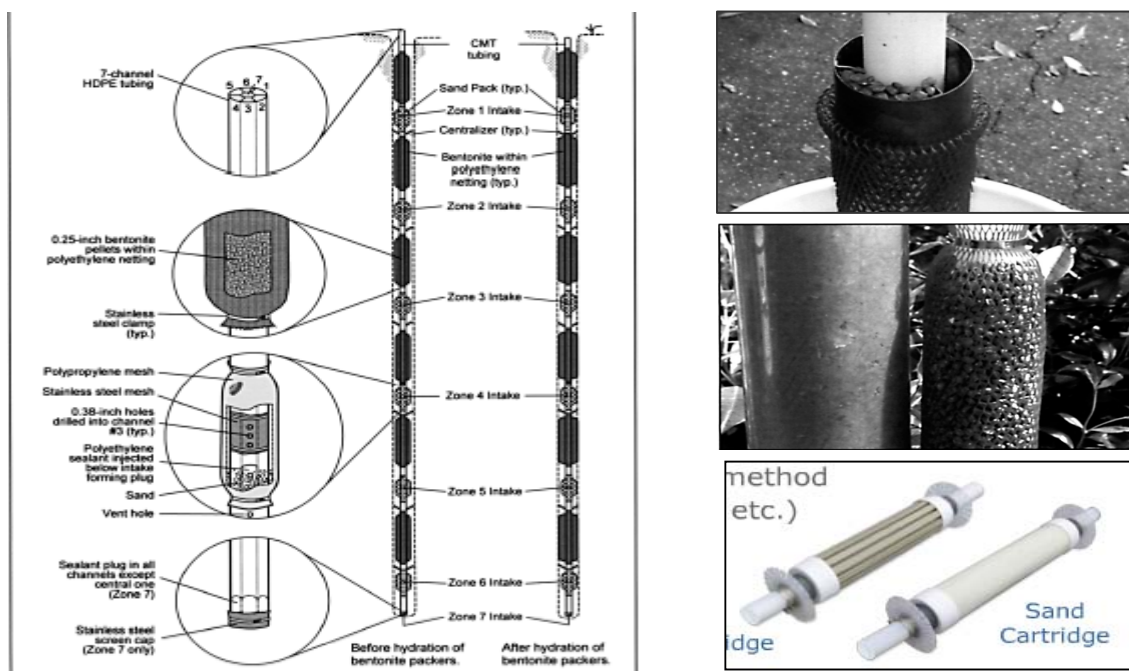
Figur 5. Bild till vänster visar multiröret/tuben invändigt ("7-rör"). Bild mitten, dels "7-rör", dels "3-rör". Bild till höger visar "7-rör" dels utdraget, dels ihoprullat (Einarson och Cherry, 2002, Solinst, 2006j).



Figur 6. Bild till vänster visar typisk intagsport med grovfilter av rostfritt stål över hålet, fastsatt med rostfria klämmor. Höger bild skiss med olika provtagningszoner och tre PVC-centreringsdelar (centrering för tuben i röret) (Einarson och Cherry, 2002).

Provtagningsnivåerna i CMT kan externt (utanpå röret) avgränsas med t ex någon – flera decimeter långa bentonitstavar, eller påsar med bentonit som placeras ihopbundna runt om röret på önskade nivåer, före röret sänks ned i vattnet, figur 7. Till bentonitsta-

varna finns specialförpackningar som minskar neddragning av t ex sand i röret till bentoniten som annars skulle kunna ge dålig tätning. Dock, full tätning nås efter ca en dag (tid för full expansion av bentoniten) och sand kan ändå under tiden komma ner mot bentoniten och reducera bentonitens tätningsgrad (van Dijk, 2005). Alternativt finns uppblåsbara gummipackers av antingen engångstyp eller återanvändbara.



Figur 7. Till vänster, nivådiskreta avgränsningar med bentonit, och till höger överst en form av rostfritt stål för bentonitpackers; höger mitten bentonit packer fäst på röret, före svällning samt efter den svällt med vatten; höger nederst alternativa bentonit- och sand packers (Einarson och Cherry, 2002; Solinst, 2006h).

Som nämnts inledningsvis är det viktigt att välja rätt material för den föroreningstyp som avses att mätas. CMT-röret kan härvid ge både positiv och negativ bias relativt reella halter i provtagningspunkten. HDPE ger för vissa föreningar (t ex aromater) högre sorption och än t ex teflon (men för klorerade alifater är nylon bättre än teflon, US EPA, 1995b) varför HDPE kan generera lägre halt i provet än i provpunkten. En tid efter att sorption fått verka kan delar av det sorberade lösgöra sig, desorbera, ut i provet vilket ger högre halt i provet än vad som reellt förelåg i provpunkten. Därtill har HDPE förmågan att släppa igenom vissa föreningar, främst flyktiga hydrofoba dito som föreligger med signifikant koncentrationsdifferens mellan yttervägg och innervägg, genom diffusion vilket kan negativt påverka provresultatet.

Det kan nämnas att HDPE generellt anses vara inert mot oorganiska anjoner, men man har visat att katjoner kan interagera med HDPE via katjonutbytesreaktioner men det synes dock inte vara i någon större skala (se ref. i Einarson och Cherry, 2002). Sorption, desorption och diffusion i en typ av plast kan, enl. samma ref., reduceras genom att placera rör (6,4 mm yttre diameter) av annan mer lämplig plast inne i CMT-kanalerna så att

provvattnet inte kommer i kontakt med HDPE. Enligt Lewis (2001) finns det speciellt framtagna teflonbaserade CMT (sannolikt invändigt belagda med teflonfilm).

Fördelar med CMT är bl.a.att:

- enbart ett grundvattenrör behövs i stället för flera för provtagning upp till 7 nivåer
- det kan möjliggöra provtagning ned till 60 m u my
- det är relativt enkelt att täta mellan röret och borrhålsväggen
- det är flexibelt; provnivåerna kan förbestämmas och röret kan kapas till önskad hel längd vilket eliminerar behov av vattentäta skarvar i gv-röret
- det transporteras från fabrik i ca 90 m längder i 1,2 m rullar
- det kan enkelt föras ned för hand i grundvattenröret, dvs snabb och enkel installation
- det har relativt låg totalkostnad (se figur 8).

Nackdelar är bl.a. att:

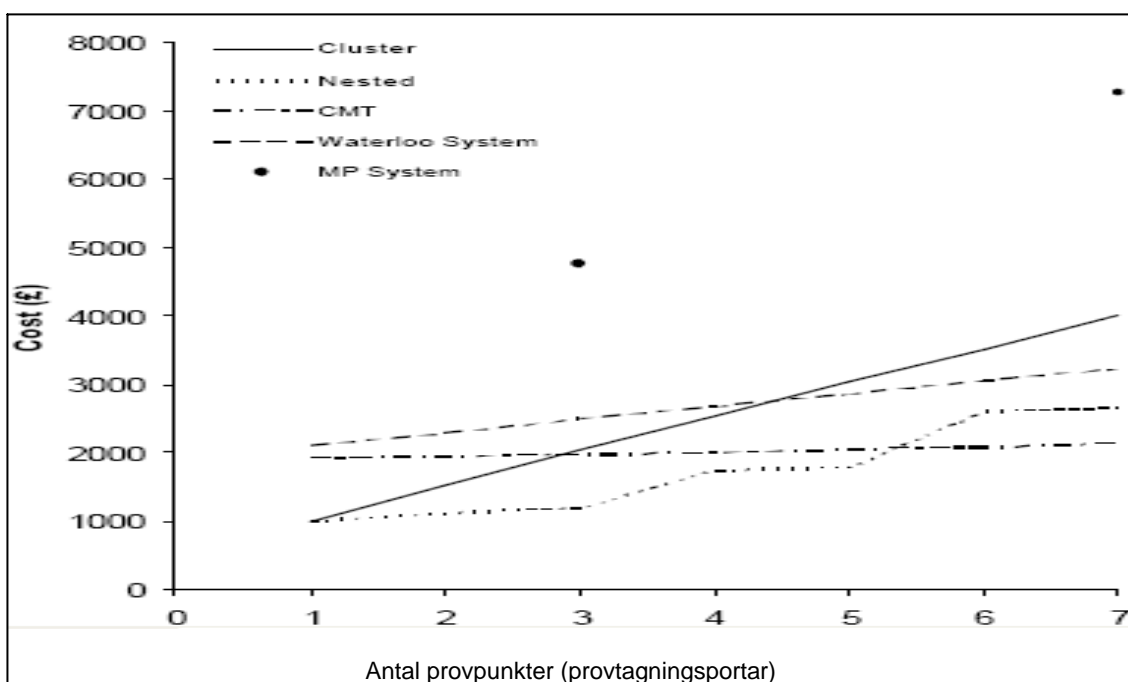
- materialet (HDPE) kan sorbera/desorbera vissa föroreningar samt att vissa kan diffundera genom materialet; behov av inre rör av annat material som kan vara dyrare kan då behövas
- det består av smala inre kolonner vilket begränsar typ av provtagnings-/pump-/utrustning/tid
- det tar cirka dubbla tiden att borra/montera/installera ett 7-kanals CMT gv-rör jämfört med vanligt gv-rör med t ex bailerprovtagning (dock CMT ger upp till sju provpunkter i ett rör).

CMT placeras med fördel i förinstallerat foderrör som efter installation dras upp varvid CMT-röret hålls centrerat mot jordväggen med speciella centeringsvingar.

Observera att bra borrhingsmetoder för utplacering av CMT i okonsoliderade jordar anses vara s.k. "Sonic Drilling" (sonic borrhning) och "Air Rotary with Casing Advance". Dessa minimerar omfördelning av förorening i borrhålet under borrhningen (Solinst, 2006i). Sonic borrhning har använts med framgång i Sverige (Rahm, 2008; Torin och Rahm, 2008). Andra metoder som enligt Solinst har använts är Hollow Stem Auger, DirectPush och "Mud Rotary".

CL:AIRE (2002a) gjorde 2002 en jämförelse av kostnader för CMT i 30 m djupa borrhål med kostnader för Waterloo System, Westbay MP System, samt för clusterrör (grundvattenrör placerade i var sitt borrhål där borrhålen ligger intill varandra med olika provtagningsdjup) och s.k. "nested" rör (flera separata rör med olika provtagningsnivåer i ett borrhål/gv-rör), visavi antal vertikala provtagningsportar. Det visade sig att "nested"-rör var billigast då antal provportar var max 5 men att CMT (som egentligen är en variant av "nested"-typen) var billigast då 6-7 provportar nyttjades. Westbay MP System var generellt dyrast. Resultaten redovisas diagrammässigt i figur 8.

Ytterligare information om CMT kan fås i Solinst (2006a), WaterraUK (2006a) och i Solinst (2006b). Därtill, erfarenheter av nyttjande av CMT-rör ges i Einarson och Cherry (2002), samt kort presentation av jämförande test i NAVFAC (2001) samt i CL:ARE (2002b).



Figur 8. Jämförelse totalkostnad för några olika MNP, relativt antal provportar (CL:AIRE, 2002a).

3.5.1 Pumpar till CMT

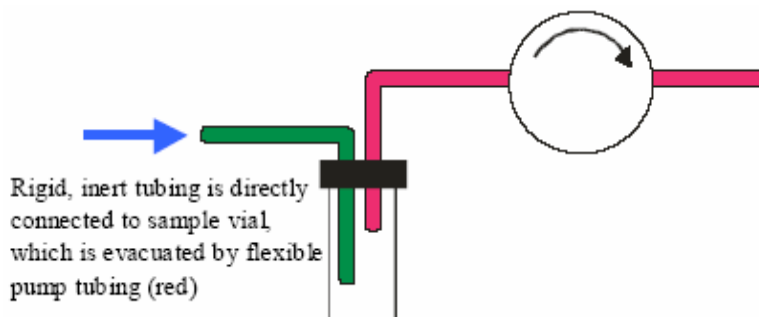
När väl CMT-rören är installerade skall vattnet provtas. Provtagningsmetodiken blir då beroende av CMT-designen samt provtagningsdjupet. Grundvattenprov kan, enligt Lewis (2001), tas i CMT med t ex peristaltiska pumpar (från markytan ned till det statistiska grundvattendjupet, d.v.s. maximala sugdjupet), smala bailers (som sänks ned i varje kanal) eller med "Inertial lift"-pumpar (beskrivs nedan).

Peristaltiska pumpar ingår i begreppet "sug-lyft pumpar", så också centrifugalpumpar. Centrifugalpumpar anses ge avsevärt större negativ påverkan på flyktiga föreningar och metaller, pH, redox och andra gaskänsliga eller flyktiga substanser eller mätparametrar jämfört med peristaltiska pumpar (DNR, 2006). Centrifugalpumpar tas inte vidare upp här.

Det finns de som anser att alla typer av peristaltiska pumpar bör undvikas för flyktiga substanser eller gas-/tyckkänsliga mätparametrar (NAVFAC, 2001, DNR, 2006). Det beror det på att pumparna ändrar/sänker lufttrycket i den luft som provet är i kontakt med. Föroreningarna och gas/tryckkänsliga parametrar kan då förångas/förändras innan de hinner analyseras (det senare kan anses även gälla system baserade på provtagning via evakuerade kärl).

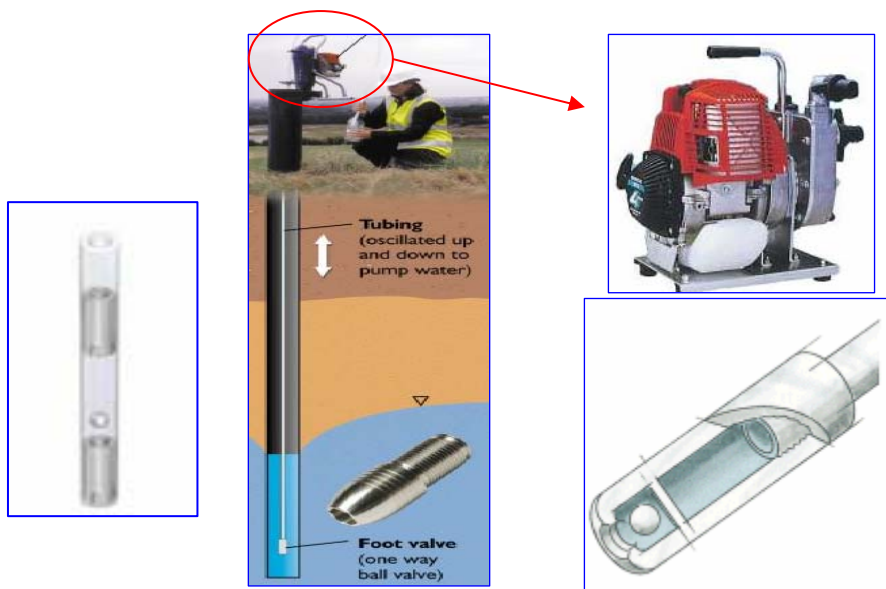
Alternativt till peristaltisk pump används ibland pumpar vars princip liknar "cykelpumpar" men nämnda problem kvarstår dock (enda orsak till detta alternativ är väl egentligen att man slipper elkälla). Vidare är peristaltiska pumpar, placerade på markytan, begränsade till provtagning på grunda nivåer på grund av att det statistiska, potentiometriska, vattentrycket (som motsvarar provtagning av vatten ned till teoretiskt maximalt ca 8-9

m u my, reellt ofta bara 6-7 m u my). Därtill kan peristaltiska pumpar eventuellt öka sorptionen av förorening i slangen kring den punkt där peristaltiska pumpmekaniken ansätts på slangen (mjuk, vanligtvis sorptionsbenägen, slang). Detta kan undvikas genom konstruktion enligt figur 9. Provtagning sker då före den pumpmekaniska delen.



Figur 9. Provtagning med peristaltisk pump (Corona, 2003). Provet kommer in i provbehållaren via en inert, normalt rigid, slang. Detta åstadkoms genom att provbehållaren sätts under vaccum från pumpen via annan slang, speciellt utvald för pumpen. Utförandet minimerar förlust i provet orsakat av sorption i den flexibla röda slangen.

Alternativ som vanligtvis är bättre än peristaltiska pumpar är t ex tröghetslyftpumpar ("Inertial lift pump"). De produceras bl a av Solinst och Waterra. Eftersom Solinst-pumparna är mycket likartade Waterra-pumparna, figur 10, brukar även Solinst-pumparna kallas Waterra-pumpar. De består i princip av ett litet teflonrör med backventil som förs upp och ned i kanalen, för hand eller med en ovan mark på gv-röret placerad motor, tills vattenpelaren i röret når markytan, figur 10.



Figur 10. Inertial pumpar. Till vänster från Solinst (2006a). Mitten och till höger från Waterra. Uppe till höger motor för automatisk provtagning med inertial pump (klarar mekanisk provtagning ned till minst ca 60 m) (WaterraUK, 2006b).

Eftersom kostnaden är låg för varje enskild pump (Waterra pump år 2006 ca 250 SEK + kostnad för rör från pump upp till markytan) nyttjas de som engångspumpar (vanligtvis billigare än arbetskostnaden för att tvätta dem).

Waterra-pumparna finns i olika diameter. Viktigt att tänka på är att pumpflödet vanligtvis minskar starkt med minskad diameter. Detta kan innebära att den minsta diameter som kan vara lämpligt platsspecifikt för Waterra-pumpen är större än diametern på hålet i CMT-röret. I sådant fall, och förutsatt att Waterra-pump skall användas, får annat system än CMT användas (ex.vis tre separata delrör i ett större rör, se figur 12, delbilden ned till vänster).

Vidare kan noteras att inertial pumpar kan bli arbetsamma att hantera om provtagningen utförs manuellt då vattenpelaren i röret är högre än ca 15-20 m. Det blir då bl.a. tungarbetat att få upp provet. Därtill har det visat sig att potentialen ökar med provdjupet för att röret, som vattenprovet skall transporteras i upp till markytan från pumpen, böjer sig. Detta anses dock av vissa vara ett mindre problem om provtagningen utförs motoriserad/mekaniskt, figur 10. Enligt Einarson och Cherry (2002) har vattenprov lyckats tas manuellt med Waterra-pumpar i CMT multikanal rör med en flödes hastighet av 120 ml/min med en 0,64 cm (yttre Ø) teflonbaserad handdriven Waterra-pump där det statiska grundvattendjupet var 31 m u my. Volymen inne i varje kanal var ca 131 ml/meter.

Andra menar att problemen kvarstår, därtill även om man nyttjar motoriserad provtagning. Enligt FreshPatents (2006) tenderar Waterra-pumpar att generera problem vid provtagningen då lyftröret lätt böjs, orsakar vibrationer, genererar låg återvinningsgrad avseende volym vattenprov (per antal ned- och uppförande steg av rörpumpen) samt potential att tappas/förloras ned i gv-röret.

Enligt mutlig information från ett danskt entreprenörföretag, Ejlskov A/S, är deras erfarenheter att provtagning med Waterra-pumpar i 3-håligt CMT-bör undvikas. Detta på grund av att diametern i varje delrör i sådant 3-håligt CMT-rör (diametern i dess delrör är något mindre än i delrören i CMT 7-rör) begränsar diametern på Waterra-pumpen såpass mycket att det tar för lång tid att få upp tillräcklig provvolym. Detta gäller inte minst om provtagningen är kopplad till en för-mätning av geokemiska parametrar i s.k. flödescell (kan kräva relativt mycket vatten innan parametrarna blir stabila, se nedan).

Provtagningen kan alternativt ske med peristaltisk pump, speciellt då 3-rör av CMT-typ skall användas. Dock, som nämnts ovan, dels kan sådan pump generera undertryck som negativt påverkar koncentrationen av flyktiga föreningar i vattenprovet, dels är provdjupet begränsat. Enligt muntlig information från ovan nämnde entreprenör (Ejlskov A/S) kan det i sådant läge (speciellt om djupa gv-prov skall tas) vara bättre att applicera Waterra-pumpar i sk "nested"-rör (flera separata delrör med tillräcklig diameter, nedförda i ett och samma grundvattenrör med diameter som vanligtvis är något större än gv-rör för CMT).

Det kan slutligen noteras att vid provtagning av klorerade alifater bör polyetenslang undvikas. Något bättre material är teflon men bäst synes nylon vara (US EPA, 1995b). En polyamidslang (nylon) är då bättre att koppla till Waterra-pump än HDPE-slang.

Ytterligare info om tröglyftpumpar ges i Waterra (2006a; 2006b), Solinst (2006g). Därtill, för- och nackdelar med Waterra-pumpar, relativt bladderpumpar, bailers etc., ges i Newall (1995), FRTR (2006).

En alternativ lösning på pumpproblemet, speciellt för djupare nivåer med koppling till CMT-systemet, kan eventuellt vara sk Micro DVP, nyligen framtagen av Solinst Ltd, figur 11. Denna är i princip en "halv" bladderpump i mikroformat (Solinst, 2006c; Solinst 2006d) och baserad på pneumatisk uppumpning av vattnet.



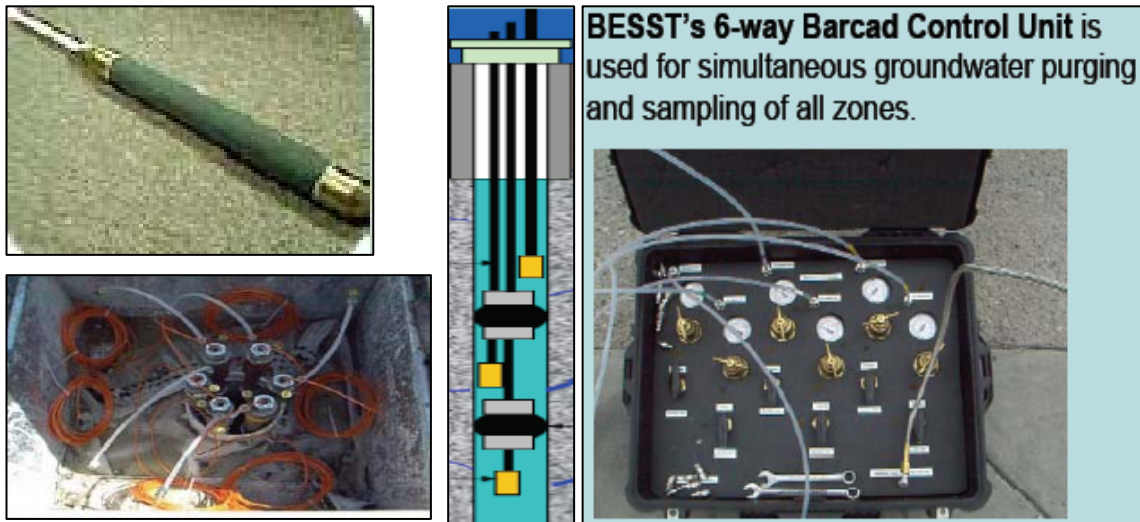
Figur 11. Ny Micro DVP pneumatisk pump (vänster), kontrollenhet ECU (mitten-vänster), multienhet (mitten-höger) samt mikro inertial pump (höger) (Solinst 2006c; Solinst 2006b).

Skillnaden mot vanlig bladderpump (förutom storleken) är att Micro DVP består av coaxialt rör, vanligtvis av Teflon, i vilken själva bladdern är borttagen. Det finns ett nedåtgående rör till pumpen och ett uppåtgående rör från pumpen. I nedåtgående rör finns en vattenpelare (från gv. nivå och ned till pumpen) på vilken ansätts ett tryck från markytan som trycker upp vattnet i det uppåtgående röret från pumpen upp till ytan. Detta innebär att denna typ av pump i princip endast är lämplig för provtagning på djupa nivåer, eftersom det är viktigt att vattenpelaren ned till pumpen inte kommer med i provet (bl.a. orsakat av att pelaren, i alla fall dess övre del, är i kontakt med luft samt att provtaget vatten skall vara representativt för prov nivå). Provnivåintervallet måste då vara såpass brett att tillräckligt med representativt vatten kommer upp till ytan för önskade analyser (och ev. för-tester med flödescell, se nedan).

Längden av pumpkroppen och filtret är totalt 15 cm och den är tillräckligt smal ($\text{Ø}10$ mm) för att passa i $\text{Ø}13$ mm rör (dvs i 6 av de 7 kanalerna i Solinst 403 CMT 7-kanalsrör). Den kan producera 20 – 150 ml vattenprov/minut då den kopplas till en kontrollenhet (likartad vad bladderpumpsystemet nyttjar) av t ex typen "Solinst Model 466 Electronic Control Unit", kallad ECU, figur 11. Normalt får varje nivå provtas var för sig. Det finns dock möjligheter att provta alla nivåerna i samma gv-rör med enbart en ECU genom att applicera en multienhet (figur 11 höger).

Det ska tilläggas att det finns en likartad typ av pump kallad Barcad (BESST, 2006a). Normalt används sex stycken av dessa samtidigt kopplade till endast en pumpenhet, Figur 12. Figuren visar bl.a. s.k. Nested-rör. Enheten klarar att provta ned till 1000 m

under markytan och kan fås i varierande dimensioner, diameter 3/4" - 1/2" (1,9 cm) och längd 0,5' - 6' (BESST, 2006b).



Figur 12. Barcad pump med tillhörande tryckregulator (klarar sex pumpar samtidigt) (BESST, 2006a).

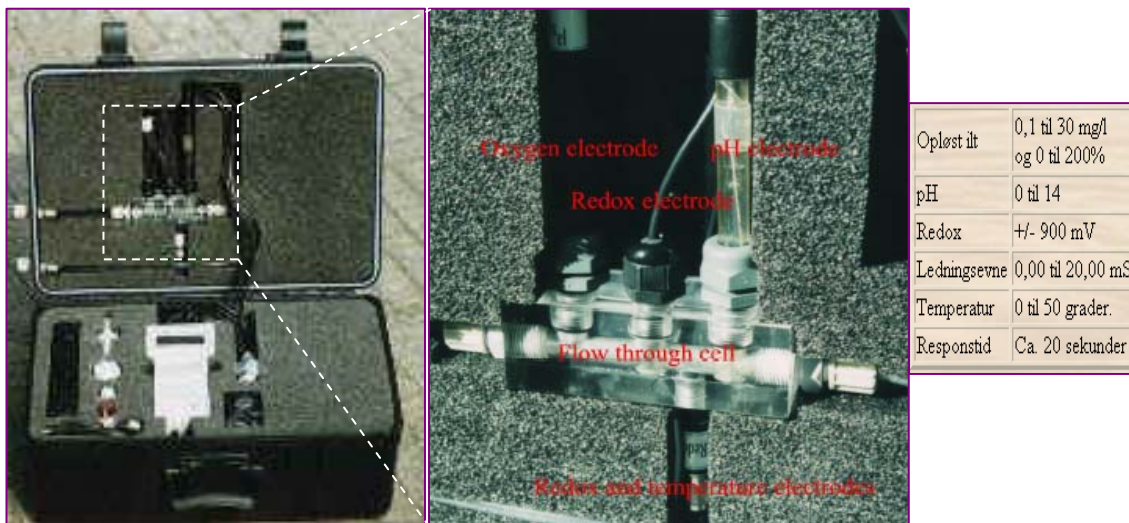
Ovanstående nämnda pumpar är långt ifrån de enda som finns på marknaden med de är här utvalda att vara mest lämpade för MNP. Det kan dock finnas vissa udda situationer då annat pumpval kan vara befogat. Information om några sådana pumpar samt, inte minst viktigt, olika material i pumpar och slangar kontra sorption av olika typer av föroreningar, ges i PNNL (2001), Corona (2003), USGS (2002b), Newall (1995).

3.5.2 Lågflödesteknik och flödescell

Nyttjandet av CMT genererar relativt låga flöden. Sådan provtagningsteknik kallas internationellt för lågflödesprovtagning (low-flow sampling). Lågflödesteknik är dock i sig inte någon MNP-teknik.

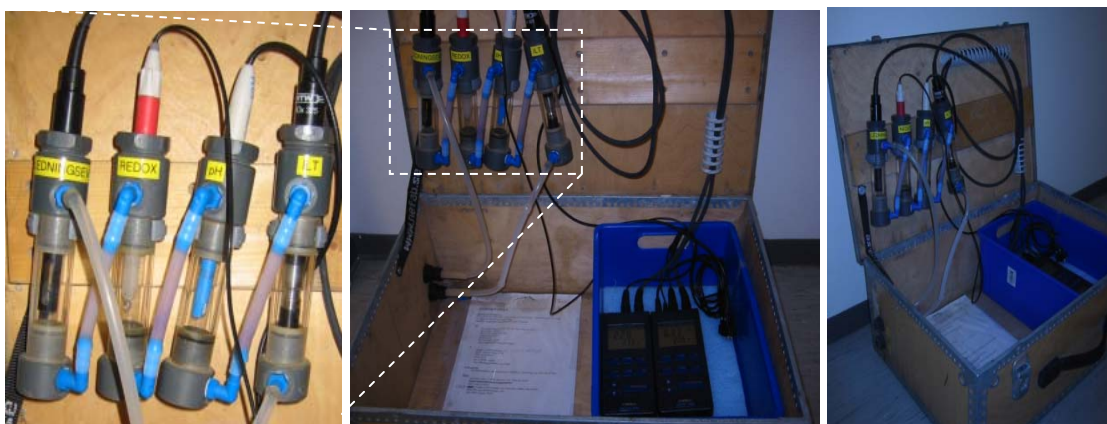
Provtagning med lågflödesteknik ska utföras efter att basparametrar som pH, temp., kond., etc. har blivit stabila i vattenflödet upp från gv-röret (med stabila parametervärden menas i de flesta fall upp till ca +/- 10 % variation, se HWB, 2001). Härvid krävs någon typ av flödescell som semi-/kontinuerligt mäter dessa parametrar i vattenflödet. Därtill bör uppkomna temporära avsänkningar under pumpningen vara små (max +/- ca 30 cm har angetts vara bra; Barcelona m. fl., 2005). Det låga flödet, max 0,1-1 liter/minut beroende på geologin i akvifären samt brunnens/rörets utformning, ska kontrolleras regelbundet (gärna loggas). Information om low-flow provtagning samt för- och nackdelar ges i Sevee m. fl. (2000), HWB (2001), US EPA (1996) samt i Barcelona m. fl. (2005).

Exempel på innovativa flödesceller ges i följande två figurer I figur 13 visas en flödes-cell som inte kräver stora initiala volymer vatten (ABC Miljö 2006a). Den är liten och behändig och cellen, samt mätutrustningen, är inbyggd i en väska, figur 13.



Figur 13. Komplet flödescellsystem i mikroformat, vänster, uppförstoring av mätcel-lerna, mitten, samt parametrar som loggas, höger (ABC Miljö 2006a).

Dock, litenheten i ABC Miljö:s flödecell kan eventuellt göra den sårbar för partiklar i vattnet som kan sätta igen kopplingar etc. Ett alternativ ges i figur 14. Det är en s.k. ”in house”-flödescell hos det danska företaget Ejlskov A/S. Den kräver större initial vatten-voly m än ABC:s flödescell och används enligt uppgift bl.a. vid provtagning med Water-ra-pumpar.



Figur 14. En av Ejlskov A/S innovativt framtagen flödescell som mäter ledningsförmå-ga, redox, pH och syre.

Noteras bör att de ovan nämnda mikro-pneumatiska pumparna Micro DVP och Barcad orsakar att vattnet i vattenpelaren kan komma i kontakt med luft. Detta kan omöjliggöra att provtagning av geokemiska parametrar för t.ex. undersökning av naturlig självrening. Ju mer vatten som ska provtas och/eller pumpas genom en flödescell, samt ju mindre vattenpelare, desto större risk att det vattenprov som skall undersökas varit i kontakt med luften i den nedåtgående luftpelaren. Om sådan påverkan skett är vattenprovet obrukbart (för bl.a. undersökning av redox och syrehalt).

3.6 MLS-Bundle (knippe av multnivåprovtagare)

CMT-provtagaren ovan är begränsad till max 7 provtagningsnivåer. Detta ansågs vara alltför få nivåer inom FoU-projektet CORONA, finansierat av EU inom 5:te ramprogrammet. Projektet innefattade undersökning av naturlig självrening av olika föroreningar på sex olika platser inom EU. Det ansågs väsentligt att inom projektet kartera den vertikala föroreningssituationen så detaljerat som möjligt på de två valda områdena. Man menade att detta var viktigt för att klarlägga de mikrobiella naturliga självreningprocesserna inom en del av föroreningssplymen där stor mikrobiell variation antogs föreligga inom starkt begränsad volym och vertikal spridning (Corona, 2005b).

Man tog inom projektet härav fram två nya innovativa MNP. Dessa nyttjades på var sitt område. Den första provtagaren, MLS-Bundle ("Multi Level System – Bundle") redovisas i detta avsnitt. Den andra presenteras i nästa avsnitt (TNO-provtagare). Bilder på MLS-Bundle ges i figur 15. Systemen ansågs vara två av ytterst få (eventuellt de enda) som kunde definieras som högupplösande MNP ("High-Resolution MLS). Med högupplösande MNP menades provtagning på sådant sätt att differens av halter av förorening och geokemiska parametrar inom några få decimeters vertikal fördelning i grundvattnet kunde bestämmas (Corona 2005; Corona, 2003).



Figur 15. MLS-Bundle använt i ett europeiskt FoU-projekt. Till vänster syns 7 av de 30 nivåprovtagarna placerade utanpå ett plaströr, till höger tre bilder från produktion och transport av MLS-Bundle (Lerner, 2005).

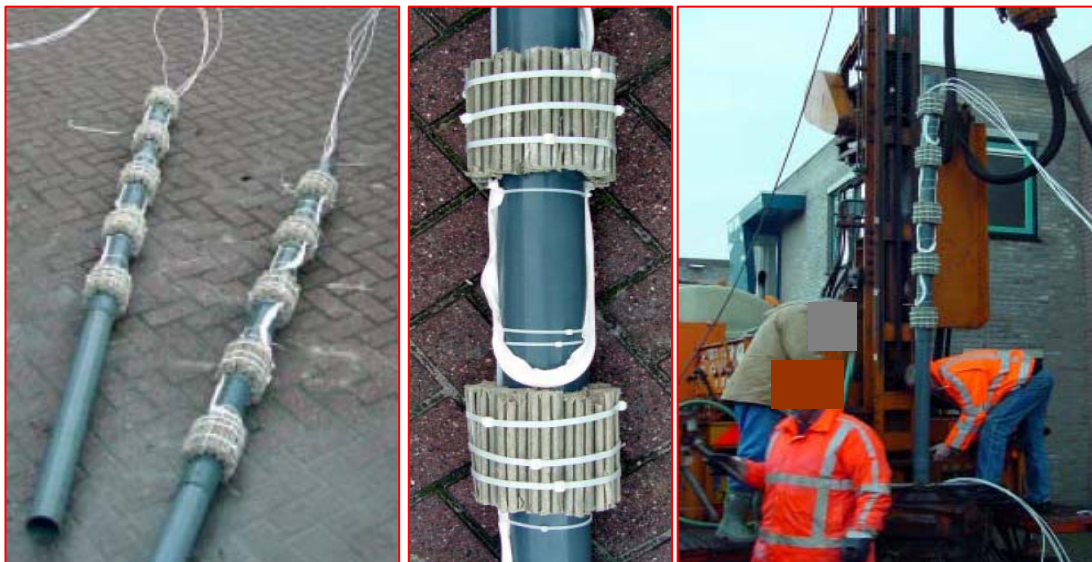
I ett delprojekt provtogs 30 vertikala nivåer i varje enskilt rör. Provtagningen utfördes i varje grundvattenrör med 30 provtagare med ca 12,5-25 cm avstånd mellan varje. Det vertikala provtagningsintervallet motsvarade ca 10 cm. Dessa MNP var, enligt Lerner (2005), av typ ”Positive displacement pumps” samt att de nyttjade kvävgas. Information från Corona (2003) anger att pumpsystemet var i form av s.k. Y-pumpar, framtagna av TUB/IMV. Nämnade referens anger att Y-pump var gasdriven, hade två backventiler samt att gasen kom i kontakt med vattenprovet och att provtagning kunde ske från djupa nivåer.

Ytterligare information om provtagnings sättet har inte gått att finna (förutom resultat och några ytterligare foton i Prommer, 2005 och i Lerner, 2005) men den begränsade information som föreligger tyder eventuellt på att de var av likartat slag som Barcad/Micro DVP (ovan).

I nämnda projekt placerades alltså varje enskild provtagningsanordning utanpå ett plast-rör, figur 15, (som sedan sänktes ned i grundvattenröret) med ett vertikalt avstånd mellan varandra av upp till 25 cm. Någon avgränsning mellan provnivåerna med packers eller liknande utfördes inte. Detta berodde dels på praktiska skäl, dels på att man tidigare matematiskt beräknat lämplig platsspecifik maximal provvolym för att få acceptabel diskret nivåprovtagning inte krävde fysikalisk avgränsning i vertikalled (Corona, 2003).

3.7 TNO-provtagare

I föregående avsnitt angavs att CORONA-projektet testade två olika MNP, varav den första beskrevs i samma avsnitt. I detta avsnitt beskrivs den andra typen, TNO-provtagare, som togs fram och användes i samma projekt. Provtagaren visas i figur 16.



Figur 16. TNO-provtagare. Till vänster: Två av de fyra delrör som monteras ihop och placeras i ett grundvattenrör. Mitten: Detaljbild av den del som vattenprovet tas in mellan två buntar av bentonitstavar. Provtagningen sker alltså på utsidan delröret. Till höger: Montering och nedsänkning av provtagaren i grundvattenrör (TNO, 2003).

Provhämtningen med provtagaren är något oklar men synes bestå av fyra delrör som placerades under varandra i samma grundvattenrör. Varje delrör bestod av fyra provhämtare (oklart typ och funktionssätt; figur 16 indikerar eventuellt s.k. ”Multiport sock sampling”, d.v.s. en typ av passiv provtagare; se passiva MNP-provtagare nedan) med mellanliggande bentonit packers. Varje bentonit packer bestod av ett antal bentonitstavar fastklämda runt om röret och placerade på önskad nivå mellan två provhämtare. Information om bentonitstavar samt för- och nackdelar av sådana i multinivårer ges i van Dijk (2005).

Varje grundvattenrör provtogs på sitt grundvatten i fyra intervallnivåer, belägna mellan 34 m u my ned till 58 m u my. Inom varje intervallområde avdelades 1 m för multinivåprovtagning. I varje sådan avdelning placerades, enligt nämnda referens, fyra provtagare med 25 cm avstånd mellan varje (på bilden figur 16, ser det dock ut som att intervallet mellan packers är något längre).

Totalt sexton provtagare/provtagningsnivåer skapades i vart och ett av de tre grundvattenrören. De tre grundvattenrören placerades transekt mot känd föroreningsplym (TNO, 2003). De provtagna intervallen var i de två projekten (MLS-Bundle v.s. TNO) alltså ungefär lika långa (ca 25 cm) men i detta delprojekt färre. Därtill ansågs det i detta fall behövas nivåavgränsningar (här med packers). Någon information om hur väl dessa två innovativa system motsvarade vad man efterstävade anges inte i referenserna mer än att man kunde detektera de antagna starkt nivåavgränsade skillnaderna av vissa biogeokemiska parametrar (antagna utifrån stora skillnader i olika jordlager, grundvattenströmmar etc.).

3.8 FLUTE System

FLUTE System (Flexible Liner Underground Technologies) består av två typer av MNP, dels ”Water FLUTE”, dels ”Mini FLUTE”. Dessa båda system beskrivs nedan under separata rubriker. Generellt sett är FLUTE System avsedda främst för multinivåprovtagning av grundvatten i sprickigt berg eller mark med starkt heterogen struktur.

FLUTE nyttjar inte packers. Packer-baserade MNP i borrhål i sprickigt berg eller heterogen jord anses av uppfinnarna (Flute, 2006a; Flute, 2006b) ibland kunna ge ofullständig avgränsning av de diskreta provtagningsnivåerna. Ojämnheter i borrhålsväggen kan göra att packer inte sluter helt tätt till mot väggen. FLUTE baseras härav istället på att en liner sluter tätt mot hela den ojämna väggen vilket, enligt producenten, ger bättre tätning (dock anges att detta tätningssystem ändå har viss potential att läcka om borrhålsväggen är kraftigt ojämn). Provtagningen sker i avsedda mindre hål i linerväggen som är i kontakt men ett invändigt rörsystem som är tätt mot sin omgivning (förutom mot själva provpunkten).

I ovan nämnda referenser anges vidare att FLUTE har en fördel i att det levereras monteringsklart på stora rullar, jämfört med andra system som måste monteras ihop på plats. Det sistnämnda kan härvid generera läckor i skarvar etc., medan FLUTE-systemen är läcktestade redan på fabriken. Om läcka ändå uppstår kan linern fyllas med bentonit slurry. En annan fördel med systemet är att det relativt enkelt kan tas upp från ett borrhål, i motsats till provtagningssystem med packers som inte sällan fastnar, speciellt från

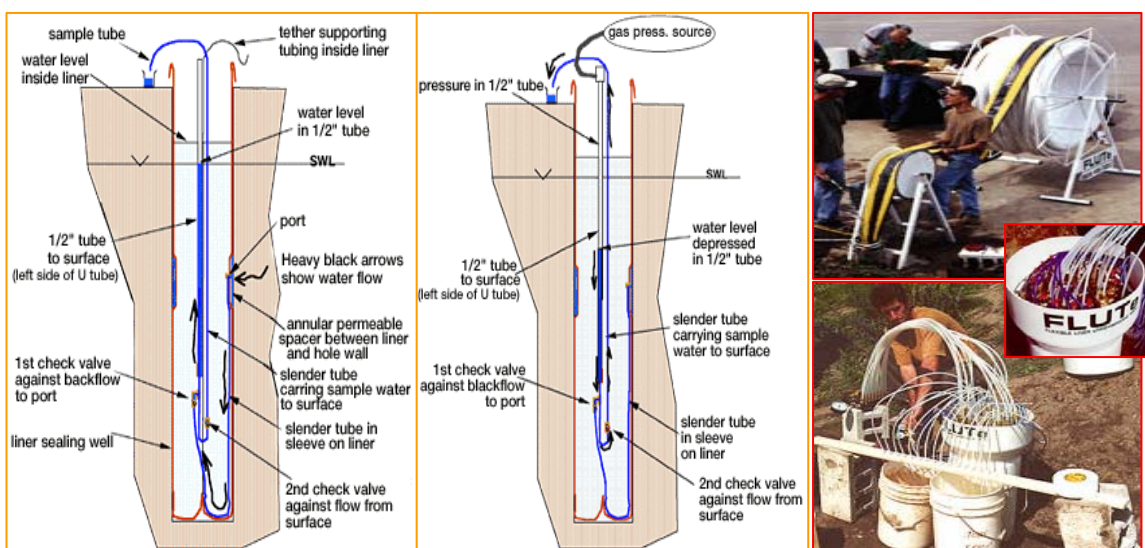
djupa nivåer. Ytterligare fördel, jämfört med system med packers, anses vara att FLUTE enkelt kan placeras i horisontella rör, upp till minst 130 m långa, Ø75 mm. Gemensamt för FLUTE-provtagare är att de kräver vana, erfarna, installatörer.

Det kan tilläggas att det finns ett FLUTE-system som kan användas för semi-diskret provtagning, likt "Ribbon Sampler" nedan (Keller, 2006). Denna kallas NAPL FLUTE och båda beskrivs i separata avsnitt nedan under "Passiva provtagare".

3.8.1 Water FLUTE

Ett av FLUTE systemen är Water FLUTE. Det kan designas för upp till 20 provtagningsnivåer i ett och samma rör. Systemet är främst avsett för stora djup i stabila grundvattenrör (t.ex. i sprickigt berg, eller multiscreenat fodrat gv-rör). Håldiameter varierar från 7,6 cm – 30,5 cm, i vissa installationer ännu större.

Vid provtagning ansätts ett övertryck i ett invändigt rör som pressar vattenprovet upp till markytan via ett annat invändigt rör. Ju fler nivåer som skall provtas desto fler inre rör. Rören är placerade innanför en plastliner, trycksatt med vatten (något högre vattenpelare innanför än utanför liner) så att det blir tätt mot rörhållsväggen. Detta yttre rör har små genomsläppliga profiler på önskade provtagningsnivåer till vilka var sitt inre rör är kopplat. Figur 17 visar, till del, MNP för 15 nivåer i Ø15 cm rör ned till ca 100 m u my.

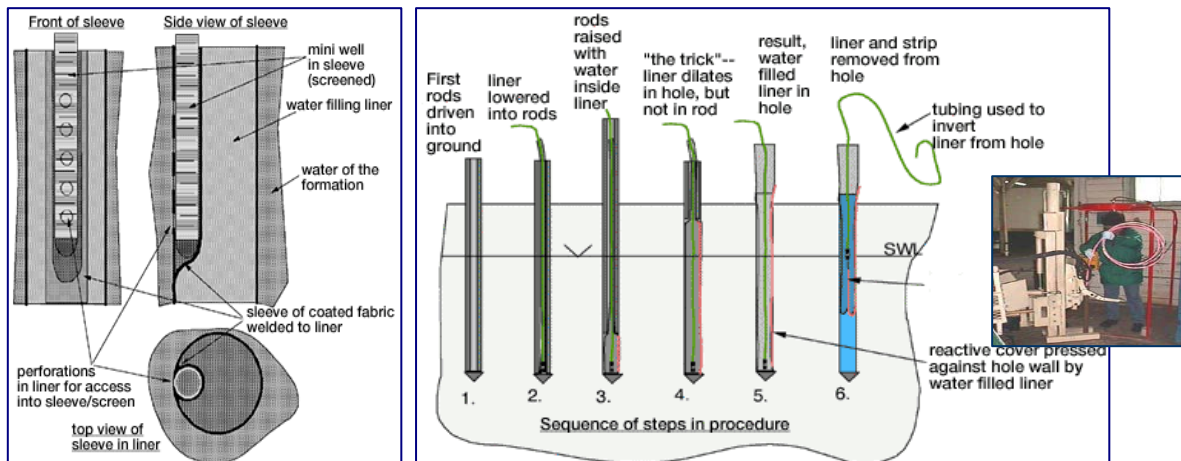


Figur 17. Water FLUTE system, bild till vänster och mitten: principskiss enkelnivåprovtagning, bilder till höger: foto från multinivåprovtagning (Flute,2006a; Flute, 2006b).

3.8.2 Mini FLUTE

MiniFLUTE, figur 18, är det andra av de två FLUTE-systemen. Det provtar ett mindre antal nivåer (vanligtvis max tre nivåer) i ett och samma grundvattenrör. Det är avsett för installation i ett Cone penetrometer hål eller ett Geoprobe hål, figur 18. Installation och design är i övrigt likartad Water FLUTE (ovan).

MiniFLUTE består av ett delvis perforerat membran som med vattentryck pressas ut mot väggen i det grundvattenhål som bildats med t.ex. CPT. (detta vatten är dock avgränsat från grundvattnet). Provnivåer bestäms bl.a. genom nedförande av plastkula som sluter till och avgränsar. Vattenprov kan sedan sugas upp från önskad nivå (Flute, 2006c).



Figur 18. Mini FLUTE (Flute,2006c; Flute,2006d).

3.9 Passiv provtagning, multinivådesignad

Det finns ett stort antal olika passiva provtagningssystem men få är avsedda för MNP (multinivåprovtagning). Nedan ges information om några nya innovativa system avsedda för passiv MNP-provtagning (varav en semipassiv).

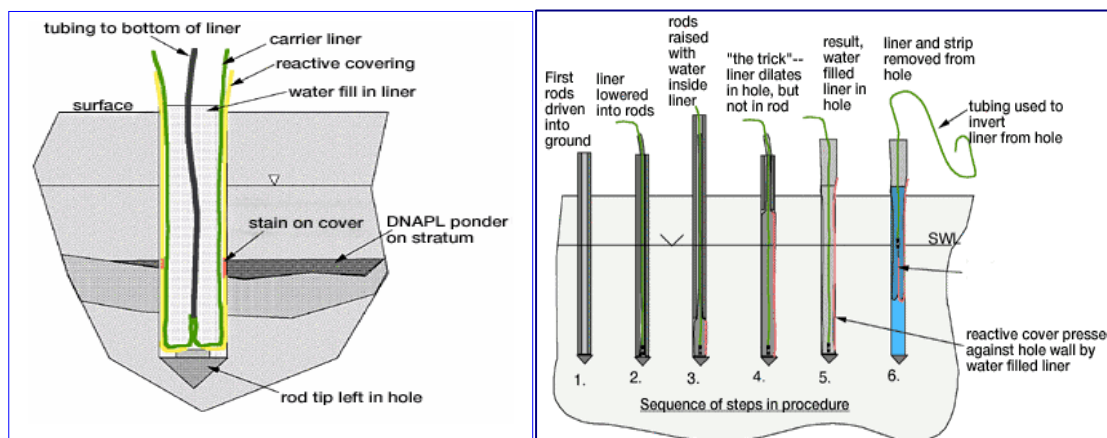
Med passiv provtagning menas bl.a. att provet kan tas utan att vattnet pumpas eller forceras på något sätt till provtagningsanordningen. Provtagningen baseras då på diffusion. En semivariant är att låta vattnet lokalt komma in i en behållare genom att behållaren flyttas en kort sträcka (kallas Hydrasleeve, se nedan).

Passiv provtagning är speciellt lämplig, bl.a. då det föreligger låg tillrinning i en grundvattenpunkt. Sådan provtagning kan ta relativt lång tid (dagar/månader). Förutsatt att den mängd som tagits upp av provtagaren kan omräknas till aktuell halt i provtagarens närhet kan resultatet vara kvantitativt. Vissa passiva provtagare ger bara kvalitativ eller semikvantitativ respons, delvis baserat på att interima halter i grundvattnet kan variera betydligt över den tid som provtagningen pågår. Andra typer av passiva provtagare är designade för att snabbt finna var hotspot utbreder sig både vertikalt och horisontellt. I de fall sådan provtagning avser fri produkt kan den kvalitativa responsen indirekt ge kvantitativt värde (se "Ribbon Sampler" nedan).

Passiva provtagare för MNP har vanligtvis inga fysiska avgränsare, d.v.s. inga packers eller liknande. Då provtagningen baseras på diffusion samt utförs i ett relativt stagnant grundvatten under inte alltför lång tid kan resultatet ändå motsvara ett avgränsat provtagningsintervall. Även provtagare som endast flyttas en kort sträcka under provtagningen bedöms kunna ge resultat som motsvarar ett avgränsat provtagningsintervall.

3.9.1 NAPL FLUTE

En variant av MiniFLUTE (ovan) baseras på passiv kvalitativ provtagning där membranet har delar som blir färgade då de kommer i kontakt med förorening. Denna variant av FLUTE kallas NAPL FLUTE color reactive liner (Flute, 2006d). Den har samma installationsprincip som MiniFLUTE (se ovan) men med liknar i övrigt den s.k. Ribbon Samplers som beskrivs i separat avsnitt nedan.



Figur 19. Till vänster: NAPL FLUTE color reactive liner (Flute, 2006d).

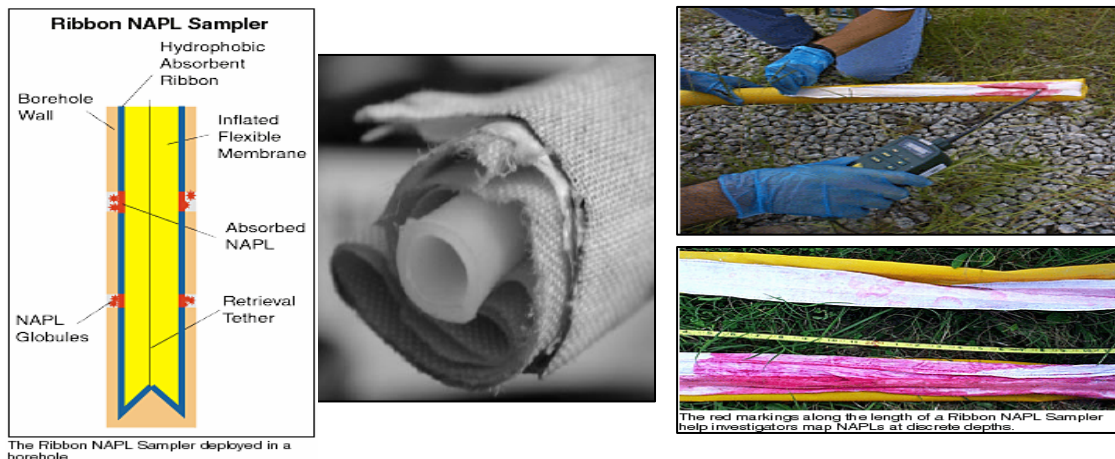
Till höger: Installationsprincip (samma som för MiniFLUTE ovan).

3.9.2 Ribbon Sampler

Förorening kan föreligga på små diskreta nivåer i akvifären vilket normalt är svårbestämt. "Ribbon Sampler" (förkortas RS), figur 20, är ett exempel på en relativt ny passiv metod som kan användas för bestämning av skikt/små lager av förorening. RS baseras, liksom NAPL FLUTE ovan, på passiv provtagning på remsa.

RS består av en specialtillverkad tygremsa som är impregnerad med hydrofobt ämne. Detta ämne omvandlas till en färg vid kontakt med föroreningen. RS placeras runt ett plaströr som i sin tur förs ned i t.ex. öppna CPT-borrhål. Tygremsan exponeras direkt mot omgivning genom ansättandet av inre tryck efter att RS förts ned i borrhålet (US DOE, 2000). Den kvalitativa mätningen sker via okulär detektering av genererad färg. Tygremsan kan även analyseras för bestämning av förorening.

RS är i sin ursprungsdesign inte strikt någon MNP-teknik (ingen bra avgränsning mellan provpunkterna i vertikalled, olika halter kan ge samma eller nästan samma färgintensitet) men resultatet från RS kan ändå innebära att föroreningen detekteras kvalitativt på olika nivåer. RS kan dock designas att ge utslag för enbart extremt höga föroreningshalter (i princip fri fas) eller alternativt mot avsevärt större haltintervall (ned till relativt låga halter). Om detekteringen endast motsvarar fri produkt kan det användas för bedöma mängden fri produkt (förutsätter att halt är 100 % samt vanligtvis tillräckligt många provpunkter i hotspot).



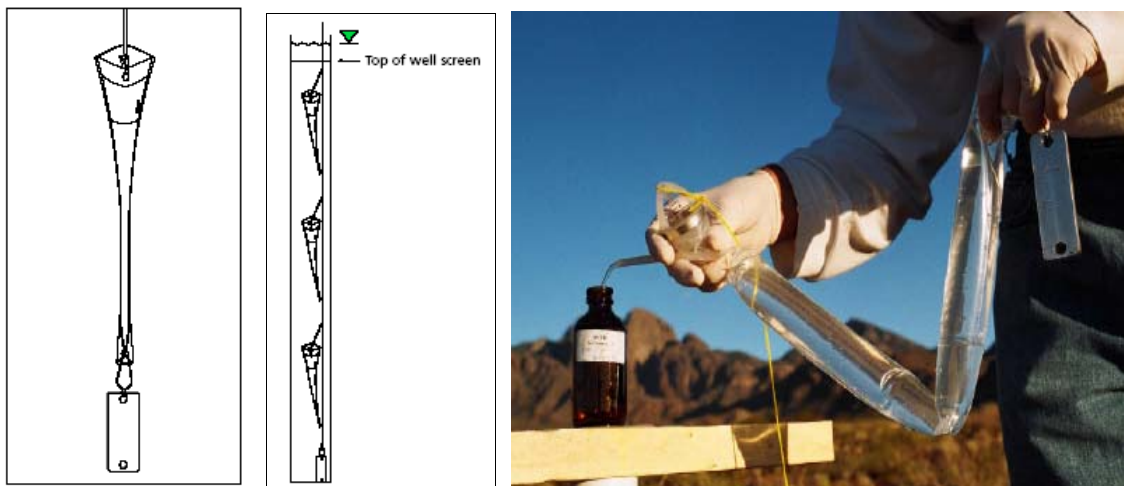
Figur 20. Ribbon Sampler (US DOE, 2000; IO, 2000).

Under 2000 presenterade US Department of Energy en rapport som utvärderade RS (US DOE, 2000). Rapporten visade att metoden var mycket lämpad att användas i ett tidigt stadium av markundersökning (inkluderande grundvattenkaraktisering). Man menade att metoden ger information som kan optimera en efterföljande kvantitativ undersökning av föroreningsutbredningen. Metoden ger snabbt och enkelt ett bra underlag för framtagande av konceptuell modell av föroreningstyp och utbredning. Detta underlättar optimering av efterföljande provtagnings- och eventuella efterbehandlingsåtgärder.

3.9.3 HydraSleeve

En typ av semi-passiv provtagare för multinivåprovtagning är Hydrasleeve, figur 21 (Hydrasleeve, 2003; 2006). Utrustningen, som är billig, är i form engångshämtare. Utrustningen består av flera "påsar", vanligtvis av plast, samt ett "sänke". Påsarna och sänket sitter på en lina. Linan sänks ned i gv-röret och påsarna är då initialt tomma.

Nedsänkning och provtagning sker utan föregående röromsättning. Efter att rörets innehåll stabiliserat sig (kan behövas veckor – månader) drar man i linan uppåt varvid påsarna är konstruerade så att de öppnar sig och fylls med vattenprov lokalt ovanför påsen. Hydrasleeve anses speciellt lämpad då grundvattenröret har låg-mycket låg tillrinning.



Figur 21. Vänster: Provtagare färdig för nedsänkning i gv-rör. Mitten: Multinivåsystem med lin, provtagarna ej aktiverade (dvs man har på denna ritade bild ännu inte dragit i linan och fyllt behållarna). Höger: Provöverföring till flaska från fylld upptagen provtagare (HydraSleeve, 2003, 2006).

3.9.4 Passive Diffusion Bag sampler

En annan passiv provtagningsteknik är Passive Diffusion Bag sampler, kallad PDB, figur 22 (ITRC, 2002b; ITRC, 2006). De består bl.a. av en inre plastbehållare som före provtagning fylls med destillerat vatten samt ett yttre skyddande nät, figur 22. Flera PDB kan placeras efter varandra, se figur, för att mäta på olika vertikala nivåer. De binds då samman med ett snöre, för klorerade alifater helst av nylon. Hela paketet sänks ned i grundvattenrör och förorening i grundvattnet diffunderar med tiden genom behållarväggen och sorberas på en bärare i behållaren. Provtagningen är vanligtvis långsam, kräver veckor/månader.



Figur 22. PDB-provtagare. Vänster: Passive Diffusion Bag sampler (NJDEP, 2005), Mitten: PS VOC för klorerade etener i grundvatten (ALS, 2006). Höger: Uppsättning av multinivåprovtagning med PDB (USGS, 2001b).

På den svenska marknaden har nyligen kommit ut en PDB för bl.a. klorerade etener. Den kallas PS VOC (ALS, 2006) och består av ca 35 cm lång plastslang monterad i ett skyddande plastnät, figur 22. Slangen fylls med avjoniserat vatten och stängs med en plastkork.

Den provtagningstid som krävs är en funktion av dels tiden det tar innan jämvikt uppstår mellan vattnet i provtagaren och vattnet utanför provtagaren, dels tiden det tar för att de störningar som kan orsakas av utrustningen ska avklinga. Leverantören ALS rekommenderar en provtagningstid av minst två veckor. Eftersom provtagningen ska utföras under minst två veckor motsvarar analyserad halt en medelhalt i provpunkten under dessa två veckor. Provtagaren uppges vara enkel att hantera. Efter upptagning förs ett delprov över i en vial genom att ett hål sticks i slangen med ett tunt plaströr. Vialen förseglas och skickas till lab för analys med standardmetod för klorerade etener i vatten (ALS, 2006).

PDB används främst för flyktiga, relativt lätt diffunderbara, föreningar, t.ex. klorerade alifater. Provtagningstypen är vanligtvis billig och kan provta diskreta nivåer men analyserad halt är en medelhalt över tiden. Provtagaren finns i en och samma provpunkt under längre tid, vars halt i grundvattnet kan variera över tiden, vilket inte PDB kan kvantitativt avspegla.

Utförlig information om PDB ges i NJDEP (2005) och i USGS (2001b), t.ex. vad man bör beakta då flera PDB ska placeras vertikalt. Därtill anger den förra referensen bl.a. att denna provtagare inte rekommenderas för provtagning i kontrollrör ("sentinel wells"), vanligtvis belägna nedströms föroreningsplymen eller i dess yttersta kant. Vidare, en PDB provtagare, som används för haltbestämning, ska inte användas i gv-rör som har meterlånga filter eller öppningar. USGS (2001b) anger maxlängd på sådant filter eller öppning till (1,5 -) 3 m ((5 -) 10 ft) men detta bör nog beaktas redan vid högst någon meters filterlängd, speciellt för klorerade alifater i heterogena akvifärlager. Referensen anger att max-intervallet för filtret förutsätter att provtagningen inte är kopplad till flödesmätning i borrhålet eller annan teknik som kan karaktärisera vertikal variation i hydraulisk konduktivitet och föroreningstransport. Detta p.g.a. ökad potential för vertikal kross kontaminering. För att reducera detta problem placeras flera PDB vertikalt genom hela filterintervallet.

3.9.5 BACTRAP®

En sorts multinivåprovtagare som kan användas för undersökning av mikrobiell nedbrytningsaktivitet i grundvatten kallas BACTRAP®. Den består av en liten behållare, vanligtvis av teflon eller glas, som är delvis perforerad, och permeabel för bakterier. Behållaren innehåller substrat (mat för bakterier) vars kolatomer (radioaktivt ^{13}C -kol), eller kväveatomer (^{15}N), är isotopmärkta.

Flera behållare fästs på lina på olika avstånd för att motsvara olika vertikala nivåer i grundvattnet, figur 23. Hela linan sänks ned i grundvattenrör och förorening i grundvattnet diffunderar med tiden genom behållarväggen och sorberas på en bärare i behållaren. Provtagningen är vanligtvis långsam, kräver ca 6 – 8 veckor. Om det finns biologisk aktivitet, t.ex. bakterier, i närheten i grundvattnet kommer en del av dessa att ta sig

in i provbehållaren. Substratet i behållaren designas så att det motsvarar den förorening som finns i grundvattnet. Finns det bland organismerna sådana som kan bryta ned föroreningen kan organismerna eventuellt till del inkorporera det radioaktiva kolet i sina celler. Därtill kan intermediärer (nedbrytningsprodukter) fås att sorberas i behållaren. Omfattningen av denna nedbrytning kan mätas på labb efter att provbehållaren tagits upp och analyserats.

Metoden används bl.a. då det s.k. tertiära delbeviset behövs för att fastställa naturlig självrening, se bilaga ”Grunder i NS-undersökning och KNS”. Information från UFZ (2006) indikerar eventuellt att BACTRAP[®] kan finnas anpassad för klorerade alifater. Hypotetiskt är detta i så fall aerob eller anox nedbrytning. Hypotetiskt bör anaerob deklorering vara något svår att visa då nedbrytning av organisk förening inte enbart behöver orsaka, eller orsakas av, sådan deklorering.



Figur 23. BACTRAP[®] provtagare (Stelzer m. fl., 2005).

3.9.6 Passiva provtagare - övrigt

ITRC (2006b) har gjort en sammanställning, beskrivning och utvärdering av ett tiotal olika passiva provtagare, varav en del kan användas för klorerade alifater (både i vatten och i gasfas). För ytterligare info hänvisas till nämnda referens.

ALcontrol AB har en passiv provtagare, kallad Ecoscope (ALcontrol, 2008). Den är idag inte avsedd för klorerade alifater men kan eventuellt modifieras efter begäran.

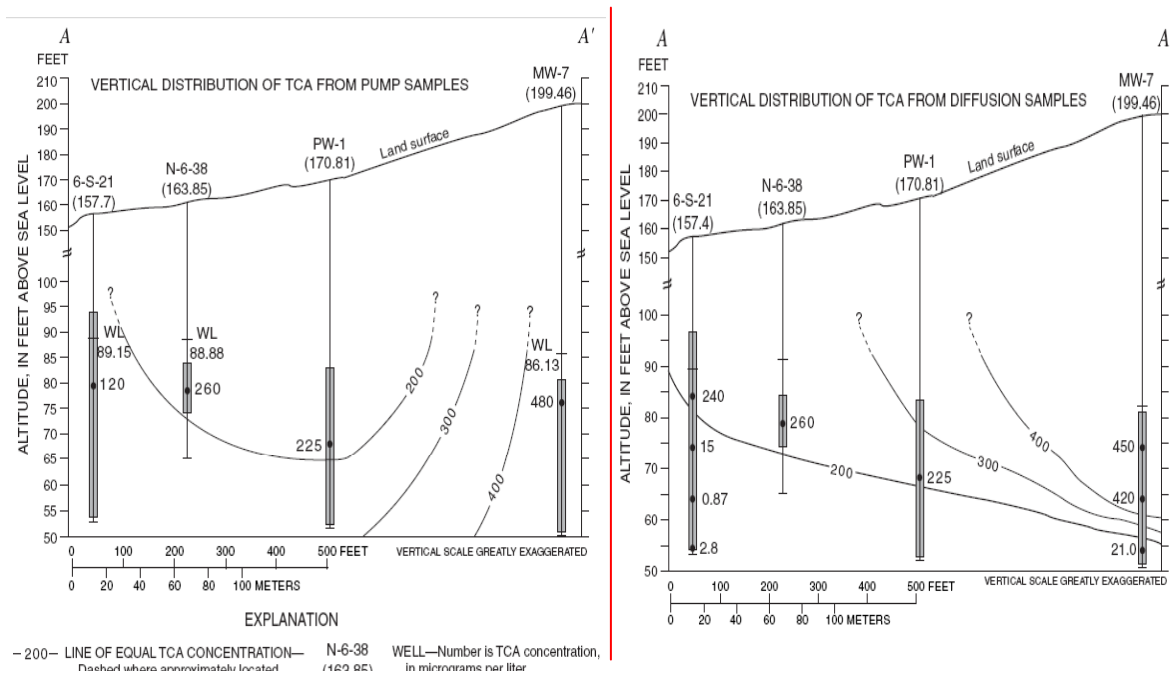
4 JÄMFÖRELSE PASSIVA PROVTAĞARE – DRÄNKBARA PUMPAR

För god provtagning i en akvifär med okänd 3-dimensionell föroreningsutbredning behöver proven tas i många punkter i x-, y-, z-led, se bilagan ”Egenskaper, provtagning, analys”. Det är relativt vanligt att provtagning idag utförts med bladderpumpar men sådan provtagning, speciellt om prover ska tas i många punkter på olika nivåer (bladderpumpar med avgränsande packers) är relativt dyrt att utföra. Det är tyvärr inte ovanligt att man sparar in på denna provtagning och provtar i alltför få provpunkter, inte sällan på endast en nivå i varje rör. Det har relativt nyligen kommit ut passiva provtagare på marknaden som reducerar provtagningskostnaden betydligt. Frågan är dock om dessa ger relevanta svar på hur föroreningen är utbredd i akvifären. Huffman (2002) gjorde en

jämförelse mellan dränkbara pumpar (t.ex. bladderpumpar) och passiva provtagare i en TCA-förorenad akvifer och fann att metoderna är jämförbara. Dock indikerade provtagning med pumparna att en viss blandning av proven uppkom. Provtagning med passiva provtagare var billigare vilket gav fler provpunkter / kostnadsenhet som i sin tur gav bättre beskrivning av de verkliga förhållandena, figur 24 (Huffman, 2002; Crumbling, 2008).

Passiva provtagare kan alltså ge likartad säkerhet i analys svar som dränkbara pumpar. Ju billigare provtagningen är med dessa passiva provtagare, jämfört med pumparna, desto större potential för provtagning på flera nivåer och i flera punkter. Man kan då få en bättre beskrivning av föroreningsutbredningen, inte minst för klorerade alifater i heterogena lager.

Ovan jämförelse att på olika sätt provta på olika nivåer i samma grundvattenrör kan alternativt ersättas med en-nivåprovtagning i flera tätt intilliggande grundvattenrör. Detta kan ske i s.k. "kluster"-rör (separata gv-rör tätt intill varandra med filterspetsar på olika nivåer), eller i s.k. "nested"-rör (separata rör ned till olika nivåer i ett och samma borrhål). Varje sådant rör har då filtret inom ett djupintervall som kompletterar de övriga närliggande rören, men där rören är avskilja från varandra. Härav kan prover från olika nivåer och olika lager med olika hydraulisk konduktivitet erhållas. Det senare kan eventuellt avslöjas genom skillnader i grundvattennivåerna. Detta kan i vissa fall vara en fördel, jämfört med multinivåprovtagning i varje gv-rör, men det är viktigt att denna ytterligare information kan motiveras av den ökade kostnaden. Eventuellt kan CMT-rören här vara ett alternativ (avsnitt 3.5).



Figur 24. Vertikal utbredning av TCA-halter i grundvattenprov tagna dels med fyra dränkbara pumpar (typ bladderpump), i fyra olika rör (vänster), dels med nio diskreta provtagare (typ PDB) i nämnda rör (höger) (Huffman, 2002).

5 NÅGRA GENERELLA FÖR- OCH NACKDELAR

MNP-system är avsedda för provtagning på flera diskreta nivåer i grundvattnet. De innefattar vanligtvis någon typ av avgränsning av de olika provtagningspunkterna så att de blir diskreta, d.v.s. varje provpunkt isoleras på något sätt från närmast liggande undre och övre punkt. Dock är några metoder, främst passiva MNP, designade så att provtagningen sker på relativt avgränsade nivåer fastän det inte föreligger någon fysisk nivåavgränsning.

Varje MNP-metod har sina egna för- och nackdelar. Inget system är bäst i alla tänkbara fall. MNP-metoder innefattar, förutom provtagning på olika nivåer i ett och samma grundvattenrör, även provtagning i ”kluster”-rör (separata gv-rör tätt intill varandra med filterspetsar på olika nivåer), ”nested”-rör (separata rör ned till olika nivåer i ett och samma borrhål) samt provtagning på olika nivåer i ett och samma gv-rör (inte sällan avgränsat med packers eller liknande). MNP-metoder, där provtagning sker i ett och samma gv-rör, kan bli ekonomiskt fördelaktiga ju fler vertikala nivåer som skall provtas, jämfört med ”kluster”-rör och ”nested”-rör, exemplifierat i figur 8.

För sådana MNP som kräver vertikal avgränsning måste borrhålet vara av en kvalitet som säkerställer att avgränsningen blir tät. Fodrade grundvattenrör, som kan behövas då det borrhålet är instabilt (t ex i alluvialt material), begränsar provtagning till de screenade nivåerna i det fodrade röret. Härav är MNP ofta mer användbara (större flexibilitet) i icke-fodrade rör, förutsatt bl.a. att acceptabel avgränsning av screenade nivåer kan erhållas (d.v.s. stabila hål). MNP-system för mindre stabila hål finns dock (t ex FLUTE, ovan) men har sina begränsningar.

Eftersom grunda grundvattenrör är relativt billiga att producera/borra/sätta, så är MNP-system som är designade för provtagning i ett och samma gv-rör kostnadsmässigt mer lämpade för djupare nivåer. Ju djupare provtagning ska utföras desto större potential att MNP är fördelaktiga, inte minst kostnadsmässigt. Grunda grundvattenrör används sällan för att provta klorerade alifater eftersom de är tyngre än vatten med stor potential att dra sig nedåt i en akvifär. MNP-system är härav mycket lämpade för provtagning av klorerade alifater.

En annan faktor att ta hänsyn till är hur lätt eller komplicerad själva installationen av MNP är (också en kostnadsfråga). Som indikeras ovan kan denna variera stort beroende på MNP-typ.

Det ska slutligen noteras att det är viktigt att minimera penetrering av täta lager, på vilka DNAPL (som t.ex. klorerade alifater) kan vara samlade, under borrning, installation och drift av rören. I annat fall kan sådana aktiviteter åstadkomma oönskad spridning av föroreningarna i vertikalled (som kan generera spridning i horisontal-led). MNP i ett gv-rör med väl avgränsade nivåer bör ge mindre potentiell spridning än MNP baserad på tre separata, tätt intilliggande, rör (s.k. kluster-rör).

Sammantaget, några viktiga faktorer som påverkar effektivitet, säkerhet, kostnader etc. hos MNP är:

- önskad initiering av föroreningstransport under applicering av utrustning eller under själva provtagningen, beroende på typ av utrustning
- enkelheten i att installera och provta, ju besvärligare desto kostsammare
- om utrustningen kan generera tillräckliga provvolymen för avsedda analyser
- om önskade provtagningsportar/nivåer i varje grundvattenhål kan realiseras (varje utrustning har sin specifika begränsning avseende minsta möjliga provtagningsintervall samt maximala provtagningsdjup)
- om MNP kräver att borrhålen måste vara fodrade
- hur väl provtagningsnivåerna i ett icke fodrat rör kan avgränsas
- hur lätt utrustningen kan tas bort (lätt att fastna)
- kostnader för utrustning av engångstyp visavi återanvändbart efter rening
- om nyttjade material är kemiskt inerta, kvalitetssäkrade, pålitliga i längden
- behov av MNP föreligger på grunda, medeldjupa, djupa nivåer
- fungerande system för grundvatten med ytliga eller djup liggande grundvattenytor
- om installationen och provtagningen kräver tränad fältpersonal
- vilken tilläggsutrustning som krävs för installation och provtagning.

Bilaga:
Nedbrytning

Innehållsförteckning

1	REDOX OCH ELEKTRONACCEPTORER	3
2	NEDBRYTNINGSREAKTIONER FÖR NS AV KLORERADE ALIFATER	6
2.1	MIKROBIELL NEDBRYTNING.....	6
2.1.1	Reduktiv deklorering	7
2.1.2	Elektrondonator reaktioner.....	14
2.1.2.1	Aeroba förhållanden.....	14
2.1.2.2	Anaeroba förhållanden.....	15
2.1.3	Co-metabolism.....	16
2.1.3.1	Aerob co-metabolism	17
2.1.3.2	Anaerob co-metabolism	18
2.1.4	Sammanfattning av mikrobiell omsättning av klorerade alifater.....	19
2.2	ABIOTISK NEDBRYTNING.....	19
2.3	HALVERINGSTIDER.....	23
2.3.1	Biologisk nedbrytning.....	23
2.3.2	Icke-biologisk nedbrytning.....	26
3	OLIKA PLYMTYPER VISAVI NEDBRYTNING.....	28
3.1	PLYMTYP 1	31
3.2	PLYMTYP 2	31
3.3	PLYMTYP 3.....	32
3.4	PLYMTYP 4.....	32
3.5	SEKVENTIELL PLYM	32
4	SAMMANSTÄLLNING REAKTIONER	33
5	SAMMANFATTNING NS-PROCESSER.....	40

BILAGA: NEDBRYTNING**Bilaga till vägledning: Naturlig självrening av klorerade alifater**

Referenser i denna bilaga ges listade i den separata bilagan "Referenser".

1 REDOX OCH ELEKTRONACCEPTORER

Mikrobiell nedbrytning av klorerade alifater sker alltid via utbyte av elektroner. Beroende på typ av reaktioner avger de klorerade alifaterna elektroner till geokemiska elektronacceptorer (syre, nitrat, järn, sulfat etc.) eller så tar de själva upp elektroner. Det förra fallet brukar kallas oxidativ process och det senare för reaktiv process.

Höglorerade alifater, som t.ex. PCE, bryts inte ned med oxidativa processer. Via reaktiva processer kan de dock dekloreras, d.v.s. bli av med ett eller flera klor (i utbyte mot väte), genom att de klorerade alifaterna själva fungerar som elektronacceptorer. Elektronerna kommer då från väte som bildas via parallell fermentering (kan utföras av andra mikroorganismer) av nedbrytbar organisk energikälla. Vätet agerar då i sin tur som både elektrondonator och vätekälla.

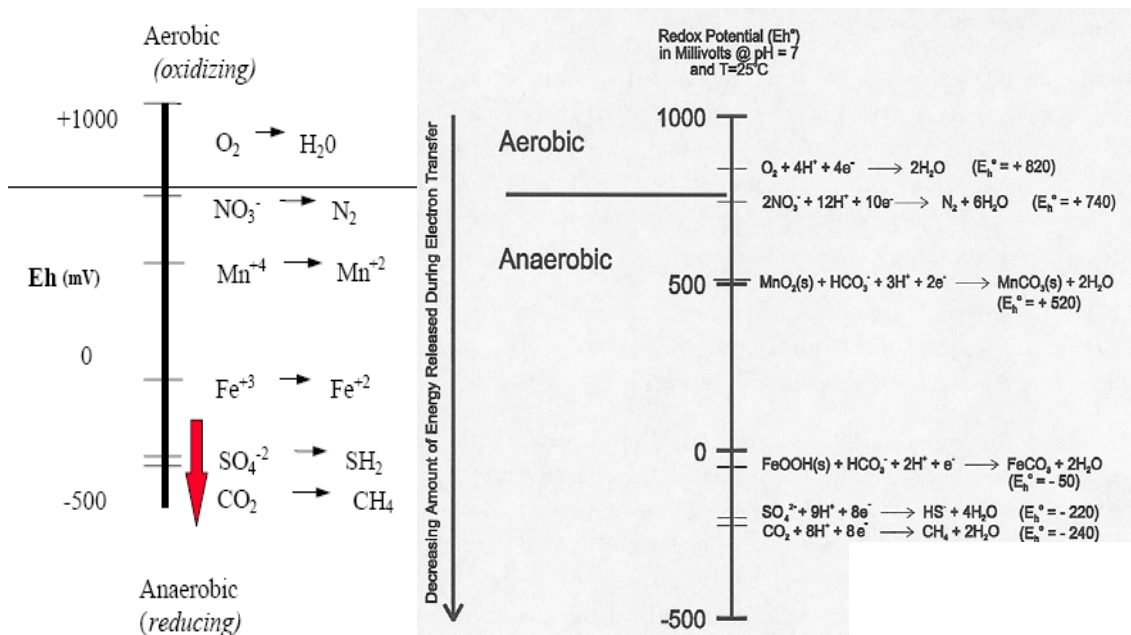
Halterna av de geokemiska elektronacceptorerna måste vara mycket låga för att undvika konkurrens från dessa (målsättningen är ju att de klorerade alifaterna ska agera som elektronacceptorer, inte de geokemiska elektronacceptorerna). Nedbrytning av höglorerade alifater kräver vanligtvis mycket låg redox, figur 1, samt elektroner/väte. Det sistnämnda är även eftertraktat av andra mikroorganismer i marken så det gäller att resultatet av fermenteringen kommer de reaktivt deklorerande mikroorganismerna till godo.

I motsats till höglorerade alifater attackeras låglorerade dito av mikroorganismer oxiderar dem (oxidativ nedbrytning). Vid dessa processer sker mineralisering varvid alifaterna bryts ned till koldioxid, vatten och klorid. De klorerade alifaterna agerar då som elektrondonatorer, d.v.s. de avger elektroner till geokemiska elektronacceptorer. Beroende på redox och molekylens kloreringsgrad kan olika geokemiska elektronacceptorer nyttjas och i princip ju längre ned på redoxstegen, figur 1, desto långsammare är nedbrytningen.

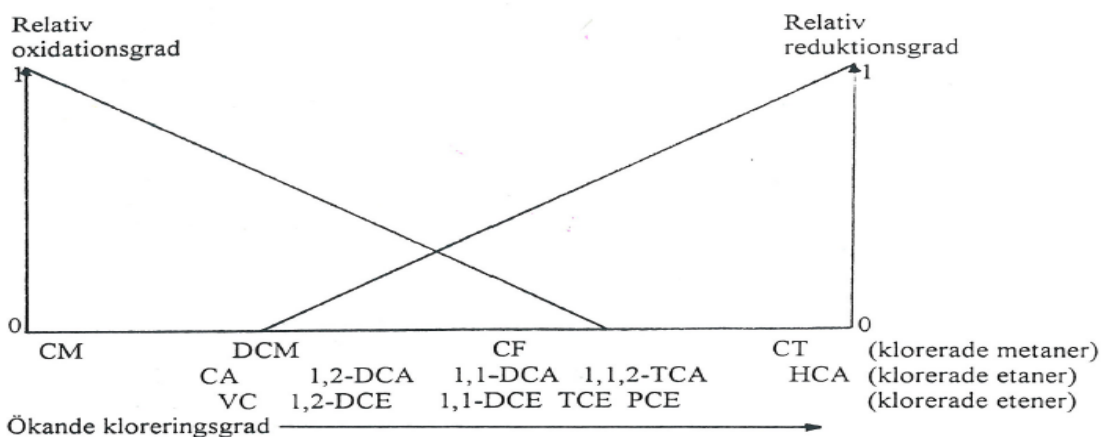
För fullständig mineralisering (till koldioxid, vatten och klorid) av höglorerade alifater krävs alltså först låga/mycket låga redoxförhållanden så att reaktiv deklorering kan ske, varefter ett skifte till oxidativa förhållanden krävs. Observera att oxidativa förhållanden, d.v.s. att klorerat kolväte kan oxideras, även kan föreligga under anaerob/anoxa förhållanden (se avsnitt om elektrondonator reaktioner nedan).

Gräns mellan vad som är höglorerade och låglorerade alifater i relation till vad som kan brytas oxidativt eller reaktivt är flytande. Detta beskrivs principiellt i figur 2. De

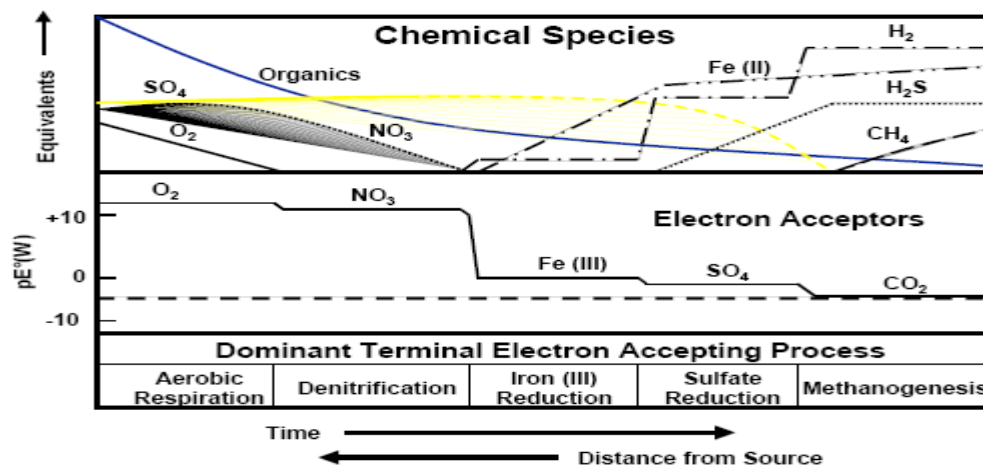
olika geokembaserade redoxprocesserna kan alternativt beskrivas enligt figur 3. Figuren ger en schematisk koppling mellan de dominerande elektronacceptor processerna och reaktionshastighet (eller tid för viss process) samt avståndet i plym nedströms hotspot/källa. En mer ingående beskrivning ges i följande avsnitt. Tabell 1 ger vägledning huruvida en akvifer har potential att stödja anaerob, anoxisk eller aerob nedbrytning av klorerade alifater.



Figur 1. Vänster: Redoxstege enligt MPCA (2006). Höger: Redoxpotentialer (millivolt vid 25°C och pH 7) visavi mikrobiellt nyttjande av elektronacceptorer (Wiedemeier m.fl., 1999).



Figur 2. Förenklad principiell beskrivning av relativ oxidations- och reduktionsgrad v.s. nedbrytning av ett urval av klorerade alifater (Larsson m.fl., 1994). Relativ oxidations- resp. reduktionsgrad: omfattning eller hastighet av oxidation resp. reduktion av förening. Exempel: CM bryts vanligtvis inte ned via reduktiv deklorering. VC har betraktats som grännsfall men nya rön visar att gränsen idag gå mer åt vänster än vad figuren visar. Förklaring av förkortningar ges i vägledningens huvuddokument.



Figur 3. Förhållande mellan nyttjandet av elektronacceptorer, avstånd från källa och nedbrytningshastighet (eller halveringstid), kopplat till olika redoxprocesser (metanogena går långsammast) (WSRC, 2004b).

Tabell 1. Generella kriterier för att grovt avgöra typ av geokemiskt förhållande/redox för nedbrytning av klorerade alifater i förorenade akvifärer (US DOE, 2006f).

Geokemiskt förhållande/redox	Kriterier i akvifär 1/
Anaeroobt	Medelhalt löst syre < ca 1 mg/l (mätt med elektrod) eller < ca 0,5 mg/l (med test kit) OCH av sulfat < ca 50 mg/l (värdet applicerbart på de flesta men inte alla akvifärer) OCH av nitrat < ca 1 mg/l OCH metan <i>eller</i> Fe ²⁺ <i>eller</i> sulfid finns detekterbart i de flesta gv-rör OCH TOC > ca 5 mg/l OCH dotterprodukter/intermediärer från anaerob deklorering finns i plymen.
Anoxiskt	Medelhalt av löst syre < ca 2 mg/l (mätt med elektrod eller test kit) OCH plymens innehåll saknar någon eller några av de övriga kriterierna för anaeroba förhållanden ovan.
Aeroobt	Medelhalt av löst syre > ca 2 mg/l (mätt med elektrod eller test kit) OCH plymens innehåll saknar alla övriga kriterier för anaeroba förhållanden ovan.

1/ Med "test kit" menas kolorimetrisk metod, se bilaga "Egenskaper, provtagning, analys".

Geokemiska elektronacceptorer och deras produkter (Fe²⁺, sulfid etc.), kopplat till olika redoxzoner, i en akvifär kan alltså ge indikation på vilken/vilka nedbrytningsreaktioner som kan förekomma för klorerade alifater i olika delar av plymen. Bestämning av plats-specifik status, baserat på detta kan dock vara problematisk. Zonernas läge och utbredning kan förändras genom tillfälligt eller långsiktigt tillflöde av grund- eller ytvatten med annan status av elektronacceptorer än i plymen. Produkter som sulfid, Fe²⁺, metan etc. kan transporteras nedströms via advektion som gör det svårt att avgränsa redoxzonerna. Tillgängligheten av organiskt kol kan förändras och hydrauliska gradienter kan skifta under årstiderna, vilket adderar en temporal dynamik till den spatiala i plymen.

Fullständig mineralisering av de flesta högklorerade alifater kan alltså behöva ett redoxskifte, från helt syrefria till delvis anoxa eller helt syresatta förhållanden. Ett sådant skifte kan ske längs med en förorenad plym, där hotspot kan vara helt syrefri medan redox i yttre/nedre delen av plymen närmar sig full syremättnad. Beskrivning av hur variation i redox i en plym kan resultera i olika utbredning av klorerade alifater (inkl. intermediärer) samt geokemiska elektronacceptorer ges i kapitel 3.

2 NEDBRYTNINGSREAKTIONER FÖR NS AV KLORERADE ALIFATER

För att leda i bevis att naturlig självrening (NS) av klorerade alifater äger rum är det viktigt att ha kunskap om de nedbrytningsprocesser dessa kan genomgå. Detta avsnitt har som målsättning att ge information om hur olika klorerade alifater kan brytas ned samt vilka förutsättningar som krävs. Förutom de figurer som ges löpande kan eventuellt även sammanställningen av figurer i kapitel 4 vara till stöd.

Utförande av NS av klorerade alifater baseras på tre huvudbevis. Bevisen beskrivs mer utförligt i bilagan ”Grunder i NS-undersökning och KNS” och är i huvudsak desamma som vid NS av petroleumprodukter (Larsson och Lind, 2004). Huvuddelarna i bevisen är dels att visa att föroreningsplymens nuvarande och framtida öde inte utgör och inte kommer att utgöra något hot mot omgivningen, dels att den biologiska nedbrytningen av förorening är signifikant del av totala NS-förloppet och dels att totala NS-förloppet sker med en hastighet som tillfredställer uppsatta saneringsmål (både halt- och tidsmässigt). Detta kräver vanligtvis någon form av prognos som baseras på data insamlade in under NS-undersökningen. De olika platsspecifika reaktionsförloppen samt deras nedbrytningshastigheter kan då behöva klarläggas. Om NS-undersökningens bevis ger tillfredställande utfall kan NS-undersökningen övergå i kontrollerad naturlig självrening (KNS). Under KNS utförs i princip enbart kontroller för att fastställa att det prognostiserade NS-förloppet sker enligt plan eller inte ändras på ett oacceptabelt sätt.

Fastän bevisen är principiellt desamma som för NS av petroleumprodukter har de bakomliggande processerna i NS av klorerade alifater fundamentala skillnader, jämfört med NS av petroleumprodukter. Dessa skillnader innefattar främst de processer som bryter ned föroreningen, tredimensionell spridning av föroreningarna samt de olika plymtyper som kan uppkomma. Nedbrytningsprocesserna tas upp i detta kapitel. Olika plymtyper tas upp i nästa kapitel. Spridningsegenskaperna tas upp i bilagan ”Egenskaper, provtagning, analys”.

I det följande ges först information om de biologiska och icke-biologiska (abiotiska) nedbrytningsprocesserna. Därefter beskrivs halveringstider och nedbrytningshastigheter. Varje nedbrytningssätt har sina specifika förutsättningar för att kunna genomföras och utföras med olika hastigheter. Vidare beskrivs olika s.k. plymtyper som kan koppas till olika förhållanden som inverkar på de mikrobiella nedbrytningsaktiviteterna. Slutligen ges en sammanställning av olika reaktioner. Sammanställningen fokuserar främst på klorerade etener men reaktionstyper för alla klorerade alifater kan fås via de referenser som hänvisas till.

2.1 Mikrobiell nedbrytning

Kunskapen om bakomliggande mikrobiella processer för nedbrytning av klorerade alifater är inte fullständig. Denna kunskap har därtill en viss slagsida mot klorerade etener, eventuellt orsakat dels av att det genom åren visat sig vara främst sådana föreningar som utgör huvuddelen av de hittills undersökta förorenade områdena, dels av att starkt toxiskt VC produceras vid nedbrytning av klorerade etener.

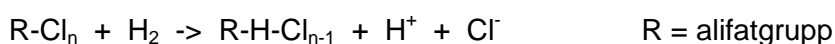
Som indikerats ovan kan mikrobiell nedbrytning av klorerade alifater inte lika enkelt beskrivas som nedbrytning av petroleumkolväten. Nedbrytning av petroleumkolväten (brukar i NS-sammanhang representeras av bensen, toluen, etylbensen och xylener,

BTEX) är till stor del kopplad till att de agerar som elektrondonatorer. När det gäller nedbrytning av klorerade alifater är reaktionerna mer komplicerade. Beroende på vilka plats-specifika förhållanden som gäller, och vilken klorerad alifat som fokus läggs på, agerar de antingen som elektronacceptor eller elektrondonator. De förhållanden som styr detta är redox, temperatur (i vissa fall signifikant nedbrytning vid enbart +4°C Bradley m.fl., 2005), förekomst av olika geokemiska elektronacceptorer, antal klor som kolvätet innehar, förekommande mikroorganismer, den mikrobiella tillgången av väte/ nedbrytbar energikälla, etc.

I de följande ges generella beskrivningar av de flesta idag kända mekanismer som ligger till grund för mikrobiell nedbrytning av klorerade alifater (främst avseende klorerade alkenar men även nedbrytning av klorerade alkaner beskrivs nedan).

2.1.1 Reduktiv deklorering

Den viktigaste mikrobiella nedbrytningsprocessen för högklorerade alifater, t.ex. PCE och TCE, är reduktiv deklorering. Denna process kallas även ibland för halorespiration, ibland även för hydrogenolys (eller reduktiv hydrogenolys), och innebär att mikroorganismer stegvis ersätter klor på molekylens med väte. Organismerna kan koppla den reduktiva dekloreringen med celltillväxt och genererad energi är hög, relativt en del andra anaeroba processer (US EPA, 2006d). Reaktionen kan förenklat beskrivas enligt följande (WDNR, 2003).



Reaktionen kan utföras mikrobiellt även på måttligt klorerade alifater men den successiva reduceringen av molekylens gör den allt mindre benägen att ta upp elektroner och därför mer lämplig för oxidering. Information om kända mikroorganismer som utför reduktiv deklorering ges i ESTCP (2005) och i WSRC (2004a).

En viktig aspekt vid nyttjande av NS av klorerade etener, liksom för alla typer av biologiska saneringsmetoder på sådana föroreningar, är att det under vissa förutsättningar, vanligtvis under reduktiv deklorering av hög- och måttligt klorerade dito, genereras cancerogen vinylklorid (VC) som mellanprodukt, figur 4. Det är viktigt att man har kontroll på denna bildning samt dess påverkan på omgivning. Om det visar sig att VC ackumuleras kan förståelsen av de mikrobiella processerna ligga till grund för olika angreppssätt, t.ex. i form av s.k. förstärkt naturlig självrening (FNS, se bilaga "Bakgrund och status"), för att motverka ackumulering av denna förening.

Reduktiv deklorering av PCE kan genomföras någorlunda effektivt fastän konkurrensen med geokemiska elektronacceptorer är signifikant medan DCE och VC kräver i princip att inga konkurrerande elektronacceptorer finns för en effektiv potential. Det är naturligtvis mest effektivt även för reduktiv deklorering av PCE och TCE att så lite konkurrens som möjligt föreligger men dekloreringshastigheten kan ändå vara signifikant för PCE under lämpliga förhållanden, fastän redox ligger vid motsvarande järnreducerande nivå (WSRC, 2004a).

Förenklat kan sägas att PCE kan reduktivt dekloreras till TCE under alla redoxförhållanden utom under nitratreducerande och syrerika dito. Den reduktiva hastigheten ökar dock med minskat redox och reaktionen kräver normalt väte som elektrondonator. När-

varo av väte är alltså viktigt vid reduktiv deklorering. Detta beskrivs mer ingående nedan. Principiellt, ju mindre klor på molekylen desto högre halt löst väte krävs. TCE kan genomgå reduktiv deklorering till *cis*-DCE under redoxförhållanden motsvarande Fe^{3+} -reducerande och lägre.

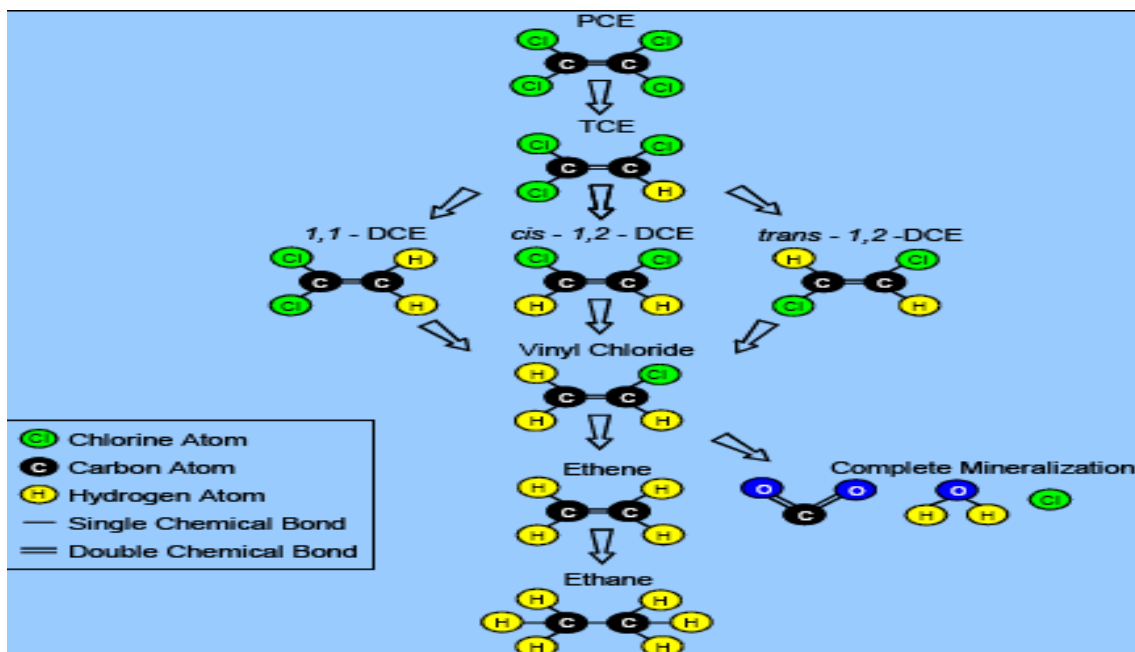
Hastigheten för nedbrytning av PCE och TCE under järnreducerande förhållanden är dock begränsad eftersom den vätehalt som krävs måste vara minst ca 0,6-0,9 nM (motsvarar något högre haltintervall än järnreducerande förhållanden, 0,1-0,5 nM). DCE kan reduktivt dekloreras till VC då redox motsvarar SO_4 -reducerande eller lägre. Hastigheten kan dock vara relativt låg eftersom vätehalten för denna reaktion måste vara minst ca 0,1-2,5 nM (vilket delvis ligger inom intervallet för sulfatreducerande förhållande, 1-4,5 nM). Reduktiv deklorering av VC till icke-klorerat kolväte är inte sällan långsamt mycket långsam process och är vanligtvis kopplat till mycket lågt redox (metanogena förhållanden, motsvarar vätehalt 2,5-24 nM). Vätehalten för den reduktiva dekloreringen behöver här vara 2-24 nM (Wrenn, 2004; Bradley, 2003). Eftersom de två sistnämnda processerna är långsamma (sannolikt till stor del beroende på att det är sällsynt att så höga vätehalter föreligger i den kloralifatförorenade akvifären) är det relativt vanligt att DCE och VC ackumuleras i akvifären.

För att elektroner ska kunna fångas upp av acceptorerna måste alltså elektronerna först genereras från s.k. elektrondonatorer. De lämnar ifrån sig elektroner när de bryts ned. Detta kan ske via s.k. fermentering av energikälla. Vanligtvis kallas energikällan för elektrondonator men under fermenteringen bildas väte och senare tidens forskning menar alltmer att väte är den egentliga elektrondonatorn för reduktiv deklorering av klorerade alifater. Principen ges i figur 18a-b och exempel ges i tabell 7 (båda i kapitel 4).

Parallellt med mikrobiell reduktiv deklorering av klorerad alifat krävs alltså fermentativ nedbrytning av energikälla (eller alternativt, tillförsel av löst väte eller källa som löser ut väte i grundvattnet). Fermenteringen sker under anaeroba förhållanden och utförs av många olika mikroorganismer i marken och inte nödvändigtvis av samma mikroorganismer som deklorerar alifaterna. Föreningar som via fermentering är eller genererar elektrondonatorer kan vara kolväten i form av vanliga drivmedel, annan antropogen energikälla (t.ex. från en deponi), naturliga organiska syror, naturliga matoljor etc.

Förutsatt att väte är den nödvändiga elektrondonatorn (vanligtvis som löst väte i grundvattnet) så lämnar vätet ifrån sig elektroner till kloratomerna. Samtidigt, på enskild klorerad alifat, ersätts ett klor med ett väte. Denna anaeroba nedbrytning kräver alltså lågt – mycket lågt redox och innebär, förutom transformering av själva energikällan, en transformation av de högklorerade kolvätena till klorerade kolväten med lägre antal klor. Processen går vanligtvis långsammare ju färre klor kolvätet har. I figur 4 visas principerna för de olika reduktiva reaktionsstegen för PCE (exklusive angivet mineraliseringssteg).

Spill av högklorerad alifat i en mikrobiellt aktiv akvifär kan alltså resultera i en plym av andra klorerade alifater med specifika miljö- och humanmässigt toxiska, fysikaliska och kemiska egenskaper. Figur 4 visar att både *cis*-1,2-dikloreten (*cis*-1,2-DCE; *cis*-DCE) och *trans*-1,2-dikloreten (*trans*-1,2-DCE; *trans*-DCE) produceras som mellanprodukter vid nedbrytning av TCE (samt den tredje isomeren 1,1-DCE, vanligtvis i obetydliga andelar, dock anger Zhang m.fl., 2006, signifikant produktion). Det har visat sig att mikroorganismerna i de flesta fall producerar mer av *cis*-DCE än av *trans*-DCE.



Figur 4. Reduktiv deklorering av PCE till eten/etan, samt delvis alternativ oxidativ process som mineraliserar VC till koldioxid, vatten och klorid (NFESC, 2004).

Om en plym innehåller mer av *cis*-varianten kan detta vara en indikation på att mikrobiell nedbrytning av TCE pågår eller pågått. Man brukar ange att om halten *cis*-DCE är mer än 80 % av totala halten DCE (inkl. 1,1-DCE) så är det mycket sannolikt att *cis*-DCE är en nedbrytningsprodukt från TCE. Har det spillts både TCE (eller PCE) och TCA så gäller inte denna procentsats eftersom 1,1-DCE kan bildas av TCA.

Det är långt ifrån alltid som hela det reaktionsförlopp som visas i figur 4 sker. Vissa områden har visat sig gå in i en fas som kan kallas för "stallning" (från engelskans "stall"). Härvid stoppar den reaktiva dekloreringen, antingen med produktion av *cis*-DCE eller med vinylklorid (VC). Speciellt uppbyggnad av VC har varit en av de viktigaste orsakerna bakom att mikrobiella anaeroba metoder för sanering av klorerade alifater har utförts i begränsad utsträckning. Som tas upp i de två nästföljande avsnitten kan den i relation till PCE mer reducerade VC-molekylen relativt lätt brytas ned mikrobiellt under oxidativa förhållanden men det kan vara svårt att tekniskt optimera i en plym om ursprungsprodukten är högklorerad. Orsakerna till stallningen kan vara flera, t.ex. dålig tillgång till nedbrytbar energikälla/ låg produktion av väte, redox/konkurrens med geo-kemiska elektronacceptorer, saknad av mikrobiellt konsortium för fullständig deklorering, underskott på näringsämnen, etc.

Vid fullständig reaktiv deklorering av klorerade alifater (t.ex. produktion av eten från VC, där VC agerar som elektronacceptor) så synes detta utföras av speciella mikroorganismer. Processen har varit känd sedan slutet av 1980-talet men vilka mikroorganismer som utför detta har varit okänt. Man har fram till relativt nyligen antagit att reaktionerna alltid utförs i samarbete mellan olika typer av mikroorganismer. På senare tid har man mer och mer frångått denna hypotes då indikationer ökat att speciella enskilda typer av mikroorganismer kan utföra fullständig deklorering då vissa förhållanden föreligger. En typ, s.k. *Dehalococcoides*, är hittills identifierad. De verkar inte vara allestädes närva-

rande på alla klorerade alifatförorenade platser men verkar ändå vara ganska vanliga. T.ex. fann Hendrickson m.fl. (2002) dem på 21 av 24 kloralifat-förorenade platser.

Man anser det troligt att det finns andra typer av mikroorganismer med likartad förmåga men dessa är ännu inte identifierade. Därtill synes inte alla former av *Dehalococcoides* utföra fullständig deklorering och vissa är känsliga för acetat. De verkar också generellt kräva signifikant halt av löst väte och de måste föreligga i harmoni med i övrigt befintliga mikroorganismer etc. (ESTCP, 2005; AFCEE, 2007b; Ma m.fl., 2007; Bradley, 2003; Yang m.fl., 2005). *Dehalococcoides* synes främst vara specialiserad på att deklorera kloreter. Duhamel m.fl. (2002) fann att TCA kan vara en potentiell inhibitor för deklorering av klorerade etener, indikerande att organismen inte kan deklorera TCA. Detta kan utgöra problem då TCA finns tillsammans med TCE i kloralifat förorenade akvifärer (Grostern och Edwards, 2006, har förslagit en metod gå runt detta problem). Även DCM och CF kan hämma nedbrytningen av TCE. I webseminariet ITRC (2008c) beskrivs alla de hittills kända hämmande kloralifaterna visavi olika nedbrytningssteg.

Det är alltså till fördel om *Dehalococcoides* föreligger eftersom potential då finns att reduktivt bryta ned VC. Det kan vara av stor betydelse att undersöka om ett område innehar *Dehalococcoides*. I vissa fall kan de finnas i akvifären men inte i tillräckligt aktivt tillstånd (eller i tillräckligt antal). Det kan då vara en fördel att undersöka vad som begränsar nedbrytningen och därefter utföra FNS (info om FNS ges i separat avsnitt samt i bilaga "Bakgrund och status"). Status avseende *Dehalococcoides* kan undersökas med DNA-teknik (ESTCP, 2005). Eftersom inte alla typer av *Dehalococcoides* kan utföra fullständig deklorering till eten så är det viktigt att först klarlägga de DNA-sekvenser som är specifika för sådan nedbrytning.

Figur 5 och figur 6 ger delvis kompletterande information om reduktiv deklorering på några ytterligare klorerade alifater. Principiellt sker reduktiv deklorering på likartat sekventiellt sätt även för kloreter: 1,1,1-TCA -> 1,1-DCA -> CA -> etan och för klorometaner: CT -> CF -> DCM -> CM -> metan.

En relativt nypptäckt typ av reduktiv deklorering är anaerob dikloreeliminering (kallas även dihaloeliminering). Den skiljer sig från ovan beskrivna mikrobiella reaktiva deklorering i bl.a. det att mikroorganismen samtidigt ersätter två klor på en klorerad alkan (d.v.s. alifat med enkelbindning mellan kolen, t.ex. DCA, TeCA) med en dubbelbindning (Chen m.fl., 1996; Culubret m.fl., 2001). Detta innebär att för klorerade C2-alifater utförs reaktionstypen på klorerade alkaner. Reaktionen kan ske både biotisk och abiotisk, figur 6 (se "dichloroelimination" i förklaringsruta).

Även dikloreeliminering sker alltså under geokemiskt reducerade förhållanden (låg redox). Det klorerade kolväta spelar rollen som elektronacceptor (i likhet med reduktiv deklorering ovan). Biotiskt kan reaktionen ibland generera energi till organismen. Nyligen fann De Wildeman m.fl. (2003) att mikroorganismen *Desulfitobacterium dichloroeliminans* kunde bryta ned bl.a. 1,2-DCA respiratoriskt utan att reaktionen var baserad på hydrogenolys (reduktiv deklorering). Reaktionen ansågs istället vara dikloreeliminering. Härvid avspjälkades (troligen samtidigt) de två klorerna under bildandet av en dubbelbindning (eten). Mikroorganismerna nyttjade de klorerade kolvätena som kol- och energikälla varvid fullständig mineralisering erhöles. Reaktionen anges även kunna ske i frånvaro av externa elektrondonatorer (Culubret m.fl., 2001).

Dikloreelimineringens betydelse för NS av klorerade alkaner är inte fullt klarlagd men

bedöms preliminärt ge begränsat bidrag till den totala NS-reduktionen av vissa klorerade alkaner. WSRC (2006c) anger att den biotiskt är högst sannolik för nedbrytning av 1,1,2,2-TeCA, 1,1,2-TCA samt 1,2-DCA under anaeroba förhållanden. Dikloreeliminering kan även ske co-metaboliskt och abiotiskt (beskrivs i följande avsnitt).

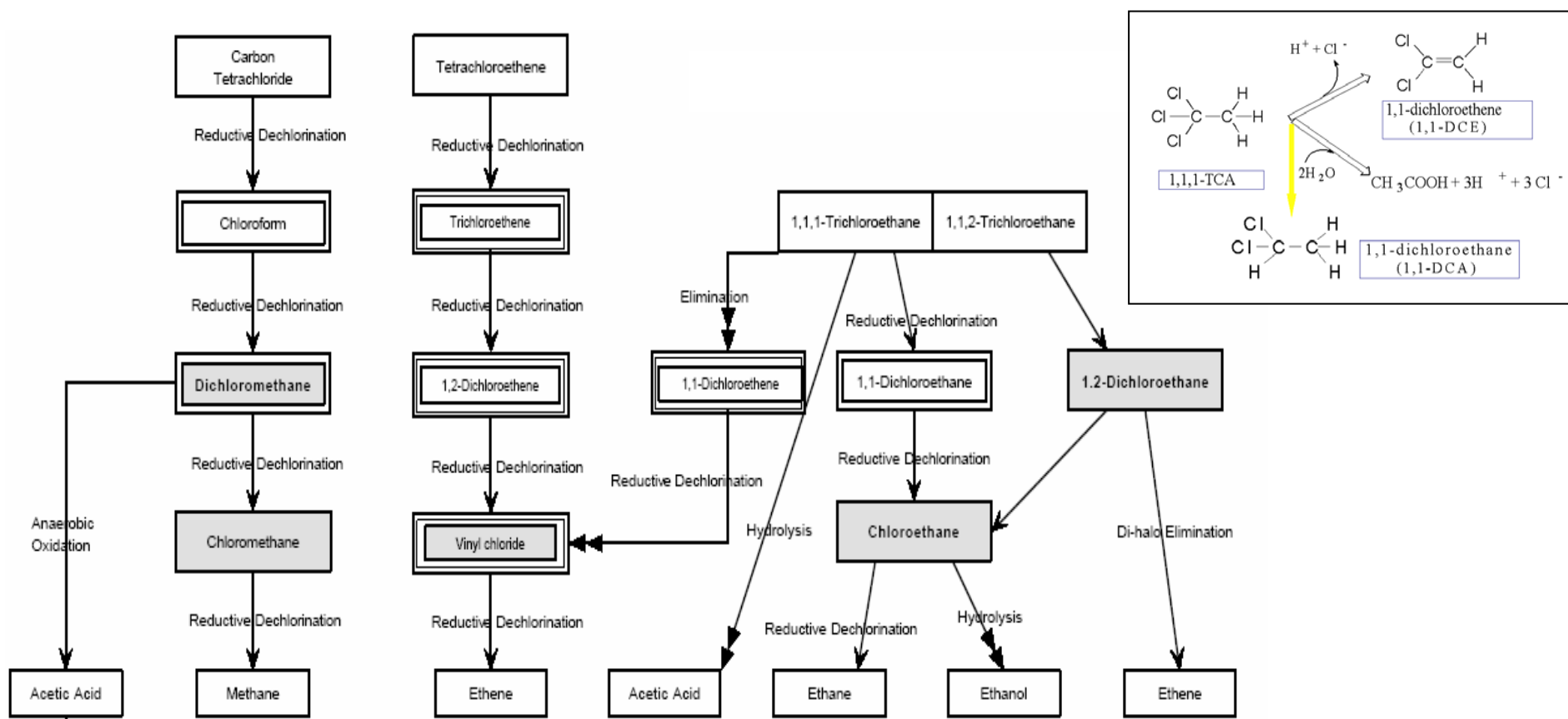
Det kan slutligen nämnas att det finns en speciell (och udda) anaerob dekloreringsreaktion som kallas anaerob fermentation (Bradley och Chapelle, 2000b). Den synes främst gälla för nedbrytning av VC (även andra kloralifater kan fermenteras, se separat avsnitt "sammanställning reaktioner") och kan sägas till del ingå under elektronacceptorreaktioner. Med "till del" menas att reaktionstypen egentligen låter det klorerade kolvätet tillfälligt agera både som elektronacceptor och elektrondonator men i slutändan som elektronacceptor för tillväxt och energi (härav likhet med reduktiv deklorerings). I princip är alltså detta en vanlig fermentationsprocess med den lilla egenheten att den utförs på en lågklorerad alifat. Det är oklart om anaerob fermentation av VC och andra kloralifater är en betydande faktor i deras totala NS-reduktion.

Sammantaget, anaerob reduktiv dekloreringsprocess är den viktigaste processen för mikrobiell nedbrytning av högklorerade alifater. Om mikroorganismen kan generera metaboliskt användbar energi i denna process så kallas processen även för halorespiration. Kartläggning och klassificering av dessa mikroorganismer är under utveckling. De inkluderar metanogener, sulfatreducerare, och deklorerande bakterier.

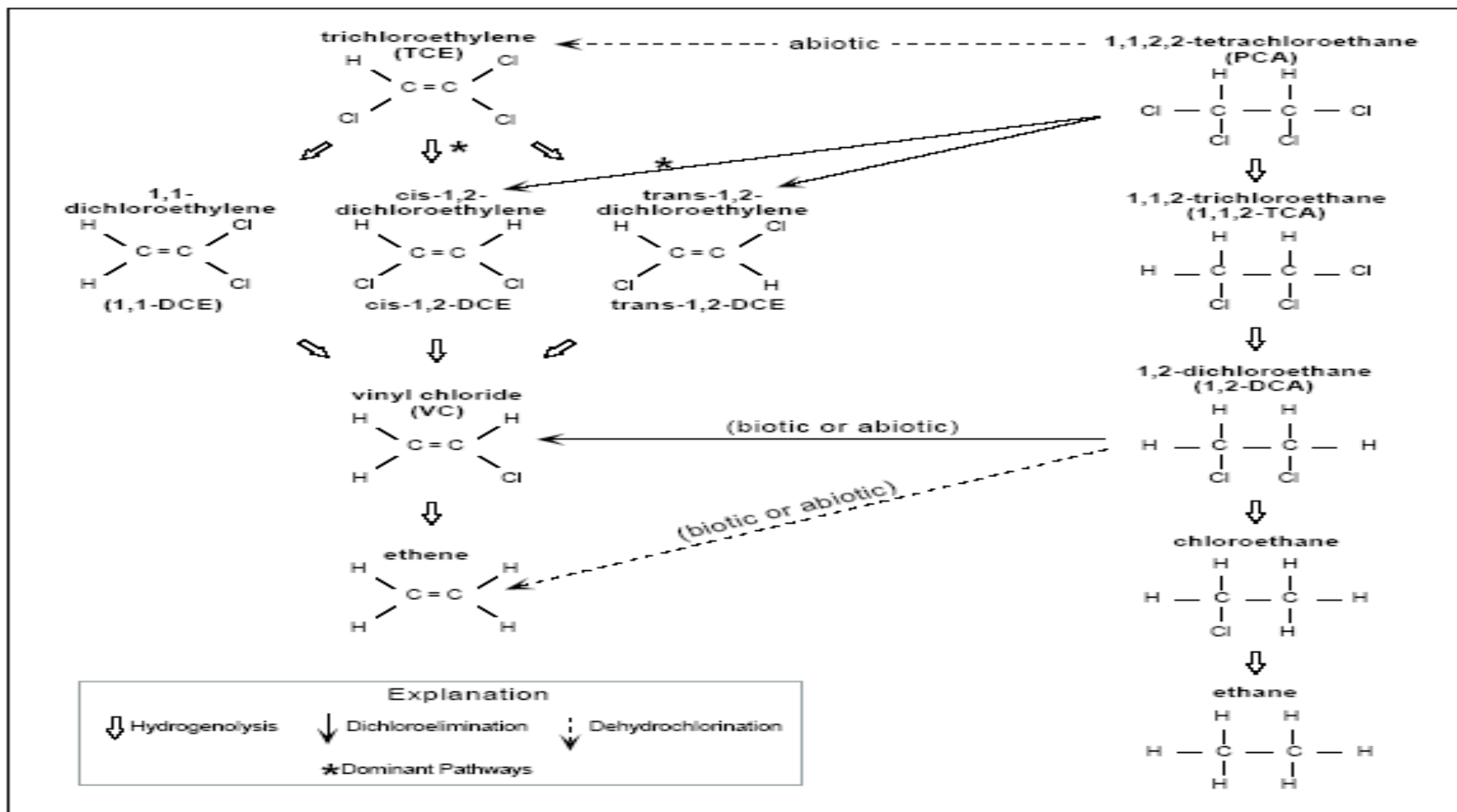
I praktiken är de mikroorganismer som kan deklorera högklorerade alifater, t.ex. PCE och TCE till *cis*-1,2-DCE, allestädes närvarande. Det gäller dock inte de som kan deklorera *cis*-1,2-DCE och VC till eten. De reaktionerna synes endast kunna utföras av ett fåtal organismer och de finns inte överallt. Den fullständiga dekloreringsprocessen från PCE till eten, och eventuellt till etan, har hittills endast visats kunna utföras av *Dehalococcoides ethenogenes*. Närvaro av signifikanta halter av DCE och VC i grundvattnet indikerar vanligtvis att organismen inte finns eller att den är inaktiv. Dock ska tilläggas att Flynn m.fl. (2000) erhöll fullständig dekloreringsprocess av PCE till eten i närvaro av en blandad bakteriekultur (ej definierad) som inte innehöll *Dehalococcoides*.

På senare tid har man funnit att reduktiv deklorerings/halorespiration kräver närvaro av väte. Det synes viktigt att en akvifer med klorerade alifater, som skall mikrobiellt dekloreras, innehåller dels mikroorganismer som kan producera väte, dels andra mikroorganismer som kan utföra dekloreringsprocessen. De förra producerar vätet genom fermentation av organiska föreningar (t.ex. humus eller antropogena). Själva fermentationen kräver inga externa elektronacceptorer och den ger mindre energi/enhet substrat till organismen än oxidationsreaktioner. I det senare fallet nyttjas externa elektronacceptorer. Härav sker fermentation vanligtvis då dessa elektronacceptorer inte är närvarande (lågt redox).

Det kan slutligen nämnas att fermentation kan delas in i primär och sekundär. Primär fermentation sker med socker, aminosyror och/eller fett som bildar acetat, format, alkoholer, laktat, propionat, butyrat m.m., samt koldioxid och väte. Fastän väte vanligtvis bildas så kan primär fermentation även ske utan produktion av väte. Sekundär fermentation är egentligen fermentering av de mellanprodukter som bildas vid primär fermentation. Vid sekundär fermentation bildas alltid väte men processen sker endast om halten väte är låg. Detta innebär att sekundär fermentation endast sker då det parallellt finns vätekonsumtion, t.ex. bakterier som nyttjar väte för reduktiv dekloreringsprocess. Om det inte finns någon extern elektronacceptor (t.ex. klorerad alifat, geokemisk dito) så kommer vätet att konsumeras av metanogener som bildar metan.



Figur 5. Nedbrytningsätt för CT, PCE och TCA (US EPA, 1999b). Enkelpil: biotiska reaktioner. Dubbelpil: abiotiska reaktioner. Piltyp/reaktionssätt från 1,1-DCE och 1,2-DCA kan även ske biotiskt/abiotiskt (se likartat schema i RTDF, 1997). Förutom angivna reaktionstyper (främst reduktiv deklorering) gäller: Aerob mineralisering till CO_2 : DCM, CM, VC, CA, 1,2-DCA. Aerob co-metabolism till CO_2 i närvaro av toluen: TCE, 1,2-DCE, VC, 1,1-DCE. Aerob co-metabolism till CO_2 i närvaro av metan: CF, DCM, TCE, 1,2-DCE, VC, 1,1-DCE, 1,1-DCA. Förklaring av förkortningar, se separat kapitel. Bild uppe till höger: I detalj, de tre olika nedbrytningsvägarna för 1,1,1-TCA (WRHSRC, 2003, hänvisar till Vogel och McCarty, 1987).



Figur 6. Anaeroba nedbrytningssteg (biologiska och icke-biologiska/abiotiska) för ursprungsföreningarna TCE och 1,1,2,2 PCA (US EPA, 1999d). De två vänsterriktade piltyperna från 1,2-DCA är troligtvis där felaktigt omkastade (dikloreeliminering innebär att två klor tas bort).

2.1.2 Elektronondonator reaktioner

Dessa reaktioner ingår i begreppet oxidationsreaktioner. De klorerade alifaterna agerar som elektronondonatorer och geokemiska ämnen agerar som elektronacceptorer (syre, nitrat, järn, sulfat etc.). Vid elektronondonator-reaktioner nyttjas det klorerade kolvätaet som kol- och/eller energikälla av mikroorganismerna. I motsats till reduktiv deklorering bildas i detta fall inga klorerade alifater med samma antal kol men med mindre antal klor. Istället bildas bl.a. CO₂.

Reaktionerna kan ske under ett stort redox-intervall, men går snabbast under syrerika förhållanden. I princip, ju längre ned på redoxstegen (se figur 1 i föregående kapitel) desto sämre energiutnyttjande för mikroorganismen och desto långsammare nedbrytning (långsammare reaktionshastighet). Däremot, ju mindre andel klor i molekylerna desto snabbare sker nedbrytning under i övrigt samma redoxförhållande. Föreningar som i denna process kan brytas ned snabbast och lättast är lågklorerade alifater som t.ex. vinylklorid (VC), dikloreten (DCE) och diklorethan (främst 1,2-DCA).

I det följande görs en uppdelning av elektronondonator-reaktioner (d.v.s. oxidationsreaktioner) dels under aeroba förhållanden, dels under anaeroba förhållanden.

2.1.2.1 Aeroba förhållanden

Nedbrytning av klorerade alifater under aeroba förhållanden sker endast på låg - måttligt klorerade dito. Reaktionerna går vanligtvis via bildandet av epoxider (existerar vanligtvis bara under kort tid).

Enligt US EPA (2006d) har aerob mikrobiell tillväxt på TCE och PCE som elektronondonatorer aldrig rapporterats. Bland de klorerade etenerna är det främst VC som kan genomgå sådan nedbrytning (och mineralisering). Under dessa aeroba förhållanden nyttjas VC mikrobiellt som ensam kol- och/eller energikälla och nedbrytningen går relativt snabbt (halveringstid på 8 dagar finns angivet, se avsnitt nedan om halveringstider). Även DCE har relativt nyligen visats kunna genomgå aerob nedbrytning (Bradley och Chappelle, 2000). Men mikrobiell aerob oxidation av klorerade alifater med ännu högre kloreringsgrad verkar inte utföras i någon betydande utsträckning.

Samtidig förekomst av VC och hög syrehalt är mycket sällsynt i en plyn. Potential för KNS av VC och DCE under aeroba förhållanden är dock vanligtvis starkt begränsad. Detta beror på att föroreningsplymen i de allra flesta fall är anaerob i de delar som innehåller VC och DCE. Eftersom VC är relativt svårt att bryta ned under anaeroba förhållanden kan detta resultera i uppkoncentrering av VC i plynområden med lågt redox. Aktiv transformation av denna del av plyn till aeroba förhållanden via t.ex. FNS är vanligtvis dyrt och anses opraktiskt (nya rön har dock visat att det finns vissa mikroorganismer som har förmågan att anaerobt bryta ned bl.a. VC, både reduktivt och oxidativt, se föregående och nästa avsnitt).

Aerob nedbrytning av DCE och VC sker normalt endast i den allra nedersta/ytte delen av plyn där anaeroba förhållanden naturligt kan övergå i aeroba dito, förutsatt att syrerikt vatten kommer in samt att syret inte konsumeras av andra mikrobiella oxidationsreaktioner. Därtill, om det föreligger syrerikt regn-/ytvatten som kan komma ned i plyn med VC/DCE så kan det ske en signifikant nedbrytning av dessa i just kontaktytan mellan regn/yttvattnet och grundvattenplymen.

Generellt anses idag gränsen för metaboliska elektron-donatorreaktioner gå mellan DCE och TCE. En eventuellt intressant fråga är huruvida signifikant aerob metabolisk oxidation av klorerade etener slutar vid DCE eller om det är möjligt även för TCE. Enligt Meza m.fl. (2003) och Wang och Cutright (2001) så kan det eventuellt finnas (osäkra) indikationer på aerob metabolisk nedbrytning av TCE i labtester med speciella bakteriekulturer men de synes i så fall gå långsamt. Som nämnts inledningsvis, samt angivet av Bradley (2003), så hade det fram till 2003 inte presenterats några data som bevisade att TCE och/eller PCE skulle kunna mikrobiellt nyttjas som primärt substrat under aerob mikrobiell nedbrytning. Co-metabolisk nedbrytning av TCE under aeroba förhållanden finns däremot klarlagt (beskrivs nedan).

Vid test med kulturer av mikroorganismer bör beaktas att organismerna kan ha tagits från en omgivning som är co-metaboliskt stimulerande och att den co-metabola egen-skapan på t.ex. TCE hypotetiskt fortsätter en kort tid efter att det inducerande ämnet (som stimulerar den co-metabola nedbrytningen av det klorerade kolvätaet) tagits bort. Detta skulle då felaktigt kunna tolkas så att TCE brutits ned metaboliskt aerobt.

2.1.2.2 Anaeroba förhållanden

Oxidativa anaeroba reaktioner för nedbrytning av klorerade alifater är långt ifrån klarlagda. Identifiering och klargörande av underliggande mekanismer vid dessa reaktioner på klorerade etener är och har varit problematiskt eftersom det är svårt att framställa renkulturer av de anaeroba organismerna. Därtill synes det framkomma mer och mer data som indikerar att oxidativ anaerob nedbrytning av klorerade alifater egentligen utförs genom ett samspel av olika mikroorganismer (Bradley, 2003).

De (hittills kända) anaeroba elektron-donator-reaktionerna gäller enbart VC och DCE och det synes vara så att de mikrobiellt anaerobt oxideras och mineraliseras enbart som del i energimetabolismen. Organismerna synes inte använda de klorerade alifaterna som substrat för cellupbyggnad (US EPA, 2006d; Bradley, 2003).

Det var egentligen inte förrän 1996 som man kunde fastställa att VC kan mikrobiellt oxideras (och mineraliseras) under anaeroba förhållanden (Bradley och Chapelle, 1996). Oxidationen skedde i närvaro av Fe^{3+} -oxider som är relativt vanligt förekommande i akvifärer. Dessförinnan ansågs mikrobiell del i NS vara försumbar avseende nedbrytning av VC. Reduktiv deklorering av VC skedde ju i flertal fall inte i någon betydande utsträckning (detta var alltså flera år innan man fick upp ögonen för *Dehalococcoides* sp., se föregående avsnitt). Eftersom VC är mycket toxiskt, och inte sällan naturligt upplagras i de anaeroba akvifärerna, ansågs NS härav generellt inte vara lämpat på klorerade eten-förorenade akvifärer (biologisk nedbrytning ska ju vara en betydande del i den totala NS-processen för att NS ska beaktas som ett relevant saneringsalternativ). När man nu visade att VC kan oxideras anaerobt (som kol- och/eller energikälla) så öppnades potentialen, och framför allt det vetenskapliga beviset, för att vissa plymer kunde inneha låga VC-halter.

Mn^{4+} -oxider har starkare elektron-acceptorpotential än Fe^{3+} -oxider. Om halter av Fe^{2+} och/eller Mn^{2+} är höga i akvifären samtidigt som VC-halter är låga så kan detta vara en indikation på att anaerob oxidation av VC sker i plymen. Eventuellt intressant att notera är att ovan nämnde Bradley några år senare fann anaerob oxidativ DCE-nedbrytning och att denna reaktion verkade vara beroende av VC-halter i grundvattnet. DCE mineraliserades inte i någon större utsträckning förrän VC-halten var låg. Mineraliseringen av

DCE, d.v.s. dess anaeroba oxidation, var hastighetsbegränsad av närvaro av VC. Man fann också att signifikant mineralisering av DCE krävde en starkare elektronacceptor (d.v.s. en starkare oxidant) än Fe^{3+} -oxider. Det var då en logisk utveckling när man fann att Mn^{4+} -oxider kunde signifikant mineralisera DCE (Bradley m.fl., 1998).

En ännu starkare oxidant än Mn^{4+} är ju NO_3^- (se redoxavsnittet). Denna ligger redoxmässigt strax under vad som kan kallas för aerobt. Oxidativ nedbrytning av VC med nitrat har dokumenterats och kan beskrivas enligt följande formel (WDNR, 2003):



Motsvarande information för nedbrytning av DCE har inte gått att finna. Eftersom det finns angivet i litteraturen att aerob oxidation kan mineralisera DCE samt att Mn^{4+} -oxider anaerobt kan nyttjas för att mineralisera DCE borde även nitrat kunna vara elektronacceptor för oxidation och mineralisering av DCE.

Anaerob oxidativ nedbrytning av DCE och VC är intressant eftersom dessa ämnen (i fallet DCE främst *cis*-DCE) koncentreras vid alternativ reaktiv deklorering. Det kan alltså i vissa fall vara så att anaerob oxidation har signifikant påverkan på mineraliseringsgraden av *cis*-DCE och VC.

I en akvifär med redox motsvarande Fe^{3+} eller högre är VC energimässigt fördelaktigare för mikroorganismer i form av elektron-donator. Om DCE ska agera som elektronacceptor eller donator beror mer på dess koncentration i förhållande till Mn^{4+} (och/eller i viss mån Fe^{3+} och/eller vissa humusämnen som i vissa fall också kan agera som elektronacceptorer) samt i viss mån på närvarande VC-halter. US EPA (2006d) anger att om *cis*-DCE halten är låg och det finns relativt hög halt av främst Mn^{4+} (Fe^{3+} kan också gå men omfattning/hastigheten av reaktionerna blir då avsevärt lägre) kan *cis*-DCE brytas ned och mineraliseras oxidativt anaerobt. Vid omvända förhållanden (relativt hög halt av *cis*-DCE, etc.) kan *cis*-DCE reaktivt dekloreras till VC. Förutsatt att det finns tillgängligt Fe^{3+} (och/eller Mn^{4+} etc.) kan det härav bildade VC mineraliseras via anaerob oxidation. Dessa reaktioner och motsvarande mikroorganismer kan alltså ge lika signifikant bidrag till haltreduktion av lågklorerade etener som gruppen *Dehalococcoides* sp. kan via reaktiv deklorering. Kunskapen om dessa anaerobt oxiderande organismer är dock liten.

Det ska slutligen nämnas att naturliga humussyror synes kunna bidra till signifikant oxidativ anaerob nedbrytning av klorerade alifater. Ovan anges att elektronacceptorer ganska högt upp på redoxstegen krävs för signifikant oxidativ attack på DCE. Det finns nu indikationer på att mikrobiell oxidation av DCE och VC eventuellt kan ske vid redox som krävs för metanogener i närvaro av humus. Mineraliseringen har föreslagits ske samtidigt som humus agerar som elektronacceptor (Bradley, 2003).

2.1.3 Co-metabolism

I vissa fall kan nedbrytning av klorerade kolväten ske ”co-metaboliskt”. Sådan nedbrytning sker utan någon direkt metabolisk nytta för mikroorganismen. Nedbrytningen sker samtidigt/parallellt med metabol (nyttogivande/energigivande för cellen) nedbrytning av vanlig energikälla. I vissa fall kan nedbrytningen också fortsätta en viss (kort) tid efter att själva energikällan konsumerats.

Nedbrytningen, som är långsam, går vanligtvis enligt 1:a ordningens förlopp och katalyseras av vissa mikroorganismers enzym. Dessa enzym används egentligen för att bryta ned vanlig energikälla men kan ibland, då nämnda klorerade alifater kommer i kontakt med enzymet, "av bara farten" också bryta ned dessa. Dock sker alltså denna nedbrytning utan att organismen tjänar något på det. Därtill, co-metabolisk nedbrytning av klorerade alifater förstärker inte nedbrytningen av energikällan. Co-metabolism av klorerade alifater kan ske aerobt eller anaerobt.

Co-metabolisk nedbrytning kan i vissa fall vara till nackdel för mikroorganismen. Bildade nedbrytningsprodukter kan blockera enzymet/enzymerna så att det/de inte kan utföra sina normala nedbrytningsreaktioner (d.v.s. nedbrytning av vanlig energikälla via kol- och energivinst till koldioxid och vatten). I normala fall, när co-metabolism inte blir hämmad, är den till stor fördel eftersom den inte genererar toxiska mellanprodukter i form av t.ex. VC. Föreligger VC kan aerob co-metabolism mineralisera VC.

Co-metabolisk nedbrytning av klorerade alifater är inte är vanligt förekommande och är relativt långsam. Halveringstider av mellan flera år upp till ca 20 år har angetts (Wymore m.fl., 2007). Omfattningen beror på bl.a. typ av energikälla, dess nedbrytbarhet och koncentration samt redox. Detta kan utnyttjas vid s.k. förstärkt naturlig självrening (FNS) genom aktiv tillsats in situ av energikälla. Enligt Olaniran m.fl. (2006) har man visat att tillsats av naturvänliga energikällor som glukos, sukros och jästextrakt signifikant kan öka den co-metaboliska nedbrytningen av både *cis*-DCE och *trans*-DCE. Någon jämförelse med t.ex. stimulerad anaerob reduktiv deklorering anges dock inte.

2.1.3.1 Aerob co-metabolism

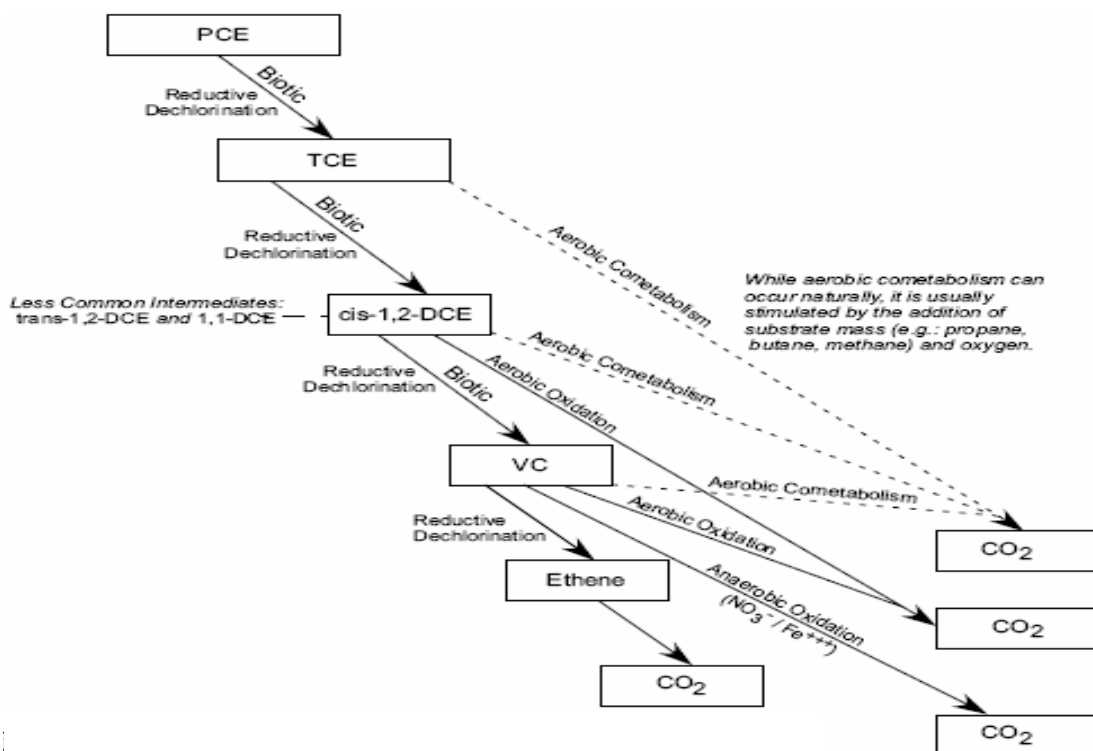
Nedbrytning via *aerob co-metabolism* innebär att det klorerade kolvätet av en tillfällighet blir nedbrutet under aeroba förhållanden av mikroorganismer som har enzymssystem av typen oxygenas (oxygenas kan oxidera t.ex. metan, metanol, eten, propan, aromatiska kolväten, ammonium, isopren och vinylklorid). Enzymsystemen används för cellulär metabolisk nedbrytning av substrat. Substratet kan vara metan, toluen eller andra likartade nedbrytbara energikällor som har migrerat in i den aeroba delen av akvifären (Bradley, 2003).

Aerob co-metabolisk nedbrytning och mineralisering av klorerade alifater sker främst för medel-/lågklorerade alkener, men är även rapporterat för högklorerad PCE (i mix med andra kloreter) efter initial stimulering med energikällan toluen (Shim m.fl., 2001).

Vid nedbrytningen produceras CO₂ som vanligtvis bildas via tillfälliga epoxider. Den aeroba co-metaboliska nedbrytning av PCE anses under naturliga förhållanden vara fältmässigt mycket långsam (brukar ibland inte anges att överhuvudtaget ske), medan motsvarande nedbrytning av TCE kan gå snabbare (indikation på fältbaserade halveringstider kan fås utifrån tabell 2, främst labbaserade).

Aerob co-metabolism på klorerade alifatförorenade akvifärer bedöms i de flesta fall vara av ringa betydelse vid naturlig självrening. Om en anaerob plym av kolväten (t.ex. aromatiska) och klorerade alifater skulle blandas med kontinuerligt tillskott av syrerikt vatten så att det totalt sett genereras en aerob plym så föreligger dock signifikant potential för co-metabolisk nedbrytning klorerade alifater ("signifikant potential" gäller dock sannolikt inte för högklorerat PCE).

Av detta fås att co-metabolisk nedbrytning av klorerade etener kan påskyndas genom tillförsel av syre och energikälla (t.ex. metan) förutsatt att akvifären innehåller tillräckligt med aeroba mikroorganismer som kan oxidera kolvätet (i metans fall organismer av typen metanotrofer). Ju mer högklorerat kolvätet är desto svårare är det dock att på detta sätt få till stånd en nedbrytningshastighet som är konkurrenskraftig gentemot andra biologiska angreppssätt (t.ex. förstärkt naturlig självrening under anaeroba förhållanden med tillsats av energikälla via reductiv deklorering). I figur 7 ges exempel på några möjliga aeroba co-metaboliska reaktionsvägar på klorerade etener.



Figur 7. Några vanliga nedbrytningsreaktioner av klorerade etener samt möjliga aeroba co-metaboliska steg (WDNR, 2003).

Vad gäller klorerade etaner så har Kim m.fl. (2002) visat att 1,1,1-TCA och 1,1-DCA kan brytas ned co-metaboliskt under aeroba förhållanden i lab, förutsatt stimulans av butan (de visade detta även för 1,1-DCE). Liknade erfarenheter har erhållits i fält via injektion av mikroorganismer, men reaktionerna synes med tiden avstanna, troligen p.g.a. att de tillsatta organismerna utkonkurrerades/dödades av platsspecifika organismer (WRHSRC, 2003).

2.1.3.2 Anaerob co-metabolism

Nedbrytning av klorerade alifater via *anaerob co-metabolism* är än så länge långt ifrån klarlagd. Mekanismen anses innebära att det klorerade kolvätet av en ren tillfällighet blir deklorerat genom att det används som surrogat-elektronacceptor, fastän cellen inte har någon energivinst med denna reaktion. Omfattning/hastighet är delvis beroende på typ av molekyl och redox. Under anaeroba förhållanden bör det föreligga ganska stort antal mikroorganismer per ml vatten av s.k. sulfatreducerare, metanogener och/eller acetogener för att denna typ av nedbrytning ska vara märkbar. Anaerob co-metabolism

anses kunna ske för alla klorerade etener i de flesta miljöer men är ineffektiv (Wiedemeier, 2000b; AFCEE, 2007; US DOE, 2006c). Även vissa klorerade etaner, t.ex. TCA, anses kunna brytas ned via anaerob co-metabolism, tabell 6, men processen är långsam.

2.1.4 Sammanfattning av mikrobiell omsättning av klorerade alifater

Mikrobiellt medierad oxidation av klorerade alifater verkar fungera enbart vid omsättning av VC och DCE. För närvarande finns inget som tyder på att PCE och TCE kan brytas ned via mikrobiella anaeroba oxidativa processer. Det finns heller inga tillräckliga bevis för att fastställa att TCE och/eller PCE kan utnyttjas som primärt substrat under aerob mikrobiell nedbrytning (Bradley, 2003). Däremot finns det, enligt nämnde Bradley, bevis på att PCE och TCE kan brytas ned co-metaboliskt under aeroba förhållanden. Nedbrytningen går dock långsamt/mycket långsamt. Det kan här nämnas att RTDF (1997) (som alltså utkom sex år före Bradleys rapport) anger att PCE inte kan brytas ned co-metaboliskt under aeroba förhållanden, utan enbart ske under anaeroba dito. Reduktiv deklorering av PCE och TCE är alltså den enda kända mikrobiella process som kan ske med signifikant hastighet på dessa högklorerade etener under naturliga självreningsförhållanden. De klorerade alifaterna agerar då som elektronacceptorer och den primära elektrondonatorn är väte för denna typ av reaktion.

I kapitel 4 ges en sammanställning av de flesta idag kända mekanismer för mikrobiell omsättning av klorerade alifater.

2.2 Abiotisk nedbrytning

Abiotisk (icke-biologisk) nedbrytning av klorerade alifater förekommer. Den styrs bl.a. av temperatur, pH, redox, lämpliga mineraler och reaktionsytor. De abiotiska nedbrytningen är relativt sällsynt och har betydligt längre halveringstider, jämfört med mikrobiell nedbrytning av motsvarande förening. Främst klorerade alkaner, men även klorerade alkener, kan påverkas av denna reaktionstyp.

De flesta abiotiska reaktioner är identifierade under anaeroba förhållanden. Detta kan bero på att sådana förhållanden är de vanligast förekommande i kloralifat förorenade akvifärer. Exempel på anaeroba abiotiska reaktioner ges i figur 6 och figur 8.

En av processerna i figur 8 är dehydrodeklorering. Denna kallas alternativt dehydrodeklorination eller förenklat dehydroklorination eller dehydroklorering och en bredare benämning är dehydrohalogenation eller dehydrodehalogenation. Dehydrodeklorering innebär att både ett väte och ett klor tas bort från molekylens samtidigt som en bindning läggs till mellan kolen. Är ursprunget en alkan så bildas en alken. Exempelvis, detektering av 1,1-DCE kan eventuellt tyda på abiotisk nedbrytning av 1,1,1-TCA (kan dock även ske mikrobiellt). Ett annat exempel är PCA, som kan omvandlas abiotiskt till TCE under metanogena förhållanden, enligt USGS (2006).

Vidare har man nyligen funnit att även klorerade etener kan omvandlas abiotiskt och då bilda alkyner, d.v.s. molekyler med trippelbindning (t.ex. acetylen, se kapitel 4 nedan som sammanfattar alla reaktioner på klorerade alifater). AFCEE (2007b) anger att acetylen (C_2H_2) kan bildas abiotiskt från TCE via reaktioner med järnsulfid och järndisulfid. Hur denna reaktion sker anges inte men man kan anta att dehydroklorering och/eller

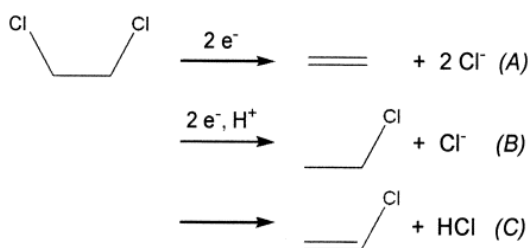
dikloreeliminering (se nedan) till del är involverat. I båda fallen bildas en extra bindning mellan kolen (d.v.s. i detta fall trippelbindning utifrån dubbelbindning). Förekomst av acetylen kan utgöra indikator på abiotisk nedbrytning av PCE och/eller TCE (Englöv m.fl., 2007).

Förutom dehydrodeklorering kan ytterligare tre typer av reaktioner ske abiotiskt. Vid den första typen, dikloreeliminering (även kallat "β-elimination"), som är exemplifierat för 1,2-DCA i figur 8, elimineras ett klor på vardera enkelbundet, närbeläget kol, varvid dubbelbindning bildas (t.ex. klorerad alkan blir alken). Enligt figur 6 kan denna reaktion i vissa fall även ske biotiskt (troligtvis co-metaboliskt).

Den andra typen, reduktiv hydrogenolysis (figur 8) som är detsamma som reduktiv deklorering, beskrivs i tidigare avsnitt. Även denna kan ske både biotiskt och abiotiskt.

Den tredje typen, som inte är medtagen i figur 8, är hydrolys. Det är en mycket långsam process för bl.a. PCE och TCE men kan ske med signifikant hastighet för TCA och PCA (halveringstider, se följande avsnitt). Reaktionsprodukter kan t.ex. vara syror eller alkoholer, ibland ej fullständigt deklorerade. Enligt USGS (2006) kan hydrolys ske av klorerade etaner under både anaeroba och aeroba förhållanden. Hastighet beror även här av bl.a. av klor/kol-förhållande och klorplacering.

Reaktionerna i figur 8 är vanligast för klorerade alkaner. De utförs under lågt redox. Redoxgränsen för när dessa reaktioner inte sker beror bl.a. på den klorerade alifatens klor/kol-förhållande, dess klorplacering och typ av reaktion. DeWildeman m.fl. (2003) anger att 1,2-DCA kan genomgå alla reaktionerna i figur 8 både abiotiskt och biotiskt under relativt hög redox och även rent biotiskt under anaeroba förhållanden. Som nämnts ovan kan TCE omvandlas abiotiskt till en alkyn, men endast under relativt lågt redox.



Figur 8. Några möjliga abiotiska dekloreringssteg, här exemplifierade för 1,2-DCA som för denna förening kan vara både abiotiska och biotiska (De Wildeman m.fl., 2003):

A/ dikloreeliminering

B/ reduktiv hydrogenolysis

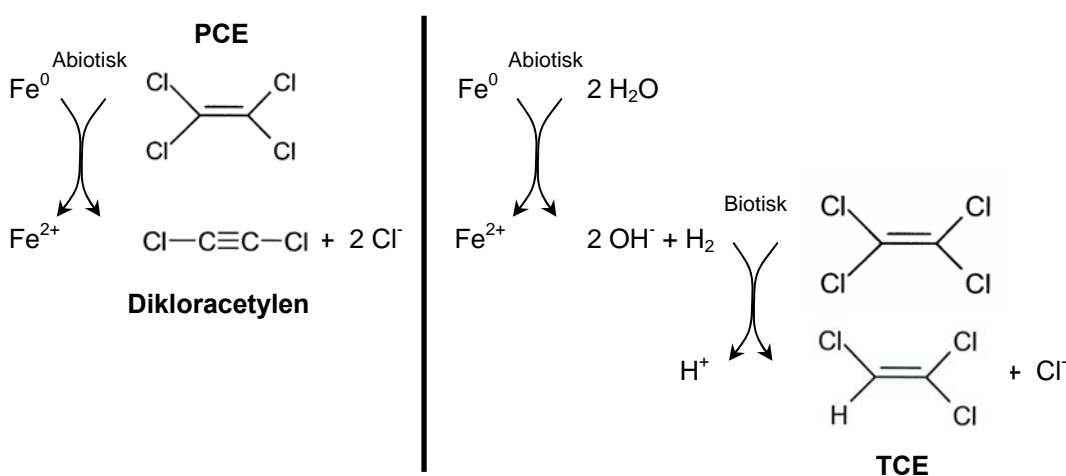
C/ dehydrodeklorering

Abiotiska, icke-katalyserade, processer är alltså i allmänhet långsamma, inte minst då anaeroba förhållanden föreligger, men kan spela en roll för nedbrytning av vissa klorerade alifater då de biologiska processerna går långsamt. 1,1,1-TCA kan abiotiskt transformeras både via hydrolys och via eliminering, medan klorethan och klormetan kan bli transformerade via hydrolys.

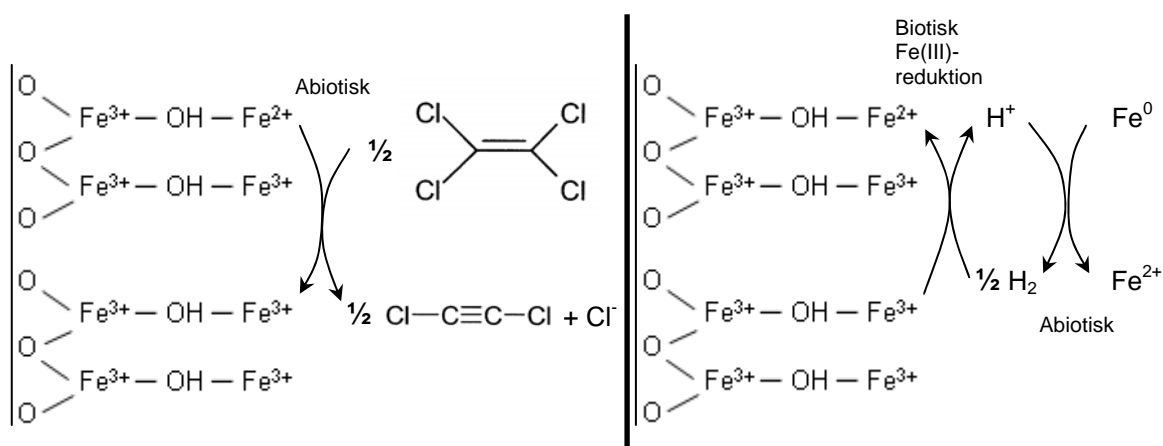
Som indikeras ovan och utifrån de begränsade utgångsämnen som ges i figur 6, figur 7 och figur 8 verkar abiotiska reaktioner vara mer frekventa på klorerade alifater med enkelbindningar (klorerade alkaner) än med dubbelbindningar (klorerade alkener). McCarty (1997) anger att TCA är det enda klorerade lösningsmedel som kan transformeras kemiskt (abiotiskt), oavsett förhållanden i grundvattnen (alltså även aeroba dito),

med inte alltför låg hastighet (som enligt McCarty motsvarar full nedbrytning under max 10-20 år).

Emellertid indikerar senare erfarenheter att även höglorerade alifater kan genomgå abiotisk nedbrytning (av annan form än hydrolys; hydrolys synes ha mycket lång halveringstid enligt tabell 4). Enligt Wrenn (2004) kan PCE reagera direkt på ytan av nollvärt järn och bilda dikloracetylen. Vid denna reaktion avspjälkas två kloratomer samtidigt (reaktionen bör då vara av typen dikloreeliminering). Det nollvärda järnet överförs till tvåvärt järn. Likartad reaktion anges kunna ske med tvåvärt järn, bundet på yta av rost, figur 9 och figur 10. (även på magnetit och ”grön rost” finns angivet, ESTCP, 2008b). Bildat dikloracetylen kan, förutsatt bl.a. närvaro av väte, genomgå reaktiv deklorering till kloracetylen och vidare till acetylen.



Figur 9. Till vänster: Abiotisk reaktiv deklorering med nollvärt järn. Till höger: Korrosion i vatten av nollvärt järn, kopplat till katodproducerat väte som supportar biologisk reaktiv deklorering.



Figur 10. Till vänster: Abiotisk reaktiv deklorering med sorberat Fe(II). Till höger: Biologisk regenerering av Fe(II), kopplat till abiotisk produktion av väte med nollvärt järn.

Som framgår av figur 9 kan nollvärt järn i vatten även spjälka upp två vattenmolekyler till två hydroxyljoner och en vätemolekyl. Detta väte kan nyttjas biotiskt som elektron-donator för reduktiv deklorering av t.ex. PCE (varvid bildas TCE, kloridjon, vätejon). Reaktionsförloppet är i detta fall ett samspel mellan abiotisk produktion av väte och biotisk deklorering.

Biologiska reaktioner kan ibland vara nödvändiga för att upprätthålla vissa abiotiska reaktioner (US EPA, 1998; Van Eekert m.fl., 1998). Exempel ges i figur 9 och figur 10. US DOE (2006) menar att hydrogenolysis (som framför allt är biotiskt), reduktiv eliminering samt diklorelimination vanligtvis inte sker abiotiskt på klorerade alifater, förutsatt att det inte samtidigt finns eller har funnits biologisk aktivitet som genererat förutsättningar för reaktionerna (exemplifierat i nämnda figurer).

Som ytterligare exempel kan nämnas att mikrobiellt bildade järnsulfid-utfällningar/-mineraler (FeS) i anaeroba områden kan abiotiskt bryta ned klorerade alifater via reaktionsförlopp som i princip är desamma som reduktiv deklorering (dock bör reservation göras att all FeS i marken inte nödvändigtvis har bildats mikrobiellt samt att inte bara mikrobiellt bildat FeS kan generera dessa abiotiska reaktioner). Senast nämnda referens anger inte hur vanlig sådana abiotiska reaktioner är eller med vilka hastigheter den kan ske, mer än att sådana mineraler ”signifikant” kan öka nedbrytningshastigheten (referensen ger även exempel på andra mineraler).

ASCEE (2007b) anger att abiotisk nedbrytning via järnsulfider kan vara betydande del av NS, då akvifärematerialet uppströms innehåller totalt Fe >15 g/kg jord och > 100 mg/l av löst sulfat (i akvifären), samtidigt som både betydligt lägre halter sulfat (> 20 mg/l) och förhöjda halter av vätesulfid detekteras nedströms.

Amonette m.fl. (2000) har visat att PCE, TCE, DCE och VC kan brytas ned abiotiskt i kontakt med mineralerna magnetit och pyrit. Ferrey m.fl. (2004) fann att *cis*-DCE och 1,1-DCE, under vissa förutsättningar, kunde brytas ned abiotiskt med hastigheter i samma storleksordning som rapporterats för biologisk nedbrytning av dessa föreningar. Pham m.fl. (2009) fann att TCE kan brytas ned aerobt med pyrit har förslagit att nedbrytningen går via hydroxyl-radikaler.

Vidare, nya resultat styrker att FeS kan orsaka abiotisk nedbrytning av PCE och TCE. Motsvarande FeS-baserade abiotiska dekloreringshastighet verkar vara beroende av hur och i vilken form järnjonerna föreligger på mineralytorna (Jeong och Hayes, 2007). De senare fann samtidigt att koboltsulfid (CoS) uppvisade exceptionellt hög abiotisk reaktivitet på de klorerade alifaterna. Jeong m.fl. (2007) fann, med koppling till abiotisk nedbrytning av klorerade alifater i närvaro av FeS, att ökad andel toxiska biprodukter från DCE producerades vid samtidig närvaro av metalljoner av järn, kobolt, nickel och kvicksilver.

Sammantaget, abiotisk nedbrytning av klorerade alifater via järn eller reaktiva järnföreningar, (t.ex. FeS), samt koboltbaserade föreningar (främst CoS men Co är inte lika vanligt förekommande i naturen som Fe) är ett relativt nytt forskningsområde. Sådan nedbrytning har under vissa förutsättningar börjat betraktas kunna ge potentiellt bidrag till NS av klorerade alifater.

2.3 Halveringstider

Vanligtvis anges nedbrytningshastighet av en förening som halveringstid. Med detta menas den tid det tar för biologiska eller icke-biologiska betingade reaktioner att halvera koncentrationen av föreningen. Om t.ex. halveringstiden är 10 dagar och starthalten 1000 µg/l så är halten 500 µg/l efter totalt 10 dagar, 250 µg/l efter totalt 20 dagar etc.

2.3.1 Biologisk nedbrytning

Halveringstider för biologisk nedbrytning av klorerade alifater i grundvatten kan variera avsevärt, beroende på hydrogeologi, förening, redox, mikrobiell status, elektronacceptorer, etc. Tabell 2 och tabell 3 ger en summering av medelvärden på halveringstider uppmätta i lab och i fält för olika typer av nedbrytningssätt samt bedömning av förenings motståndskraft mot nedbrytning ("recalcitrance"). Av tabellerna framgår att naturlig självrening av klorerade alifater kan vara ett långsamt saneringsalternativ. Värdena indikerar att halveringstid varierar stort mellan de olika nedbrytningssätten och mellan de klorerade alifaterna. Variationen är sannolikt även stor från plats till plats (vilket inte framgår av tabellerna).

Denna stora variation understryker vikten av att platsspecifikt undersöka och beräkna de olika halveringstiderna. Om möjligt bör även undersökas vilka delar i den totala mineraliseringsprocessen av de klorerade alifaterna som är hämmade. Den kan bero på t.ex. alltför låg halt av elektron-donatorer eller elektron-acceptorer. Om så är fallet kan tillsats av dessa potentiellt användas i form av förstärkt naturlig självrening (FNS).

Tabell 2. Sammanställning^{1/} av medelvärden av halveringstider erfarna i främst lab (några fält) avseende klorerade alifater och deras olika mikrobiella nedbrytningsprocesser samt deras motstånd mot nedbrytning ("recalcitrance") (WDNR, 2003).

Contaminant	All Studies	Degradative Process			
		Aerobic Oxidation	Cometabolism	Reductive Dechlorination	Anaerobic Oxidation
Carbon Tetrachloride		(2)			
Half-life (days)	14			9	
% recalcitrance ⁴	0%			0%	
TCA					
Half-life (days)	68	NC ³	53	24	
% recalcitrance	30%	73%	20%	16%	
DCA (all isomers)					
Half-life (days)	990		15	1260	
% recalcitrance	8%		0%	0%	
PCE					
Half-life (days)	80	NC		32	
% recalcitrance	28%	60%		14%	
TCE					
Half-life (days)	151	NC	3	201	
% recalcitrance	14%	55%	0%	9%	
DCE (all isomers)					
Half-life (days)	173		2	234	
% recalcitrance	5%		15%	0%	
Vinyl Chloride					
Half-life (days)	14	8	0.462	80	58
% recalcitrance	0%	0%	0%	0%	0%

¹ After: Suarez & Raifai (1999)

² Blanks = insufficient data or data does not exist

³ NC = not calculable

⁴ % recalcitrance = percent of studies they reviewed showing no degradation under the conditions noted. Suarez & Raifai use the following scale:

%Recalcitrance	Biodegradability
<10%	Almost always
10 –25%	Frequently
25-50%	Sometimes
50-75%	Barely
>75%	Almost never

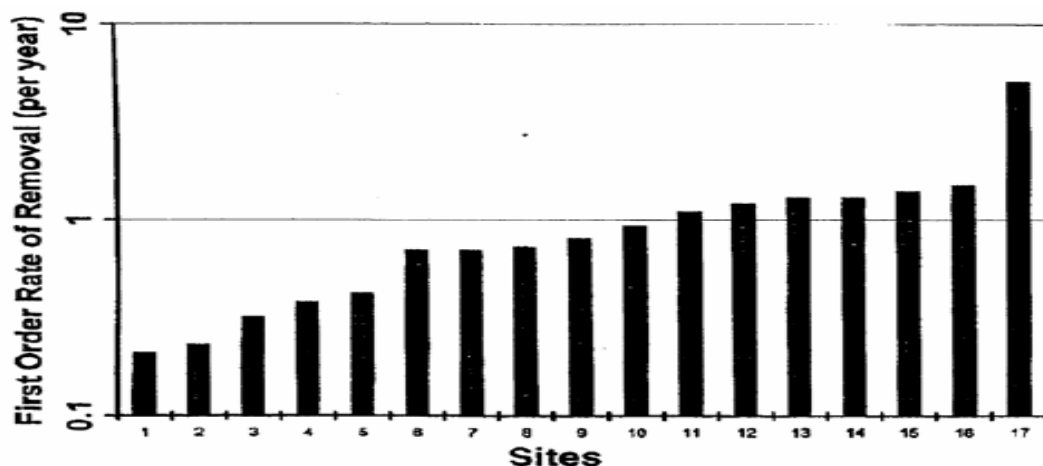
Tabell 3. Halveringskonstanter (1/dygn) för första ordningens förlopp avseende anaerob biologisk nedbrytning av klorerade alifater (Aronson och Howard, 1997). I.D.=Inga data föreligger. För ytterligare information hänvisas till nämnda referens.

Compound	Range, all studies	Mean, all studies	Range, field/ <i>in situ</i> studies	Mean, field/ <i>in situ</i> studies
Carbon Tetrachloride	0-1.73 ^{ab}	0.34 n=15	0-1.73	0.37 n=9
Chloroform	0.004-0.25	0.080 n=12	0.030	0.030 n=1
1,2-Dichloroethane	0.0042-0.011	0.0076 n=2	0.0042-0.011	0.0076 n=2
Dichloromethane	0.0064	0.0064 n=1	0.0064	0.0064 n=1
1,1,2,2-Tetrachloroethane	I.D. ^c	I.D.	I.D.	I.D.
Tetrachloroethylene	0-0.41	0.027 n=36	0-0.034	0.0029 n=16
1,1,1-Trichloroethane	0-0.059	0.010 n=28	0-0.059	0.016 n=15
1,1,2-Trichloroethane	I.D.	I.D.	I.D.	I.D.
Trichloroethylene	0-0.19	0.011 n=78	0-0.00611	0.0025 n=47
Vinyl Chloride	0-0.12	0.018 ^d n=27	0-0.0845	0.0073 n=19

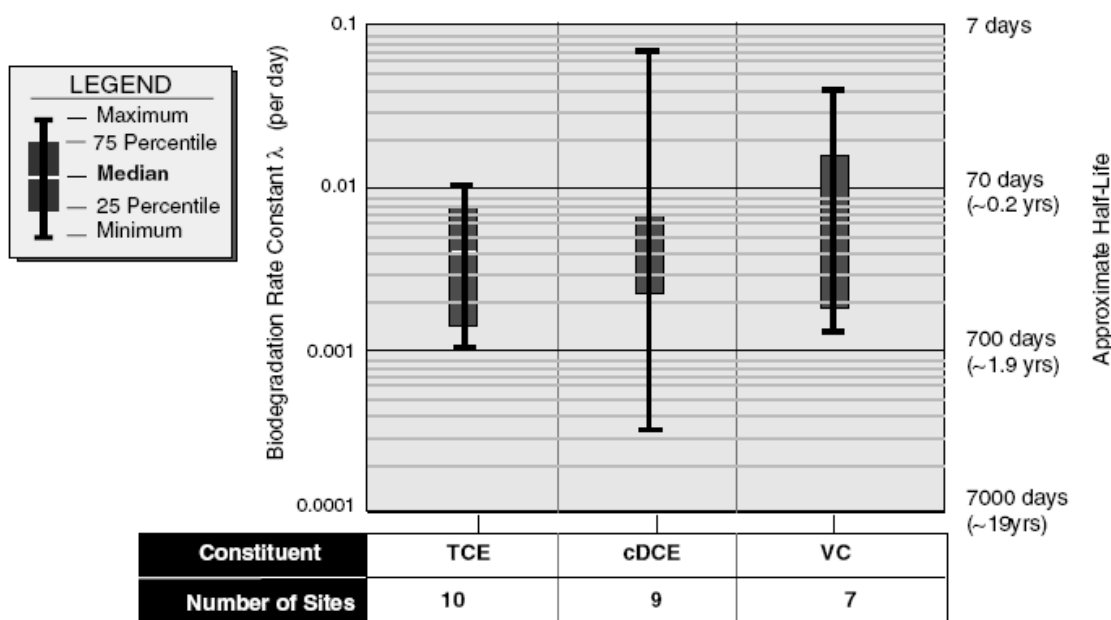
I bilagan ”Verktyg för potential och prognos” beskrivs olika sätt att utifrån fälldata beräkna platsspecifika halveringstider av klorerade alifater samt, baserat på detta, hur man kan göra prognoser av föroreningarnas framtida öde avseende halter och utbredningar. Tabell 2 – tabell 3 samt figur 11 – figur 12 kan härvid ge information om huruvida beräknade tider är någorlunda rimliga (framför allt bör man bli skeptisk till framräknade halveringstider som är mycket kortare än vad tabellerna anger).

Vid bedömning av relevansen i framräknade platsspecifika mikrobiella halveringstider eller nedbrytningskonstanter (halveringskonstanter), specifikt för TCE, kan även figur 11 vara till hjälp. Denna figur kan också ge stöd om man i modelleringsberäkningar vill ansätta ett lämpligt startvärde på nedbrytningskonstant för TCE. Figuren ger variation i biologisk nedbrytningskonstant (enhet 1/år) för TCE uppmätt på 17 olika platser i USA, utgående från 1:a ordningens reaktionsförlopp (det vanligast använda för att beskriva förloppen). Halveringstiden $t_{1/2} = 0,693 / k$, där k är nedbrytningskonstanten för 1:a ordningens förlopp.

Utifrån figur 11 fås att en nedbrytningskonstant för TCE av $0,2 \text{ } 1/\text{år}$ (motsvarar en halveringstid av ca 3,5 år) kan vara en lämplig konservativ första ansats vid t.ex. en inledande modelleringscreening (t.ex. i datorprogrammet BIOCHLOR, beskrivs i bilaga ”Verktyg för potential och prognos”). Värdet förutsätter att den geokemiska miljön i grundvattnet är till fördel för nedbrytning av TCE samt att det finns intermediärer från TCE närvarande i grundvattnet. I figur 12 ges intervall för framräknade biologiska nedbrytningskonstanter och halveringstider baserade på modellering av fälldata från ett tiotal platser. Ytterligare data om halveringstider för bl.a. klorerade alifater ges i Harkness och Bracco (1998), Wilson m.fl. (1996) samt i Howard m.fl. (1991).



Figur 11. Variation i biologisk nedbrytningskonstant, 1:a ordningens förlopp (enhet 1/år), för TCE uppmätt på 17 olika platser i USA (Wilson m.fl., 1996).

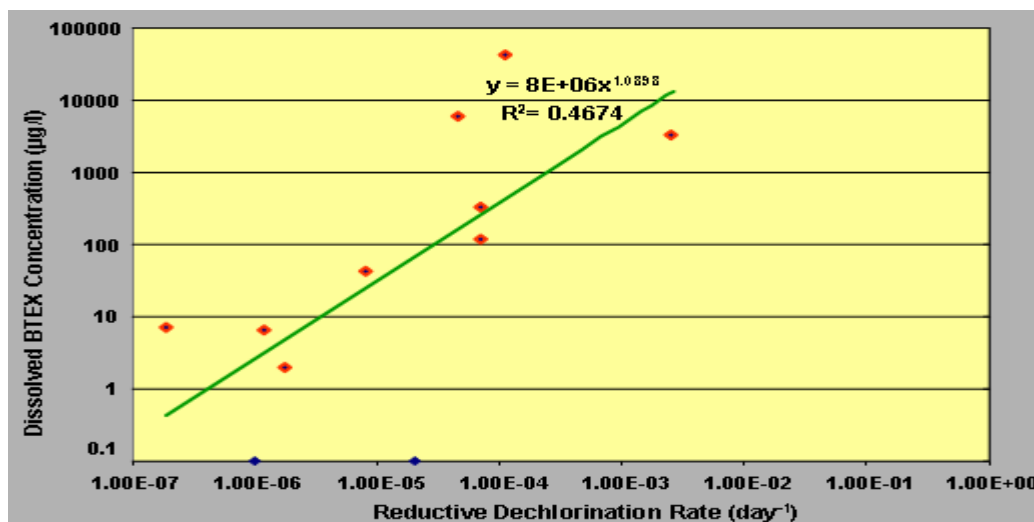


Figur 12. Biologiska nedbrytningskonstanter för TCE, cis-DCE och VC från modelleringar utifrån fältdata från tiotal platser (US EPA, 2002).

Som nämnts ovan, i de fall nedbrytning av klorerade alifater utgår från att de klorerade alifaterna agerar som elektronacceptorer, så är hastigheten beroende av bl.a. parallell nedbrytning av energikälla/bildande av väte. Den typiska processen för detta är reaktiv deklorering och det är inte ovanligt att denna process går långsamt, orsakat av dålig tillgång på nedbrytbar energikälla. Det kan i detta sammanhang vara intressant att få en uppfattning av energikällans betydelse för sådan nedbrytning.

I USA finns och har funnits flera platser med akvifärer innehållande en mix av klorerade alifater och BTEX där BTEX agerar som sådan energikälla. Data från dessa platser visar tydligt att ju högre BTEX-halt desto snabbare går reaktiv deklorering av de klorerade kolvätena, figur 13. Detta är stimulerande fakta eftersom det indikerar att det vid behov kan vara till stor fördel att genomföra FNS (förstärkt naturlig självrening), d.v.s.

tillsätta någon miljövänlig energikälla (vegetabilisk olja, melass etc.) till akvifären som via naturlig fermentering in situ genererar väte vilket i sin tur kan påskynda den mikrobiella nedbrytningen av de klorerade alifaterna. Information om FNS ges i bilaga ”Bakgrund och status”.



Figur 13. Halt av BTEX vs. hastighet av parallell reaktiv deklorering, baserat data från på nio olika platser i USA i vilka akvifärerna var förorenade av både klorerade alifater och BTEX (Wiedemeier, 2000b).

2.3.2 Icke-biologisk nedbrytning

Polyklorerade etaner och metaner har angetts ha abiotiska halveringstider på hundratals – tusentals år vid normala grundvattentemperaturer, medan monoklorerade alifater har mycket kortare halveringstider. T.ex. anges att klorethan har brutits ned till etanol med en halveringstid på 44 dagar. Temperaturen anses ha stor betydelse för abiotiska reaktioner; ju högre temperatur desto kortare halveringstid (US EPA, 1998). Ovan nämnda processteg, samt steg för olika typer av nedbrytning (både biotiska och abiotiska) av andra klorerade metaner, etaner och etener beskrivs schematiskt nedan i bl.a. figur 15 samt i WDNR (2003).

Information om generella abiotiska halveringstider i fält avseende NS av klorerade alifater har ännu veterligen inte presenterats. I tabell 4 och tabell 5 ges sammanställning av resultat från labundersökningar. Som framgår är reaktionerna i de flesta fall mycket långsamma.

Tabell 4. Halveringstider (år) för abiotisk hydrolys av några klorerade alifater (Aronson och Howard, 1997). I referensen anges de publikationer som värdena är tagna från.

Compound	Hydrolysis Half-Life (in years)	
Carbon Tetrachloride	40.5	
Chloroform	1849	
1,2-Dichloroethane	72	
Dichloromethane	704	
1,1,2-Trichloroethane	139	
1,1,1-Trichloroethane	1.1	
1,1,1,2-Tetrachloroethane	0.4	
Tetrachloroethylene	9.9X10 ⁺⁸	Se not
Trichloroethylene	1.3X10 ⁺⁶	Se not
Vinyl Chloride	>10	

Not. Halveringstiderna för PCE och TCE är 9,9•10⁸ år resp. 1,3 10⁶ år (plustecken för siffrorna 8 och 6).

Tabell 5. Laboratoriellt bestämda halveringstider för, och biprodukter från, abiotisk nedbrytning (hydrolys eller dehydrohalogenation) av klorerade alkaner i grundvatten (USGS, 2006). [”IUPAC” = International Union of Pure and Applied Chemistry; ”—” = ej analyserat, ej undersökt eller ej fastställt. För ytterligare information om angivna litteraturreferenser hänvisas till USGS, 2006].

Compound (IUPAC name) ¹	Degradation by-products	Half-life	Literature reference
chloroethane	ethanol	44 days	Vogel and others, 1987
1,1-dichloroethane	—	61 years	Jeffers and others, 1989
1,2-dichloroethane	—	72 years	Jeffers and others, 1989
1,1,1-trichloroethane	acetic acid; 1,1-dichloroethane	1.1–2.5 years	Mabey and Mill, 1978; Jeffers and others, 1989; Vogel and McCarty, 1987a,b
1,1,2-trichloroethane	1,1-dichloroethane	140 years	Jeffers and others, 1989
1,1,1,2-tetrachloroethane	trichloroethene	47–380 years	Mabey and Mill, 1978; Jeffers and others, 1989
1,1,2,2-tetrachloroethane	1,1,2-trichloroethane; trichloroethene	146–292 days	Mabey and Mill, 1978; Jeffers and others, 1989

3 OLIKA PLYMTYPER VISAVI NEDBRYTNING

Kartläggning av redoxzoner och förekomst av elektronacceptorer uppströms, i och nedströms ett förorenat grundvattenområde ger information om status av, och potential för, mikrobiell nedbrytning av olika klorerade alifater i akvifären. I kapitel 1 indikerades att det kan finnas olika typer av plymer av klorerade alifater beroende på bl.a. redoxförändringar i plymen.

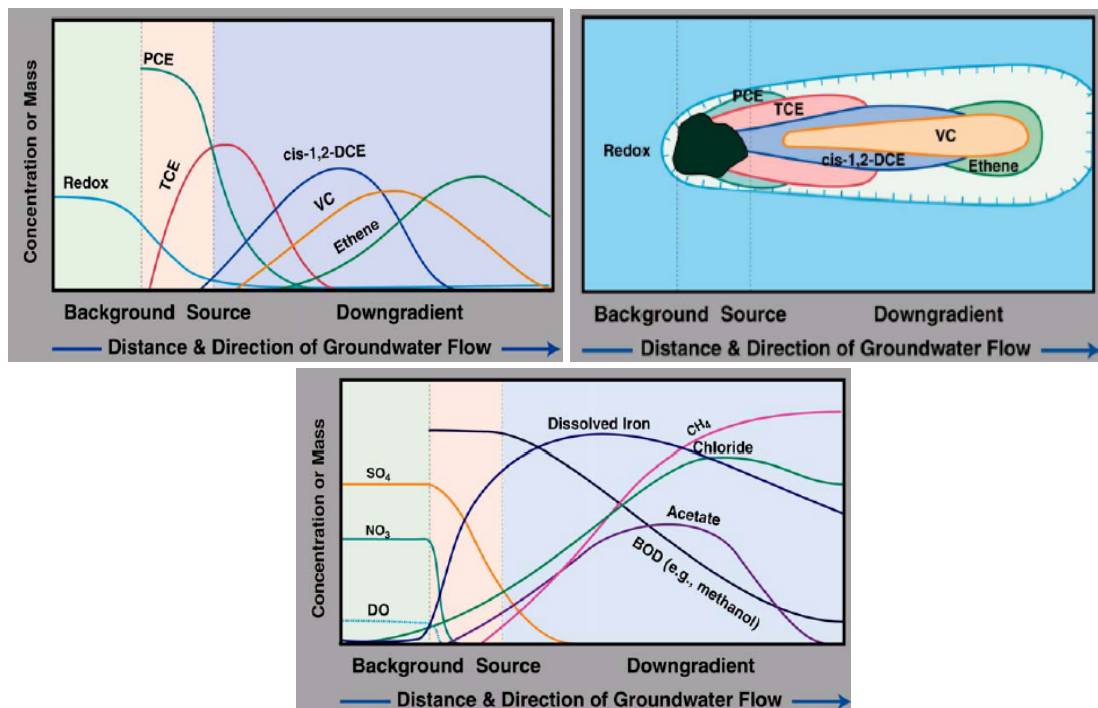
Om grundvattnet uppvisar anaeroba förhållanden ända ned till yttre delen av plymen är detta en fullt utvecklad anaerob plym, figur 14a. Om där föreligger lågklorerade alifater går deras oxidativa nedbrytning långsammare än om det där förelegat rent aeroba förhållanden.

Alternativt kan plymens anaeroba del en bit nedströms övergå redoxmässigt mot det mer aeroba hållet (redox ökar nedströms). Detta kallas då sekventiell anaerob – aerob plym, figur 14b.

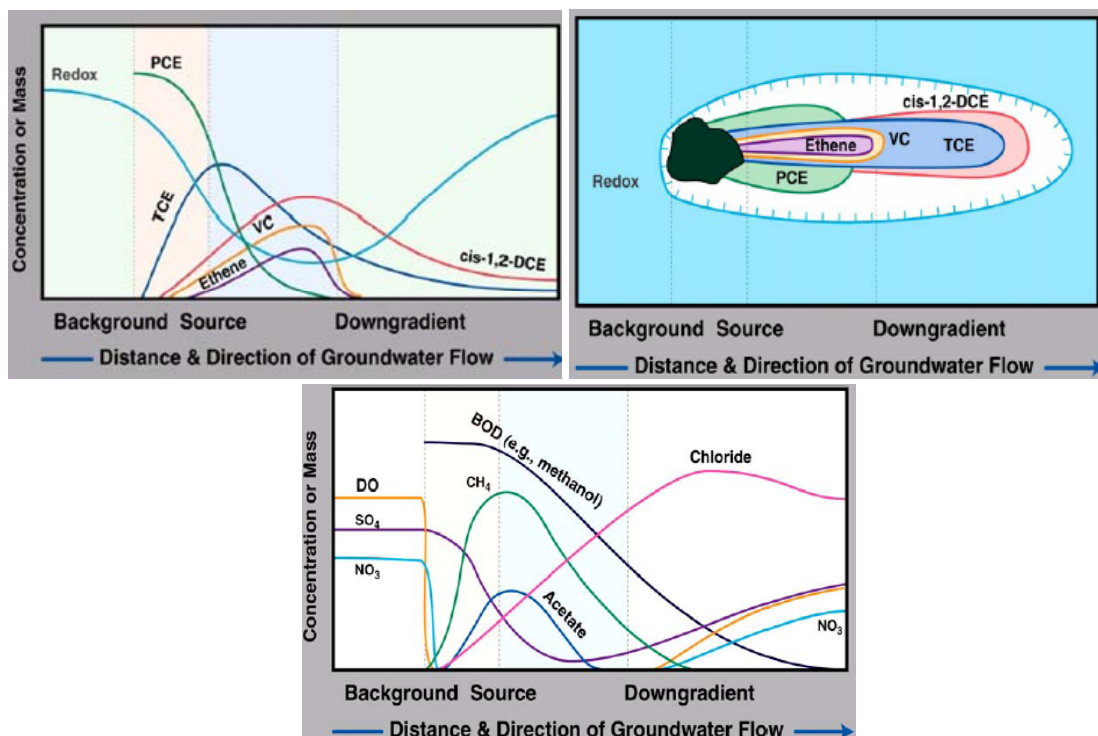
Både figur 14a och figur 14b baseras på att utgångsföroreningen är PCE i grundvattnet. Principen är dock samma för t.ex. TCE som utgångsämne. Redoxzonerna är vanligtvis inte tydligt avgränsade mot varandra (de kan smeta över varandra i gränzonerna). Som framgår av figurerna kan TCE utbreda sig betydligt längre ned i en sekventiell anaerob-aerob plym än i en rent anaerob dito. VC däremot utbreder sig betydligt längre ned i en fullt anaerob plym än i en sekventiell dito. I det sistnämnda fallet beror detta på att när redoxvärdet i plymen nedströms ökar så ökar också möjligheterna att mineralisera VC.

I figur 14c beskrivs teoretiskt vad som kan ske i en punkt i grundvattnet med lågt redox nära hotspot då utsläpp i grundvattnet sker med de klorerade alifaterna 1,1,2,2-TeCA, 1,1,1,2-TeCA, PCE och CT. Fullständig deklorering av 1,1,2,2-TeCa och 1,1,1,2-TeCa synes gå betydligt snabbare än PCE och CT.

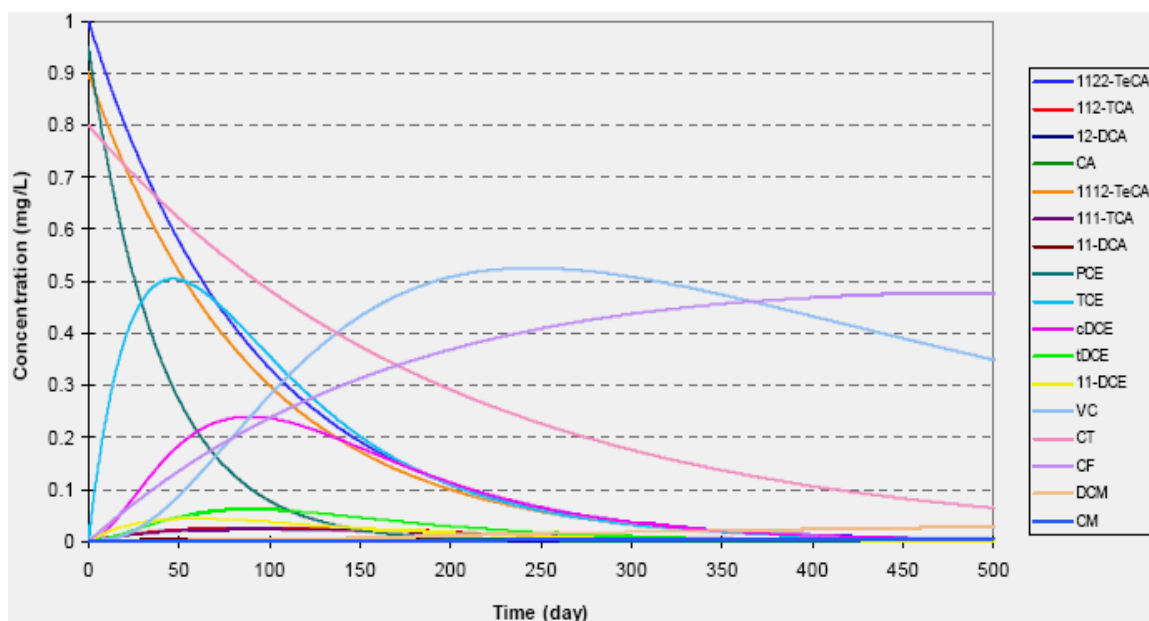
Flaskhalsen för PCE synes vara VC och för CT synes den vara CF. Därtill synes den reductiva dekloreringen av CF ta längre tid än för VC. Stöd för att förstå vilka intermediärer som via reductiv deklorering kan bildas av 1,1,2,2-TeCA, 1,1,1,2-TeCA, PCE och CT ges i figur 16.



Figur 14a. Principiell beskrivning av redox, PCE, intermediärer samt geokemiska elektronacceptorer i en fullt utvecklad anaerob plym längs plymens mittlinje nedströms (ITRC, 2003b).



Figur 14b. Principiell beskrivning av sekventiell anaerob – aerob fördelning i plymens mittlinje nedströms samt dess innehåll av PCE, intermediärer samt geokemiska elektronacceptorer (ITRC, 2003b).



Figur 14c. Teoretiskt utfall vid anaerob nedbrytning av 1,1,2,2-TeCA, 1,1,1,2-TeCA, PCE och CT med förbestämda teoretiska halter (US DOE, 2006e). Se figur 16 för kompletterande information.

I det följande beskrivs olika plymtyper av klorerade alifater, baserat på tillgång till energikälla. Mikrobiell nedbrytning av klorerade alifater genererar plymer, som kan delas in i fyra huvudtyper samt en sekventiell typ. Dessa plymtyper beskrivs nedan. De behöver inte nödvändigtvis motsvara en hel plym utan varje typ kan utgöra delar av en hel plym. En plym kan t.ex. vara fullständigt anaerob, en annan vara s.k. sekventiell anaerob – aerob plym.

De två första av nedanstående beskrivna plymtyper är rent anaeroba, medan den tredje och fjärde kan vara mer åt det aeroba hållet. Därtill är en sekventiell anaerob – aerob plym vanligtvis starkt anaerob närmast hotspot (nedan beskrivna plymtyp 1 och/eller plymtyp 2), medan den nedre delen av plymen kan övergå i mer aerob karaktär (nedan beskrivna plymtyp 3 och/eller plymtyp 4).

Det är fördelaktigt att förstå dessa potentiella plymtyper och att en plym kan bestå av delar innehållande de olika plymtyperna. Förståelsen av platsspecifika plymtyper gör det lättare att avgöra vilka olika reaktioner som är platsspecifikt förhärskande samt ger en uppfattning om dessa reaktioners hastighetsskillnader. Detta kan underlätta bedömning av beräknade halveringstider. När ett områdets NS-potential ska utvärderas kan behov föreligga att applicera olika halveringstider på olika delar av plymen som funktion av de olika plymtypernas inneboende potential för olika reaktioner. Ansättandet av icke relevanta halveringstider för olika delar av en plym kan leda till betydande fel i prognos avseende hela plymens framtida öde.

3.1 Plymtyp 1

Som nämnts ovan behöver, under anaeroba förhållanden, någon form av energikälla/substrat föreligga och brytas ned mikrobiellt för att generera väte som de dehalogenerande mikroorganismerna i sin tur oxiderar som energikälla varvid klorret på det klorerade kolvätaet avges vid reduktionen av kolvätaet. Energikällan agerar då som elektron-dona-tor (eller egentligen råvara för mikrobiell produktion av elektron-dona-torn väte) och det klorerade kolvätaet som elektron-acceptor. Ersättandet av klorret med väte kallas då reduk-tiv deklorering. Nyttjandet av det klorerade kolvätaet som elektron-acceptor står i konkur-rens med nyttjandet av andra elektron-acceptorer, framför allt de s.k. geokemiska elek-tron-acceptorerna som syre, nitrat, trevärt järn osv. Därtill föreligger konkurrens om vä-tet och ju högre redox desto mer väte konsumeras av annat än till att användas för den reductiva dekloreringen.

Det specifika med Plymtyp 1 är att denna föreligger när substratet är antropogen energi-källa, t.ex. drivmedel eller läckage från deponi. Detta substrat är då den drivande kraften för dekloreringen, förutsatt naturligtvis att det finns mikroorganismer som bryter ned det antropogena organiska materialet så att väte bildas.

När Typ 1-plym föreligger besvaras lämpligen följande frågeställningar (US EPA, 1998):

- Föreligger adekvat tillgång av elektron-dona-torer för den reductiva deklorerings-processen? Kommer alltså mikroorganismerna att ha "brist" på de klorerade kol-vätaena före de få brist på antropogent organiskt material? I en bra Typ 1-plym ska detta gälla.
- Vilken roll spelar de konkurrerande geokemiska elektron-acceptorerna (d.v.s. syre, nitrat, Fe(III), sulfat etc.)? Signifikant innehåll av geokemiska elektron-acceptorer i akvifären gör att dekloreringen sker långsammare/i mindre utsträck-ning. I en bra Typ 1-plym ska det vara brist på geokemiska elektron-acceptorer, d.v.s. lågt/mycket lågt redox ska föreligga.
- Oxideras vinylklorid (VC) (i princip mineraliseras) eller reduceras det (till eten) eller har nedbrytningen av VC avstannat (sker deklorering/reduktion, finns spe-ciella mikroorganismer, etc.)? I en bra Typ 1 plym reduceras DCE till VC och ännu bättre om VC reduceras till eten. En bra Typ 1-plym har en någorlunda snabb och omfattande nedbrytning av de högklorerade kolvätaena (t.ex. PCE, TCE, DCE). Därtill är sådan plym alltså ännu bättre om också VC bryts ned snabbt via reductiv deklorering.

3.2 Plymtyp 2

Typ 2-plym dominerar i områden, där det föreligger relativt höga halter av biologiskt tillgängligt/nedbrytbart naturlig organisk energikälla (humus etc.). Dessa organiska nat-URLIGA kolföreningar är då den drivande kraften i dekloreringsprocessen, på samma sätt som antropogen energikälla är för Typ 1-plym. När Typ 2-plym föreligger måste samma frågeställningar som för Typ 1-plym besvaras (men utifrån att energikällan är naturlig och inte antropogen).

I en Typ 2-plym sker normalt nedbrytningen av de högklorerade kolvätena långsammare än i en Typ 1-plym, men ibland kan nedbrytningen även i Typ 2-plym ske relativt snabbt. Orsaken till att det i detta fall går långsammare är vanligtvis att de naturliga organiska kolföreningarna är något svårare, tar längre tid, att bryta ned än till exempel alifater i diesel eller fettsyror från en deponi.

3.3 Plymtyp 3

Karaktäristiskt för en Typ 3-plym är att den har låg/mycket låg halt av organiskt innehåll (både av antropogent och naturligt), samtidigt som den har måttligt - högt redox, d.v.s. syrehalter över 1 mg/l. I en sådan plym sker inte någon nämnvärd reduktiv nedbrytning. De hög- (och ev. medel-) klorerade kolvätena (främst PCE, TCE) förblir i allmänhet icke nedbrutna/icke deklorerade. De främsta NS-faktorerna för reduktion av dessa klorerade kolväten i en Typ 3-plym är då vanligtvis enbart advektion, dispersion och adsorption (och inte biologisk nedbrytning).

Som nämnts ovan, ju mindre andel klor som en klorerad alifat har, samt om tillgång på geokemiska elektronacceptorer är måttlig/god, desto större möjlighet att det klorerade kolväta i sig kan nyttjas som kol- och energikälla. I Typ 3-plymer kan härvid VC och andra lågklorerade kolväten brytas ned relativt snabbt (mikrobiell oxidation). Förenklat kan sägas att Typ 3-plym som innehåller klorerade etener innehåller relativt höga halter PCE och TCE men ingen VC och mycket lite DCE.

Det finns ett udda alternativ som innefattas i begreppet Typ 3-plym. Det gäller sådana sällsynta plymer som inte innehåller mikroorganismer som kan (eller toxiska förhållanden som hindrar mikroorganismerna att) attackera de klorerade alifaterna. Om plymen har fått sådan udda status nyligen, medan utsläpp av högklorerad alifat skett lägre tillbaks i tiden, kan det finnas flera olika deklorerade alifater i plymen. Om det var mycket länge sen denna förändring skedde finns nästan enbart den/eller de kemikalier som ursprungligen släpptes ut (t.ex. enbart PCE).

3.4 Plymtyp 4

Typ 4-plym är relativt sällsynt och brukar ibland inte anges som en separat plymtyp för klorerade alifater (USGS, 2003). Den kräver att det finns tillräckligt med lämpligt organiskt innehåll i akvifären samt lämpliga mikroorganismer så att signifikant co-metabolisk nedbrytning kan ske. Co-metabolisk nedbrytning sker främst på låg-/medelklorerade alifater och har en stor fördel, eftersom reaktionsförloppet inte genererar toxiska mellanprodukter (intermediärer). Exempelvis, DCE mineraliseras utan att bilda VC och även VC mineraliseras. Plymen kännetecknas dock av att nedbrytningen av VC går långsammare än i en Typ 3-plym. Co-metabolisk nedbrytning av klorerade alifater kan ske både aerobt och anaerobt, men den aeroba är mer undersökt och anses gå snabbare än den anaeroba dito (båda dock vanligtvis långsammare än t.ex. reduktiv deklorering).

3.5 Sekventiell plym

En föroreningsplym innehållande klorerade alifater kan till delar bestå av upp till alla tre (ev. fyra) av ovanstående nämnda plymtyper i olika delar av den totala plymen. Detta kan vara fördelaktigt för den totala nedbrytningen/mineraliseringen av de klorerade ali-

faterna. Exempelvis, kring och strax nedströms källan/hot spot kan Typ 1-plym föreligga och Typ 3-plym längre nedströms.

Et bra förhållande är då PCE, TCE, DCE (och/eller andra medel/ högklorerade alifater) blir reduktivt deklorerade (bäst med Typ 1-plym, sämre med Typ 2-plym) med bildande av VC, varefter VC bryts ned och mineraliseras längre ned i en Typ 3-plym. Nedbrytningen av VC går snabbast om ett skifte i plymen föreligger så att den kan brytas ned rent aerobt (som är ett av möjliga redoxförhållanden i Typ 3-plym).

Ett annat bra förhållande är då plym med DCE och VC (och möjligtvis PCE och TCE) är anaerob samtidigt som det finns aktiva mikroorganismer av typen *Dehalococcoides* med möjlighet att fullständigt reduktivt deklorera de klorerade etenerna till eten. Med avseende på VC kan dock denna anaeroba process vara långsammare än alternativa aeroba dito.

Sekventiell plym kan sålunda delas upp i olika delar och utifrån olika nedbrytningsprocesser för olika alifater tilldelas olika nedbrytningskonstanter för optimal prognos avseende föroreningarna framtida öde.

4 SAMMANSTÄLLNING REAKTIONER

I figur 15 sammanställs de hittills kända reaktionstyperna som innefattar deklorering av PCE och dess nedbrytningsprodukter. I WSRC (2006c) ges liknande presentation för både CT, 1,1,2,2-PCA (även kallad 1,1,2,2 TeCA) och 1,1,1,2-PCA (även kallad 1,1,1,2-TeCA).

Därtill, för den intresserade ges i AFCEE (2007b) något annorlunda, och i viss mån fördjupade, reaktionsscheman för klorerade alifater.

I tabell 6 ges en sammanställning av potentiella nedbrytningsreaktioner för olika klorerade alifater. Tabellens avsikt är att ge översiktlig information över nedbrytningsreaktioner för olika klorerade alifater.

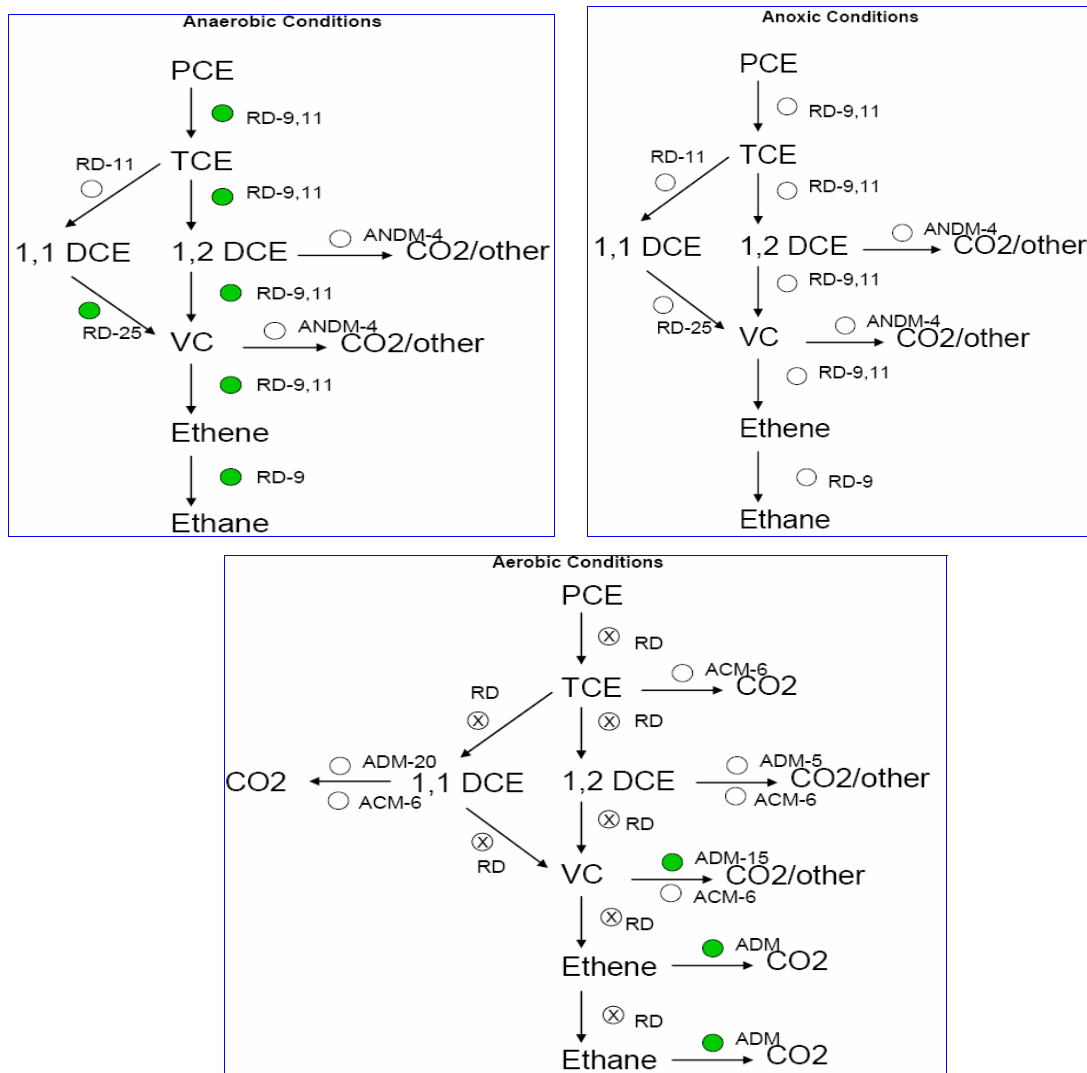
I figur 16 ges en sammanställning av kända reaktionsvägar för klorerade etener, etaner och metaner.

Figur 17a-h beskriver principiell biologisk redox-reaktion, definitioner på biologisk nedbrytning och principer för deklorering.

Figur 18a-b visar principiellt samspel mellan reduktiv deklorering och fermentation/produktion av väte.

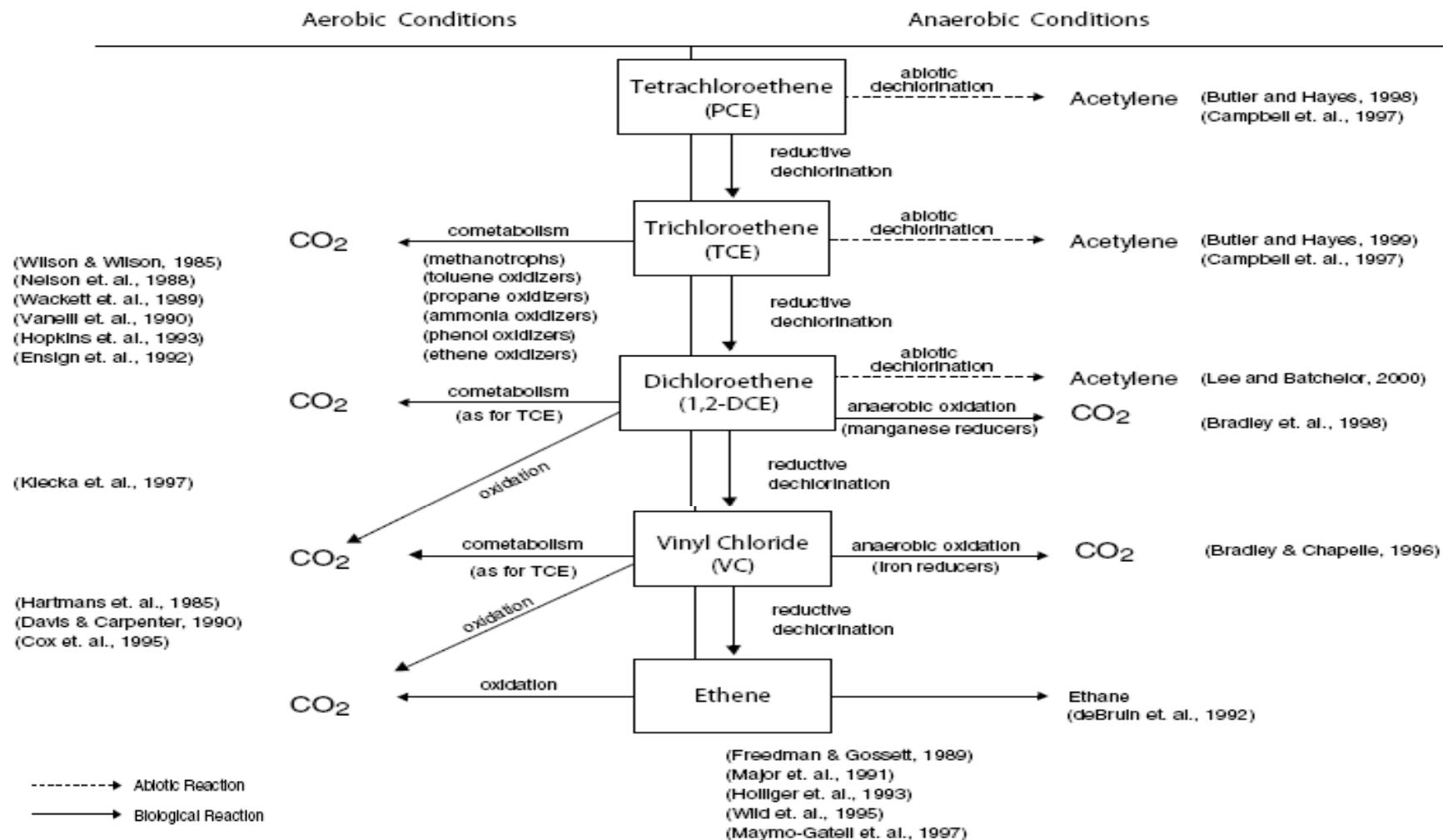
I tabell 7 ges principiella reaktioner för produktion av väte via fermentering.

Slutligen, för den intresserade ges i ESTCP (2005) taxonomisk information om olika typer av mikroorganismer som identifierats och koppats till de olika nedbrytningsstegen.



Sannolikhet reaktion	Typ av reaktion		Förklaring	
⊗ Osannolik	ACM	Aerob co-metabolism	Angivet nummer efter bokstavsförkortning av reaktionstyp motsvarar följande referenser:	
○ Kan ske under speciella förhållanden	ADM	Aerob direkt metabolism		
	ANDM	Anaerob direkt metabolism		
● Mycket sannolik	RD	Reduktiv deklorering		4. Bradley och Chapelle (1997)
				5. Bradley och Chapelle (2000)
			6. Chang och Alvarez-Cohen (1996)	
			9. DeBruin m.fl. (1992)	
			11. Freedman och Gossett (1989)	
			15. Hartmans och de Bont (1992)	
			20. Klier m.fl. (1998)	
			25. Vogel och McCarty (1987)	

Figur 15a. Dekloreringsreaktioner för PCE (WSRC, 2006c). Blå ruta uppe till vänster: Anaerobt. Blå ruta uppe till höger: Anoxiskt. Blå mittenruta: Aerobt.



Figur 15b. Alternativ, jämfört med figur 15a något förenklad, beskrivning av aerob och anaerob nedbrytning av klorerade etener (AFCEE, 2007b). För beskrivning av liknande schema för nedbrytning av klorerade metaner och klorerade etaner hänvisas till samma referens. Information om angivna referenser i figuren hänvisas till AFCEE (2007b).

Tabell 6. Potentiella nedbrytningsprocesser för klorerade alifater samt deras relativa effektivitet. Information primärt från US DOE (2006c) med kompletterande eller alternativ information från AFCEE (2007). Se generella och specifika noter under tabellen och förklaringar i tabell 4.

	Eterer				Etaner					Metaner				Support info	
	PCE	TCE	DCE	VC	PCA	TCA	1,1-DCA	1,2-DCA	CA	CT	CF	DCM	CM	Lab	Fält
Biotisk / biologisk nedbrytning					Not 7										
Reduktiv deklorering	Ja	Ja	Ja	B	Ja	Ja	Ja	Ja	B	Ja	Ja	Ja	B	Ja	Ja
Anaerob oxidation Not 8	Nej	Nej	B	Ja	Nej	?(N)	?Not 9	?Not 9	?(P)	B(N)	B(N)	B(J)	?(P)	Ja	B
Anaerob co-metabolism Not 6	Ja	Ja	Ja	Ja	P	Ja	Ja för DCA		P	Ja	Ja	Ja	P	-	-
Anaerob fermentation Not 11	B	B	B	B		?	?	B	Nej	Nej	B	B	B	B	B
Aerob oxidation/direkt metabolism Not 8	Nej	Nej	Ja(P)	Ja	Nej	?(N)	?(J)	Ja	Ja	Nej	Nej	?(J)	Ja(P)	B	B
Aerob co-metabolism Not 8	Nej	B	Ja	Ja	P	B(P)	Ja(P)	Ja(P)	Ja(P)	Nej	Ja	Ja	Ja(P)	Ja	Ja
Abiotisk nedbrytning															
Abiotisk eliminering / hydrolysis Not 10	B	BNej	BNej	Nej	Ja	B	?	B	B	B	B	B	B	Ja	B

Not, generellt:

Not 1: **Alla bedömningar är från US DOE (2006c), utom Not 6-Not 10** som gäller kompletterande eller alternativ information från AFCEE (2007).

Not 2: Ja = Processen har observerats, är applicerbar och kan substantiellt bidra till den totala NS-reduktionen.

Not 3: B = Begränsad. Processen kan ske och bidra till den totala NS-reduktionen men är begränsad eftersom nedbrytningshastigheter för reaktionen är långsammare än för "Ja"-reaktioner eller så är processen endast utförbar under mer begränsade förutsättningar.

Not 4: Nej = Denna process bedöms inte ge något substantiellt bidrag till den totala NS-reduktionen för angiven förening.

Not 5: ? = Okänt

Not, specifikt:

Not 6: **Alla bedömningar för anaerob co-metabolism** (anges i ref. som co-metabolisk anaerob reduktion) från AFCEE (2007). "Ja" betyder "Dokumenterad i litteraturen" och "P" betyder "Potential för att reaktionen kan ske men är inte väldokumenterad i litteraturen". "Ja" i hela denna rad bör konservativt sättas ha samma värdering som "B" för de övriga som har ref. US DOE (2006c):s bedömningsmall.

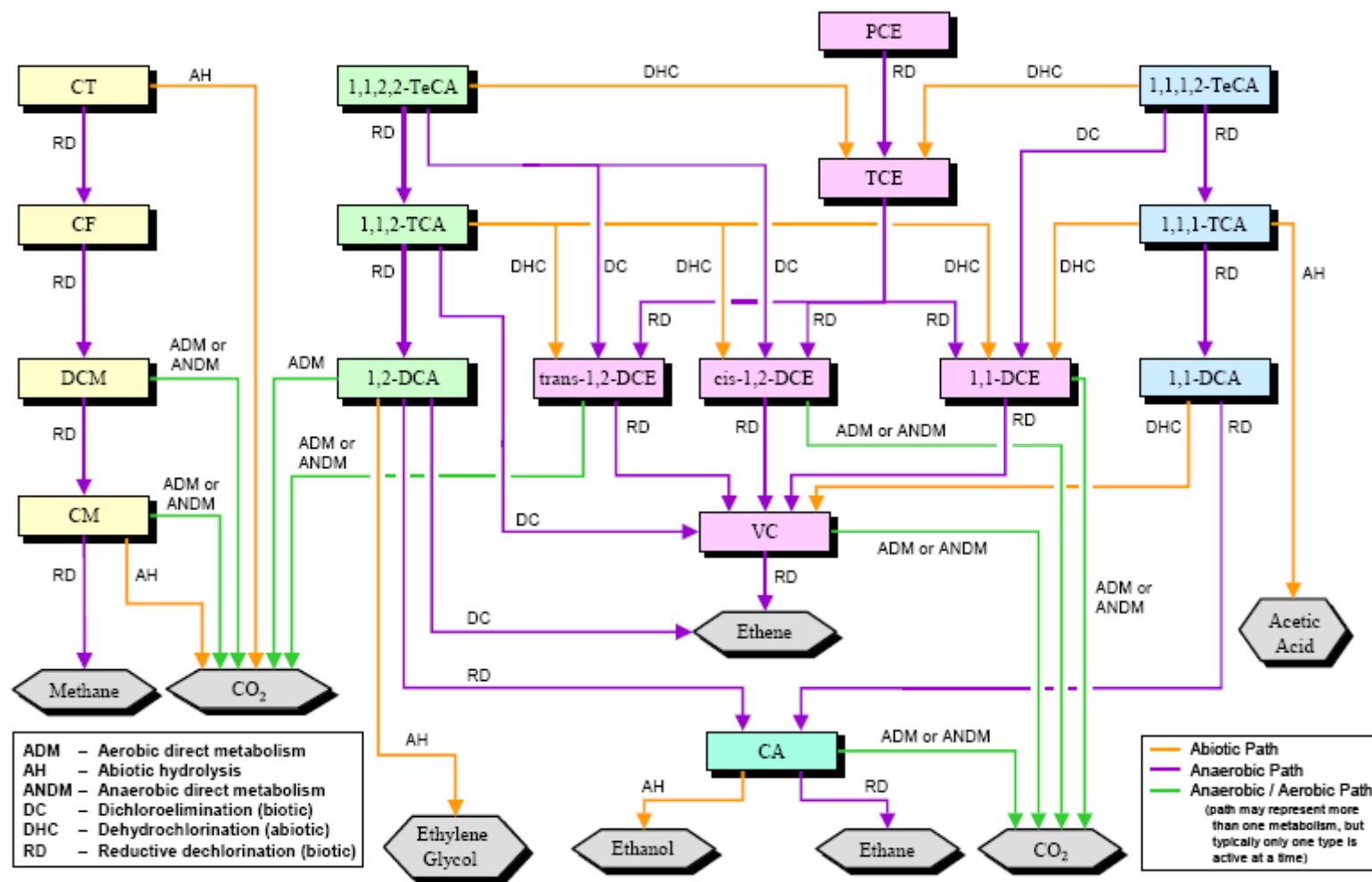
Not 7: **Alla angivna bedömningar av PCA** är från AFCEE (2007), där "Ja" betyder "Dokumenterad i litteraturen", "Nej" betyder "Ej dokumenterad i litteraturen" och "P" betyder "Potential för att reaktionen kan ske men är inte väldokumenterad i litteraturen".

Not 8: **Inom parantes** bedömningar från AFCEE (2007) där: "J" betyder: "Dokumenterad i litteraturen", "P" betyder "Potential för att reaktionen kan ske men är inte väldokumenterad i litteraturen" och "N" betyder "Ej dokumenterat i litteraturen".

Not 9: "Ja" för DCA (generaliserat för DCA, ej specificerat för 1,1-DCA eller 1,2-DCA) enligt AFCEE (2007).

Not 10: Ny forskning tyder på att flera av dessa "Nej" i speciella fall kan omvandlas till "B" eller "Ja". AFCEE (2007) anger "Ja" för alla de angivna föreningarna förutsatt att det gäller "Abiotisk transformation". Se därtill information i avsnitt 7.4.2.

Not 11: Kallas i US DOE (2006) för "Anaerobic direct metabolism – "fermentation"".



Figur 16. Reaktionsvägar för klorerade etener, etaner och metaner. Co-metaboliska reaktioner, heterogena abiotiska reaktioner samt abiotiska reaktioner med $t_{1/2} > 200$ år ej medtagna (US DOE, 2006e).

Biodegradation Reaction

- Biodegradation = Redox Reactions**

- Example: vinyl chloride as electron donor**

- Example: perchloroethylene as electron acceptor**

Definitions Biodegradation

- Biodegradation:** biologically catalyzed transformation of chemical resulting in simpler forms
- Mineralization:** Conversion of organics to mineral products
- Biotransformation:** Transformation of pollutant by a biological process

Definitions Biodegradation

- Growth Substrate, Primary Metabolism:** Pollutant (substrate) used as the primary energy and carbon source for microbial growth
 - as pollutant is degraded biocatalyst concentration increases
- Cometabolism:** Accidental conversion of pollutant by enzymes and cofactors used for the metabolism of a primary substrate

Figur 17a-d. Reaktionen och definitioner (Field, 2006). MMO = Metanmonooxygenas (enzym).

Definitions Biodegradation

- **Reductive Dehalogenation:** Microbially catalyzed replacement of a halogen atom on an organic compound with a hydrogen atom

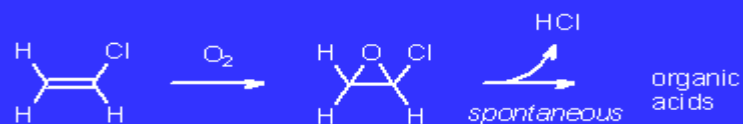


- **Halo-respiration:** An organohalogen is used as an electron acceptor in an energy yielding metabolism
 — as pollutant is degraded biocatalyst concentration increases



Mechanisms of Dechlorination

- **Oxygenolytic:**



- **Hydrolytic:**

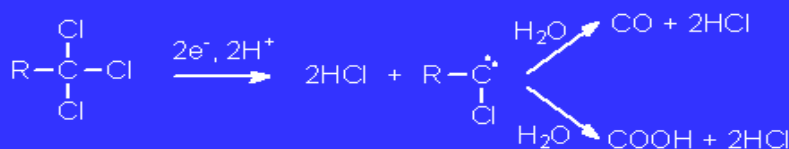


Mechanisms of Dechlorination

- **Reductive Hydrogenolysis:**



- **Hydrolytic Reduction:**

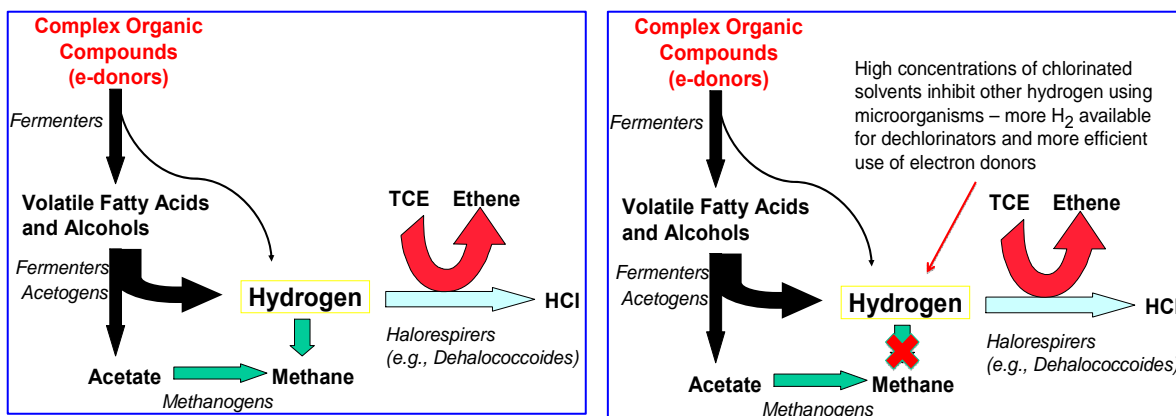


Mechanisms of Dechlorination

- **Reductive Dichloroelimination:**



Figur 17e-h. Definitioner och mekanismer (Field, 2006).



Figur 18a-b. Reduktiv deklorering kopplat till fermentation/produktion av väte. Mikrobiellt samspel för fullständig deklorering (ITRC, 2008c).

Tabell 7. Exempel på organisk förening/kolkälla som kan agera som väte-/energi-/elektron donator-/källa via mikrobiell fermentering (ITRC, 2008b).

Elektron donator	Process	Elektron donator (oxidation) reaktion
Etanol	Etanol fermentation till acetat	$C_2H_6O + H_2O \Rightarrow C_2H_3O_2^- + H^+ + 2H_2$
Metanol	Metanol fermentation	$CH_4O + 2H_2O \Rightarrow CO_2^- + H_2O + 3H_2$
Acetat	Acetat fermentation	$C_2H_3O_2^- + 4H_2O \Rightarrow 2CO_2^- + 2H_2O + 4H_2$
Butyrat	Butyrat fermentation till acetat	$C_4H_7O_2^- + 2H_2O \Rightarrow 2C_2H_3O_2^- + H^+ + 2H_2$
Propionat	Propionat fermentation till acetat	$C_3H_5O_2^- + 3H_2O \Rightarrow C_2H_3O_2^- + CO_2^- + H_2O + 3H_2$
Laktat	Laktat fermentation till acetat	$C_3H_5O_3^- + 2H_2O \Rightarrow C_2H_3O_2^- + CO_2^- + H_2O + 2H_2$

5 SAMMANFATTNING NS-PROCESSER

NS av klorerade alifater innefattar betydligt mer komplicerade processer än NS av petroleumprodukter. Det krävs god förståelse av de klorerade kolvätenas biologiska reaktionsförlopp och nedbrytningshastigheter, deras advektions-, dispersions-, sorptions-, diffusions- och löslighetsegenskaper. Denna kunskap måste koppas på ett relevant sätt till kunskap om totala tid- och haltmässiga förändringar samt detaljerad karakterisering av de platsspecifika förhållandena och plymtyp/-er över tid och utbredning, för att kunna prognostisera de klorerade alifaternas sammanlagda framtida tredimensionella utbredning och därmed deras riskpotential.

Alla dessa delprocesser kan uttryckas matematiskt och de finns med i de datorprogram som kan användas för att beskriva tidsberoende utbredning av klorerade alifater. De vanligast använda programmen beskrivs i bilagan "Verktyg för potential och prognos".

Tabell 8 ger en sammanfattning av viktiga NS-processer och deras inverkan på den totala NS-reduktionen av klorerade alifater. Tabellen ger även kort information om hur de kan nyttjas i samspel med andra metoder, främst s.k. förstärkt naturlig självrening, FNS.

Tabell 7. Sammanfattande tabell om olika processer som är mer eller mindre viktiga för NS av klorerade alifater. Fritt från US DOE (2006c).

Process	Beskrivning	Krav, förhållanden, begränsningar	Möjliga samspel
Biologisk			
Reduktiv deklorering – ”klor-respiration”	Nedbrytning av klorerade alifater, agerar som elektronacceptor. Alifaterna reduceras (i motsats till oxideras). Organismen erhåller energi från den sammantagna processen. Flera organismer som kan utföra detta men endast <i>Dehalococcoides ethenogenes</i> har hittills befunnits bryta ned PCE till eten.	Sker i flesta reducerade miljöer. Kan ge substantiellt bidrag till totala nedbrytningshastighet. Väte krävs att agera som elektrondonator. Reaktionshastigheten brukar minska med minskad klorering (relativt låg/ingen för DCE, VC). Speciella ämnen kan motverka processen, t.ex. CF.	Bör betraktas som primär bidragare till nedbrytning av klorerade föreningar under anaeroba förhållanden. Om FNS övervägs, så kan t.ex. injektion av elektrondonator (organiskt material, väte etc.) eller PRB vara bra. Samspel med abiotiska processer och anaerob oxidation är möjligt. Kan även kopplas nedströms med aeroba processer.
Anaerob oxidation	Nedbrytning av klororganiska föreningar, där de agerar som elektrondonator för metabolism. Anaeroba elektronacceptorer måste då finnas, t.ex. nitrat, Fe(III) och/eller sulfat.	Sker under anaeroba/anoxa förhållanden, förutsatt att motsvarande elektronacceptor finns. Föreningarna mineraliseras. Reaktionerna kan substantiellt bidra till den totala nedbrytningshastigheten för låg – och medelklorerade alifater (t.ex. VC och DCE).	Bör betraktas som en viktig delfaktor för nedbrytning/mineralisering av låg- och medelklorerade föreningar som VC och DCE i anaeroba/anoxa miljöer. Processen kan stabilisera expanderande plym då ursprungsföreningarna, t.ex. PCE och TCE, har blivit reducerade på sina klor. Stabilisering kan utföras med FNS, t ex tillförsel av lämplig elektronacceptor direkt in situ eller via PRB.
Fermentation (anaerob) (även kallad anaerob direkt metabolism)	Nedbrytning av bl.a. klorerade alifater, där de tillfälligt agerar som både elektronacceptor och elektrondonator, men i slutändan som elektronacceptor, för tillväxt och energi. Processen avsevärt mindre betydelsefull för NS av kloralifater än reductiv deklorering.	Sker i starkt anaeroba miljöer. Om processen sker så kan den i undantagsfall bidra till den totala nedbrytningshastigheten.	Kan, men är sällan, en potentiell bidragare till den totala nedbrytningshastigheten av klorerade alifater i anaeroba miljöer. Processen kan eventuellt nyttjas via direkt elektron donator injektion eller med PRB. Processen är mer selektiv än reductiv deklorering vad gäller specifika föreningar (t.ex. klorerade etener).
Anaerob co-metabolism	Nedbrytning av klorerade alifater, agerar som elektronacceptor. Reaktionerna orsakas av interaktion mellan reducerade ämnen i, eller nära, mikroorganismens cell och tillfällig reaktion med enzym som bildats för annat användande i cellens metabolism. Organismen vinner ingen energi från den co-metaboliska delen reaktionsförloppet. Ex. på anaeroba organismer: metanogener, sällsyn-ta SO ₄ -reducerare, homoacetogener	Sker i de flesta reducerade (anaeroba) miljöer. Är relativt ineffektiv (långsam, låg/ ringa andel). Kan eventuellt bidra till total nedbrytningshastighet men flera andra typer av reductiva nedbrytningsreaktioner dominerar i de flesta anaeroba miljöer. Reaktionen påverkas av geokemin, t.ex. ökar i metanrika miljöer. Det är praktiskt svårt att särskilja anaerob co-metabolism från reductiv deklorering och anaerob direkt metabolism.	Kan eventuellt vara en potentiell bidragare till den totala nedbrytningen av klorerade alifater i anaeroba miljöer. Processen kan eventuellt nyttjas via direkt elektron donator injektion (platspecifikt val av tillsats viktigt) eller med PRB.
Aerob direkt metabolism	Nedbrytning / mineralisering av klororganiska föreningar där dessa agerar som elektrondonatorer för metabolism, resulterande i energiutnyttjande och tillväxt hos organismen. Elektronacceptor är syre.	Kräver syre och sker endast i syrerika miljöer. Processen kan inte attackera PCE och andra högklorerade alifater (t.ex. CT, TCA och eventuellt ej heller TCE).	Bör betraktas som viktig bidragare till nedbrytning/mineralisering av låg- och medelklorerade föreningar som VC och DCE i aeroba miljöer. Processen kan stabilisera plym då ursprungsföreningarna, t.ex. PCE och TCE, har blivit reducerade på sina klor. Stabilisering/minskning av plym med FNS i sådan del av plym, t ex tillförsel av syre/ syreinhållande ämnen direkt in situ eller via PRB.
Aerob co-metabolism	Nedbrytning av en klororganisk förening där denna tillfälligt bryts ned av ett enzym som har bildats för att bryta ned andra föreningar i cellmetabolismen. Ett bra exempel på enzymtyp som har egenskapen att parallellt utföra co-metabolism i betydande omfattning på lågklorerade alifater är monooxygenas.	Processen sker i aeroba miljöer under närvaro av co-metaboliskt substrat (d.v.s. ämne/förening som stimulerar produktion av enzym som produceras av organismen för att bryta ned substratet via direkt metabolism). Ex. på co-metaboliska substrat är toluen, metan. Processen är snabbast på lågklorerade alifater men kan ske på måttligt klorerade föreningar (ej på högklorerade, t.ex. PCE).	Bör betraktas som bidragare till nedbrytning och mineralisering av låg- och medelklorerade föreningar som VC och DCE i aeroba miljöer som innehåller co-metaboliska substrat, t.ex. lakvatten från deponier (innehållande metan) eller utsläpp av bensin (innehållande toluen). Processen ger möjligheter till stabilisering av plym då ursprungsföreningarna, t.ex. PCE och TCE, har blivit reducerade på sina klor. Stabilisering av plym kan utföras genom FNS i sådan del av plym genom tillförsel av co-metaboliska substrat direkt in situ eller via PRB (samt vid behov syre/ syreinhållande ämnen).

Icke-biologisk			
Abiotisk	Nedbrytning av en klororganisk förening där denna hydrolyseras eller agerar som en elektronacceptor (samtidigt som den reduceras). Reaktionerna kan ske i vatten och/eller via interaktion mellan förening och reducerade mineraler (t.ex., FeS) på den akvifära fasta matrisens ytor.	Processen sker i flera miljöer. Sannolikt mest effektivt då underskott av syre föreligger. Geokemin (pH, redox, jonstyrka etc.) och temperatur påverkar reaktionshastigheterna. Processen är starkt beroende av typ av förening och dess omgivande matris. Mikrobiellt producerade miljöer (t.ex. FeS) tycks ofta behövas för abiotiska processer på klorerade alifater.	Kan eventuellt vara en potentiell bidragare till den totala nedbrytningen av klorerade alifater i anaeroba miljöer. Sker främst i kombination med biologiska processer eller då den kan kopplas till eller initieras av biologiska processer. För FNS kan t.ex. övervägas injektion av ämnen som stimulerar produktion av FeS eller konstruktion av PRB med lämpligt innehåll för abiotisk transformering av klorerade alifater.
Fysikalisk			
Sorption	Ingen nedbrytningsprocess. Fördelning vattenfas - fastfas. För klorerade organiska föreningar antas det vanligtvis att fördelningen beroende av det organiska innehållet i den fasta fasen. Förenklade modeller antar linjärt samband, K_d , mellan fastfas - lösning.	Sker i alla miljöer under alla förhållanden. Påverkar mer högklorerade föreningar än lågklorerade dito. I de fall man har stor föroreningsmängd/källa samt ingen nedbrytning sker i den sorberade fasen så har denna faktor minimal påverkan på den ultimata stabila plymstorleken.	Kan vara en potentiell bidragare till den totala haltreduktionen av klorerade alifater i grundvattnet förutsatt att källan/mängden av förorening är liten och om den sorberade föreningen genomgår nedbrytning i den fasta matrisen. Sorptionen kan ökas genom tillsats av organiskt kol till den fasta fasen.
Sorption "irreversibel"	Ingen nedbrytningsprocess. Fördelning från vattenfas till fastfas. För klorerade organiska föreningar antas det vanligtvis att fördelningen är beroende av det organiska innehållet i den fasta fasen. Irreversibel sorption skiljer sig från vanlig sorption i det att irreversibel antas innebära att föreningen binder så starkt till matrisen att dess frisättning till vattenfasen sker extremt långsamt.	Sker i alla miljöer under alla förhållanden, förutsatt att den fasta matrisen innehåller material som mycket starkt sorberar föreningen. Forskningsområdet är relativt nytt, mer data behövs för fullständig förståelse av samband och potential påverkan på NS.	Kan vara en potentiell bidragare till den totala haltreduktionen av klorerade alifater i grundvattnet förutsatt att källan/mängden av förorening är liten och om den sorberade föreningen genomgår nedbrytning i den fasta matrisen. Sorptionen kan ökas genom tillsats av organiskt kol till den fasta fasen (speciellt tillsats s.k. kolbaserade geosorbenter t.ex. av typen "Black Carbon" kan ge stor sorptionseffekt, det mesta sannolikt irreversibelt, på aromatiska plana klorerade kolväten).
Longitudinell dispersion	Ingen nedbrytningsprocess. I de flesta fall ökar longitudinell dispersion storleken på föroreningsplymen. Processen är vanligtvis ingen substantiell NS-faktor men kan ge positiv effekt under vissa spec. förhållanden.	Kan under vissa speciella förhållanden vara fördelaktig på så sätt att plymen minskar, se under "Möjliga samspel" (kolumnen här till höger).	I kombination med andra NS-mekanismer samt under ideala förhållanden, där källans massflux minskar snabbt och där nödvändig minskning i halt via NS är modest så kan longitudinell dispersion orsaka en minskning i plymstorlek.
Transversell dispersion	Ingen nedbrytningsprocess. Processen innebär fysisk spridning av förorening i plymen bort från plymens mittlinje.	Verkar under alla geokemiska förhållanden. Kräver liten (storleksmässig) källa/hot spot, och långa flödessträckor för att den ska vara en betydande NS-faktor.	Svag process/mekanism som kan bidra till den totala NS-effekten, men är inte dominerande i de flesta kloralifat-förorenade akvifärer. Processen skulle kunna beaktas i en FNS i kombination med andra processer för mindre förorenade akvifärer. Även om denna process är teoretiskt möjlig att styra/påverka (t.ex. användandet av laterala brunnar eller frakturering) så är praktiskt användande inte speciellt lovande.
Förångning/ fytoextraktion	Anses inte vara en direkt nedbrytningsprocess men kan vara kopplad till sådan. En del klorerade kolväten kan förångas, eller tas upp av växter och transpireras/avgå från främst lövverket, till atmosfären varefter de kan genomgå fotonedbrytning (nedbrytning genom belysning med solljus). Några växter (t.ex. tall, hybrid poppel) kan stimulera nedbrytning av klorerade kolväten i rotzonen.	För klorerade alifater sker processen främst i den del av en plym som går upp i ytvatten eller som passerar större område med rotsystem. Även i eller i närheten av hotspot kan denna process vara betydande om förorening ligger ytligt i sprickigt markmaterial. Som alltid för KNS/FNS förutsätts att fri produkt är borttagen.	De flesta klorerade alifater har hög vattenlöslighet och måttlig flyktighet. Pålitlig och kalkylerbar mekanism i många områden men sker främst där grundvattnet övergår till ytvatten (kan vara svårkontrollerbart). Jordgasextraktion (t.ex. passiv barometerpumpning för FNS) i omättad zon kan påskynda förångningen (aktivt omhändertagande av gasen kan behövas). Fytotranspirering (upptag av rötter och gasavgång via bladen) kan hypotetiskt vid tätbevuxna bebodda områden generera alltför höga lokala halter i luften.

Bilaga:
**Verktyg för potential
och prognos**

Innehållsförteckning

1	REDUKTIONSKONSTANTER OCH HALVERINGSTIDER	3
1.1	1:A ORDNINGENS FÖRLOPP	5
1.2	TOTAL REDUKTIONSKONSTANT	9
1.2.1	Reduktionskonstant baserad på tidsberoende haltdifferenser	9
1.2.2	Reduktionskonstant baserat på rumsliga haltdifferenser	11
1.2.3	Total reduktionskonstant för hotspot	14
1.3	INVERKAN AV VARIABEL GRUNDVATTENNIVÅ PÅ TOTAL REDUKTIONSKONSTANT..	15
1.4	BIOLOGISK REDUKTIONSKONSTANT	17
1.4.1	Biologisk reduktionskonstant baserad på rumsliga haltdifferenser	17
1.4.1.1	Uppskattning baserad på jämförelse med inert spårämne	18
1.4.1.2	Uppskattning baserad på haltdifferenser av ursprungsämne	22
1.4.2	Biologisk reduktionskonstant baserat på tidsmässiga haltdifferenser	25
2	TUMREGLER	26
2.1	NEDTRÄNGNINGSDJUP	26
2.2	POTENTIAL FÖR FRI PRODUKT	26
2.3	LÄMPLIGT ANTAL GRUNDVATTENRÖR ATT PROVTA	28
2.4	PROVTAGNINGSFREKVENS	28
2.4.1	Under NS-undersökningen	28
2.4.2	Under KNS-fasen	28
3	UPPSKATTNING AV TOTAL MASSA AV FÖRORENING I HOTSPOT	29
4	MASSBALANSBERÄKNING	34
5	NS-MODELLERING AV KLORALIFATER, DATORBASERADE PROGRAM	41
5.1	ANALYTISKT BASERADE MODELLERINGSPROGRAM	45
5.1.1	REMChlor – v1.0	46
5.1.2	BIOCHLOR v2.2	49
5.1.3	SourceDK	52
5.1.4	Biobalance Toolkit v1.04	53
5.1.5	Mass Flux Toolkit	55
5.1.6	MAROS	57
5.2	NUMERISKT BASERADE MODELLERINGSPROGRAM	59
5.2.1	RT3D v2.5	60
5.2.2	Bioplume III/IV	61
6	BESLUTSVERKTYG	62

BILAGA: Verktyg för potential och prognos

Bilaga till vägledning: Naturlig självrening av klorerade alifater

Referenser i denna bilaga ges listade i den separata bilagan ”Referenser”.

1 REDUKTIONSKONSTANTER OCH HALVERINGSTIDER

Naturlig självrenings huvudsakliga mål är att nå acceptabel mass-/haltreduktion inom acceptabel tid. Haltreduktion av förorening i en akvifär kan bero på dels nedbrytning, dels på övriga faktorer som ingår i begreppet naturlig självrening. Dessa övriga faktorer är främst advektion, dispersion, sorption och förångning.

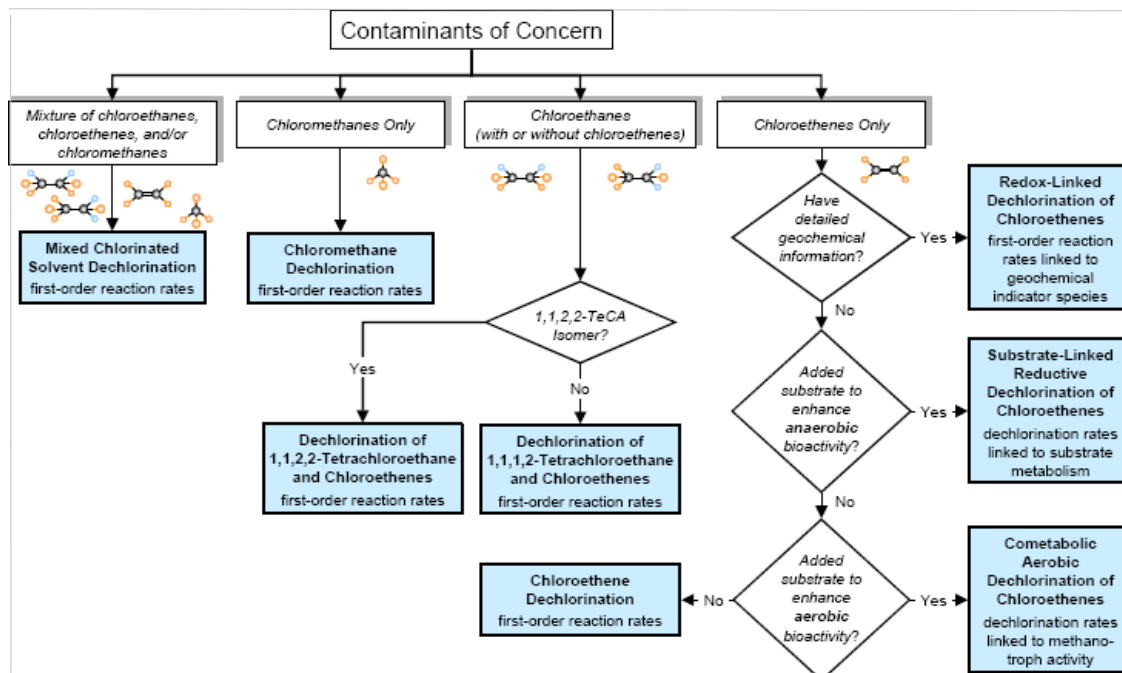
I NS-sammanhang brukar den totala haltreduktionen delas in i två huvudgrupper, dels biologisk reduktion via nedbrytning, dels total reduktion. Eventuell icke-biologisk nedbrytning ger i de allra flesta fall försumbart bidrag till den totala reduktionen. Om sådan nedbrytning förekommer till signifikant del uttrycks den på samma principiella sätt som för biologisk reduktion.

I NS-sammanhang beskrivs total reduktion av klorerade alifater vanligtvis enligt 1:a ordningens reaktionsförlopp. Detta förlopp uttrycks vanligtvis som exponentiell differens av halter vid olika tidpunkter samt med reduktionskonstant (även kallad hastighetskonstant). Uttrycket är inte generellt en exakt avspeglning av den totala reduktionen men kan anses vara en god approximation i de flesta fall.

Vid modellering av biologiska nedbrytningsförlopp av klorerade alifater kan även de flesta av dessa uttryckas enligt 1:a ordningens förlopp, figur 1 (”first-order reaction”). Enligt bl.a. US EPA (2002b) kan sådant förlopp beskriva varje dekloreringssteg i reduktiv deklorering, med separata nedbrytningskonstanter i sekventiella steg. 1:a ordningens förlopp kan också användas för direkt oxidation av klorerade alifater (Bradley och Chappelle, 1998). Även här är uttrycken inte en exakt avspeglning av nedbrytningen men kan anses vara en god approximation i de flesta fall. I annat fall får andra reaktionstyper (och därmed annan reaktions/-ekvations/-kinetik) än 1:a ordningen nyttjas, t.ex. då hänsyn behöver tas till bakterietillväxt (US DOE, 2006e).

I de fall man vill modellera en hel plyms föränderliga föroreningssituation måste detta baseras på alla de kemiska, fysikaliska, biologiska, hydrogeologiska faktorer som har platsspecifikt inflytande. Detta kan beskrivas med relativt komplicerade matematiska ekvationer. De är inkluderade i de flesta dataprogram som används för NS.

Om man däremot enbart vill undersöka framtida haltförändring över tid i en provpunkt av en ursprungligt utsläppt förorening kan denna uppskattas (med varierande säkerhet, beroende på platsspecifika förhållanden) genom att använda historiska data samt ansätta att förloppet går enligt relativt enkla matematiska uttryck, t.ex. 1:a ordningens förlopp.



Figur 1. Flödesschema över logiska val och processer som används i modelleringsprogrammet RT3D:s NS-/KNS-/FNS-modul (US DOE, 2006e).

1:a ordningens hastighetskonstant i NS används vanligtvis i form av följande:

- Total reduktionskonstant baserad på tidsmässiga haltdifferenser i en punkt
Denna beskriver förändring av halt i en punkt i plymen som funktion av tid. Denna kan användas för att grovt uppskatta hur snabbt saneringsmålen kommer att nås.
- Total reduktionskonstant baserad på rumsliga haltdifferenser
Denna beskriver förändring i halt i plymen som funktion av avstånd mellan minst två mätpunkter. Denna kan användas för att grovt uppskatta om plymen expanderar, är stabil eller retarderar, utifrån kombinerade effekter av dispersion, bionedbrytning och andra självreningsprocesser. Total reduktionskonstant framräknad på detta sätt ger vanligtvis betydligt större osäkert värde, jämfört med om det baseras på tidsmässiga haltdifferenser i en punkt.
- Biologisk reduktionskonstant baserad på rumsliga haltdifferenser
Denna används främst i transportmodeller för att karakterisera effekten av biologisk nedbrytning, d.v.s. den del av total reduktionskonstant som består av biologisk nedbrytning. Denna ger vanligtvis mer osäkert utfall, jämfört med följande:
- Biologisk reduktionskonstant baserad på tidsmässiga haltdifferenser
Denna används främst i transportmodeller för att karakterisera effekten av biologisk nedbrytning, d.v.s. den del av total reduktionskonstant som består av biologisk nedbrytning.

Ovanstående beskrivs närmare i separat avsnitt nedan. Inledningsvis beskrivs principen för 1:a ordningens förlopp, dess hastighetskonstant (som kan kallas reduktionskonstant då halterna minskar med tiden), samt hur man kan omvandla denna till en halveringstid för ursprungshalten. Om behov föreligger att, utöver denna bilaga, erhålla mer information om tankegångarna bakom de olika beräkningssätten kan eventuellt bl.a. Bedient m.fl. (1999); Ollila (1996); Bedient och Rifai (1992) vara till hjälp.

Det ska redan här noteras att biologisk nedbrytningskonstant brukar betecknas med λ (lambda) medan total reduktionskonstant brukar betecknas med k .

1.1 1:a ordningens förlopp

Det har, enligt ovan, visat sig att 1:a ordningens förlopp kan vara lämpligt att använda för att uppskatta (men ej för att exakt bestämma) total och biologisk haltreduktion av klorerade alifater i bl.a. grundvatten. Biologisk nedbrytning, beskriven enligt 1:a ordningens förlopp, är egentligen en förenkling av reellt förlopp.

Eftersom haltreduktion orsakat av biologisk nedbrytning är en del i total haltreduktion i en akvifär bör även 1:a ordningens förlopp för total haltreduktion betraktas som en approximation/förenkling av reellt förlopp.

I följande exempel används hastighetskonstanten k , d.v.s. kopplat till total haltförändring. Ekvation 1 - Ekvation 4 nedan kan likväl nyttjas för approximering av biologisk nedbrytning. Konstanten k byts då ut mot konstanten λ .

1:a ordningens förlopp kan beskrivas enligt Ekvation 1.

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{Ekvation 1}$$

där

C_0 = Halt vid tiden 0

C_t = Halt vid tiden t

k = Hastighetskonstant, egentligen "1:a ordningens hastighetskonstant" (kan även kallas reduktionskonstant om $C_t < C_0$)

t = Tiden

Ekvation 1 kan omformuleras för att få tidsintervallet mellan de två uppmätta halterna, Ekvation 2:

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

och hastighetskonstanten blir:

$$k = (-\ln(C_t / C_0)) / t \quad \text{Ekvation 3}$$

Tiden tills C_0 halverats kallas halveringstid och betecknas $t_{1/2}$. Ekvation 3 ger att $t_{1/2}$ och k blir:

$$t_{1/2} = -\ln(1/2) / k \quad \text{Ekvation 4}$$

$$k = 0,693 / t_{1/2}$$

För biologisk nedbrytning är 1:a ordningens förlopp vanligtvis en förenkling av mer komplicerade förlopp och gäller med begränsningen att nedbrytning endast är en funktion av, eller styrs av, föreningens halt, d.v.s. inte begränsas av t.ex. elektrondonatorer.

I de fall biologisk nedbrytning av klorerad alifat är beroende av annat än enbart föroreningshalten kan detta beskrivas med Monod kinetik, Dual Monod kinetik eller varianter därav. Monodekvationen beskriver i princip tillväxt av mikroorganismer med begränsad tillgång på substrat. Dual Monod ekvation, som är en expansion av Monod, tar även hänsyn till andra beroenden, t.ex. tillgång på elektrondonatorer eller elektronacceptorer. Om nedbrytningen är beroende av flera av dessa och/eller andra faktorer kan dual Monod utvidgas. Beskrivningar ges i t.ex. Young (2001), Wood (2005).

Orsak till att man använder 1:a ordningens förlopp som en förenklad avspegling av biologisk nedbrytning är att de reella reaktionsmekanismer som sker plats specifikt är relativt svåra att exakt definiera. Osäkerheter i form av många olika parameter-/konstantvärden klumpas härav ihop i 1:a ordningens förlopp till en samlingskonstant. Även om 1:a ordningens förlopp i de flesta fall visats ge en acceptabel approximation till total reduktion av förorening så ska prognos baserad på 1:a ordningens förlopp ändå göras med försiktighet. Det kan i värsta fall leda till felaktig prognos av det totala reduktionsförloppet, framför allt om substrathalten eller föroreningshalten är hög (Bekins m.fl., 1998).

Som beskrivits ovan, även total haltreduktion av förorening, orsakad av alla faktorer i NS, går vanligtvis att approximera med 1:a ordningens förlopp. Men, för de fall där biologisk nedbrytning är den största delfaktorn i den totala haltreduktionen, kan ibland alltså 1:a ordningens förlopp för den totala reduktionen ge missvisande utfall. Nu är det dock relativt sällsynt att den biologiska nedbrytningen av klorerade alifater är största delfaktorn i den totala reduktionen i NS. Om nedbrytningen ändå önskas beskrivas med annat än 1:a ordningens förlopp kan Dual Monod-reaktioner ge säkrare utfall.

Monodekvationen beskriver i princip tillväxt av mikroorganismer med begränsad tillgång på substrat (i princip första halvan av Ekvation 5). Dual Monod ekvation, som är en expansion av Monod, tar även hänsyn till beroendet av t.ex. elektrondonatorer eller elektronacceptorer. Om nedbrytningen beror av flera av dessa och/eller andra faktorer kan Dual Monod utvidgas. Beskrivning av olika alternativ ges i Young (2001) och i Wood (2005) (vid behov, se även t.ex. LIU, 2007; Bolton, 2008; Wallenberg, 2008).

Om nedbrytning endast beror av elektrondonatorer och förorening, där förorening nyttjas som substrat, kan Dual Monod ekvation beskrivas enligt följande:

$$\frac{dS}{dt} = -V_{\max} \cdot M \cdot \left[\frac{S}{S + K_S} \right] \cdot \left[\frac{E}{E + K_E} \right] \quad \text{Ekvation 5}$$

där

V_{\max} = Maximal reduktionshastighet av halt (1/T)

M = Koncentration av aktiv biomassa (M/L³)

S = Substrathalten, d.v.s. halt av den förening som ska brytas ned (M/L³)

K_S = Halva substratmättnadshalten (M/L³)

E = Elektrondonatorhalten (M/L³)

K_E = Halva elektrondonator-mättnadshalten (M/L³)

I de fall reaktionen inte är beroende av / inte begränsas av tillgängligheten av elektron-donatorer, samtidigt som substrathalten (halten av föreningen som ska brytas ned) är låg, dvs $S \ll K_s$, kan Ekvation 5 approximeras till 1:a ordningens förlopp enligt:

$$\frac{dS}{dt} = -V_{\max} \cdot M \cdot \left[\frac{S}{K_s} \right] = \lambda_1 \cdot S \quad \text{Ekvation 6}$$

där
 λ_1 = Första ordningens hastighetskonstant

Dual Monod är nu förenklad så att nedbrytningshastigheten endast är beroende av substrathalten. Denna ekvation kan skrivas om så att man får ett uttryck för halveringstiden av substratet, enligt följande:

$$\lambda_1 = \frac{\ln \left(\frac{S_0}{S} \right)}{t} \quad \text{Ekvation 7}$$

Ekvation 7 kan omformuleras enligt följande:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda_1} \quad \text{Ekvation 8}$$

där
 $t_{1/2}$ = Tiden som gått från start under vilken starthalten S_0 av substratet har halverats.

Ekvation 8 är alltså samma som Ekvation 4.

Som anges ovan är Ekvation 6 baserad på att $S \ll K_s$. Om istället $S \gg K_s$ fås:

$$\frac{dS}{dt} = -V_{\max} \cdot M = -\lambda_0 \quad \text{Ekvation 9}$$

och

$$\lambda_0 = \frac{S_0 - S}{t} \quad \text{Ekvation 10}$$

I detta fall, Ekvation 10, är nedbrytningskonstanten lika med hastigheten av substratkonsumtion.

Som nämnts ovan kan ibland 1:a ordningens förlopp ge dålig avspegling av reellt förlopp, speciellt då biologisk nedbrytning är den största delfaktorn för den totala haltreduktionen. Om det är viktigt att få fram en biologisk halveringstid, baserad på 1:a ordningens förlopp, som kan anses ha hög potentiell sannolikhet bör man först verifiera att substrathalt är signifikant lägre än halva mättnadskonstanten (dvs $S \ll K_s$).

I följande avsnitt ges beskrivningar av hur 1:a ordningens förlopp kan användas för dels total reduktion, dels biologisk reduktion. Dessa beskrivningar baseras på följande.

Enkel beräkning av nedbrytnings- och reduktionskonstanter baseras vanligtvis på tidsberoende förändring av halter i en och samma provpunkt (exempel i avsnitt 1.2.1) eller förändring av halter i rummet (flera provpunkter vid samma tid, exempel avsnitt 1.2.2). Det förra alternativet är att föredra (ger säkrare värde över tid). Om haltvärdena logaritmeras och därefter läggs in på y-axeln i ett x,y-diagram samt den linjära tiden (vanligtvis datum) läggs in på x-axeln fås vanligtvis att trendlinjen för punkterna har följande uttryck:

$$y = b \cdot e^{-m \cdot x}$$

Ekvation 11

där

y = Y-axelns värde vid givet x-värde

b = Y-axelns korning med x-axeln

m = Linjens lutning

x = X-axelns värde

Denna trendlinjes ekvation är lämpligt nog densamma som ekvationen för 1:a ordningens förlopp (Ekvation 1 – Ekvation 4). Lutningen av trendlinjen har i detta fall alltså likartat uttryck som reduktionskonstanten för 1:a ordningens förlopp (förutsatt att punkterna motsvarar minskning av halter). Därtill, då koncentrationen har halverats under tiden t, motsvarar k den s.k. halveringskonstanten, varvid $k = -\ln(1/2) / t_{1/2} = 0,693 / t_{1/2}$. Härav är halveringstiden $t_{1/2} = 0,693/k$.

I det enklaste fallet, då en förorening (ett ämne) endast genomgår en haltreduktion utan att samtidigt bildas (t.ex. om utsläppet bestod av PCE) kan de tidsmässigt avtagande halterna av detta ämne plottas mot tiden, enligt ovan. Detta kan enkelt göras i t.ex. Excel (beskrivs i följande avsnitt).

Däremot om TCE-halt plottas mot tid samt att detta TCE bildas genom reduktiv deklorering av PCE måste både produktion av TCE och dess haltreduktion beskrivas. Båda förloppen kan beskrivas sekventiellt som 1:a ordningens förlopp, men med olika hastighetskonstanter (λ_1 och λ_2 nedan), samt med parametern y_1 för det bildade TCE som motsvarar molekylviktförhållandet mellan TCE och PCE, enligt följande.

$$\frac{dS_{PCE}}{dt} = -\lambda_1 \cdot S_{PCE}$$

Ekvation 12

$$\frac{dS_{TCE}}{dt} = y_1 \cdot \lambda_1 \cdot S_{PCE} - \lambda_2 \cdot S_{TCE}$$

Ekvation 13

Om hänsyn önskas tas till produktion och haltreduktion av intermediärer ännu längre ned i nedbrytningskedjan (för TCE främst 1,2-DCE, VC och eten) måste även ekvationer tas fram på liknande sätt för var och en av dessa, se t.ex. manual till programmet BIOCHLOR (US EPA, 2002b).

Ovan angavs en enkel diagrammetod för att ta fram konstant för total reduktion eller biologisk reduktion (Ekvation 1 - Ekvation 4 samt Ekvation 11). Denna enkla handräkningsmetod kan användas på ursprungssämne, t.ex. PCE, men inte för sekventiell beskrivning av 1:a ordningens förlopp, t.ex. för produktion och reduktion av intermediär-

rer. Produktion av intermediärer, samtidigt som de haltmässigt reduceras, motsvarar inte någon rät linje i ett log-linjärt diagram.

Någon lika enkel diagrammetod, som den som beskrivs ovan för ursprungämne (samt exemplifieras i separat avsnitt nedan), att beräkna total reduktion för intermediärer (t.ex. TCE, DCE, VC, eten från PCE) finns alltså inte. Man får istället förlita sig på modellering med de datorprogram som tar hänsyn till ovanstående sekventiella förhållanden, t.ex. BIOCHLOR (US EPA, 2002b).

1.2 Total reduktionskonstant

I de två första avsnitten nedan ges beräkningssätt som främst är avsedda som screening-verktyg för haltförändringar av lösta föroreningar i grundvattnet nedströms hotspot. Om förorening i hotspot till mycket stor del finns löst i grundvattnet kan beräkningssätten även användas för hotspot. I de fall hotspot innehar en signifikant del förorening i själva akvifärrmatrisen kan det efterföljande avsnittets beräkningssätt eventuellt vara mer lämpat att användas för hotspot.

Med stor variation i halter i grundvattnet mellan hotspot och plym kan det vara bra att ta fram reduktionskonstanter och halveringstider med så många olika relevanta metoder som möjligt samt i så många punkter som möjligt. Detta för att få en bättre överblick över hur mycket de totala halveringstiderna varierar över hela plymen.

1.2.1 Reduktionskonstant baserad på tidsberoende halt differenser

I det fall provtagning utförts under flera efterföljande tillfällen föreligger teoretisk potential att beräkna bl.a. en total reduktionskonstant för 1:a ordningens förlopp (förutsatt att sådant förelöpp föreligger). Med denna konstant kan tid när visst haltmässigt krav kan komma att uppfyllas i en vald punkt prognostiseras.

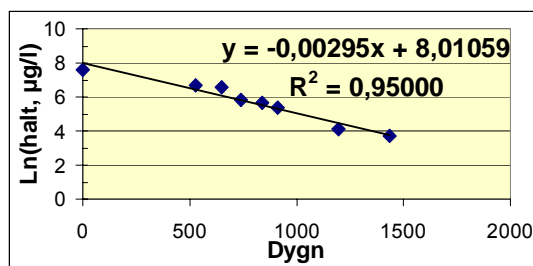
Uppskattning av total reduktionskonstant av ursprungämne kan enkelt utföras enligt följande.

Exempel (princip enl. US EPA, 2002):

Antag att förutsättningar enligt tabell 1 föreligger i grundvattnet i en provpunkt Z.

Tabell 1. Exemplifierade värden för provpunkt Z.

	X-axel		Y-axel
Datum	Dagar	Halt µg/l	ln(halt)
2004-06-11	0	2000	7,601
2005-11-20	527	800	6,685
2006-03-21	648	700	6,551
2006-06-22	741	340	5,829
2006-09-30	841	290	5,670
2006-12-08	910	220	5,394
2007-09-22	1198	60	4,094
2008-05-17	1436	40	3,689



Figur 2. Ln(halt) som funktion av tid.

Plottning av datavärdena, tabell 1, ger enligt figur 2, att riktningskoefficienten är -0,00295, samt att R^2 är 0,95.

Absolutvärdet av koefficientvärdet motsvarar i detta fall den totala reduktionskonstanten, d.v.s. konstanten k i Ekvation 2 – Ekvation 4. Riktningskoefficienten är alltså negativ medan reduktionskonstanten är positiv. Detta är orsakat av att riktningskoefficienten motsvarar lutningen (förändringen som funktion av ökning av på x-axeln är negativ) medan reduktionskonstanten i sig redan är kopplad till minskning/reduktion av halt. Då lutningen är negativ minskar alltså halten med ökat värde på x-axeln medan själva reduktionen då är positiv.

R^2 är "Coefficient of determination". Värdet på R^2 ger information om hur väl regressionslinjen motsvarar data. Roten ur R^2 är korrelationskoefficienten R . I allmänhet indikerar ett värde på $R > 0,80$ ($R^2 > 0,64$) att data kan motsvara en första ordningens regressionsmodell. Värde på $R < 0,60$ ($R^2 < 0,36$) indikerar att data inte kan anpassas, inte ger approximering till första ordningens regressionsanalys. Observera att R^2 är alltid 1 när det endast finns två datapar så signifikansen av R^2 är kopplad till antalet data.

Exempelvis, i ett typiskt statistiskt t-test (2-tail, $\alpha=0,01$ signifikansnivå), baserad på 5 datapar kräver ett minimivärde på R^2 av 0,92 för att kunna fastställa att linjär korrelation föreligger i datavärdena. Om istället det finns 10 datapar så behövs endast ett minimivärde på $R^2 = 0,58$ för att kunna fastslå att signifikant korrelation existerar i data. Det i ovan exempel erhållna R^2 -värdet för linjen kan alltså ses ha mycket hög korrelation till datapunkterna och därmed även linjens riktningskoefficient.

Med Ekvation 2 kan nu tiden tills en viss halt kommer att nås enkelt beräknas. Exempelvis, tiden det kommer att ta tills en platsspecifik slutmålshalt av 1 $\mu\text{g/l}$ nås i punkt Z blir (princip enl. US EPA, 2002):

$$t = (-\ln(1/40)) / 0,00295 = 1250 \text{ dygn}$$

Med utgångspunkt av det datum då halten var 40 $\mu\text{g/l}$ i punkt Z (2008-05-17, tabell 1) så kan halten 1 $\mu\text{g/l}$ prognostiseras att nås i slutet av oktober 2011. Det ska redan här nämnas att dessa beräkningar enkelt kan överlåtas till t.ex. beräkningsprogrammet SourceDK (se avsnitt 5.1.3) som därtill anger tidsintervall med olika konfidens.

Observera, ju fler provtagningstillfällen desto säkrare underlag för att avgöra om rådata är relevanta att använda för prognos enligt 1:a ordningens förlopp med tillräckligt statistisk säkerhet. Vanligtvis krävs minst 6-7 tillfällen under flera år, varav minst ett år med kvartalsvisa provtagningar, för acceptabel prognos (kan kräva åtskilligt fler provtillfällen vid stora gv-nivå förändringar, se bilagan "Egenskaper, provtagning, analys").

Ovanstående exempel gäller för en provpunkt men bör utföras i flera punkter, varefter den mest konservativa riktningskoefficienten (lägsta värdet) bör användas för prognosen.

Därtill, på detta sätt framräknad reduktionskonstant motsvarar total reduktion och ej den del som motsvarar biologisk nedbrytning.

Detta enkla sätt att prognostisera tar inte hänsyn till att de med tiden minskande halterna i grundvattnet, speciellt då de blir mycket låga, kan göra att ämnets tillgänglighet för olika självreningsprocesser eventuellt kan minska mer än vad som motsvaras av 1:a ordningens förlopp.

Om slutmålet för ett område sätts att motsvara mycket låga halter, relativt de uppmätta (på vilka prognosen baseras på), kan tiden tills detta nås härav bli längre än den beräknade. Beräkningarna tar heller inte hänsyn till andra faktorer som kan påverka reduktionshastigheten (t.ex. långvariga haltförändringar orsakade av förändringar i grundvattnivåer).

1.2.2 Reduktionskonstant baserat på rumsliga haltdifferenser

Rubriken kan eventuellt misstolkas. Konstanten beräknas utifrån haltskillnader i rummet men tidsfaktorer i form av hastigheter krävs för att få fram konstanten.

Nedan given beräkningsprincip används främst för att uppskatta plymens beteende (expanderar, stagnant, drar sig tillbaka). Den är inte lämpad att användas för någon djupgående prognos utan endast för att ta fram en första grov uppskattning.

Den totala reduktionskonstanten, som här avses, kallas ibland "bulkkonstant". Den representerar den totala naturliga självreningsprocessen och gäller för förorening/ämne löst i grundvattnet då ämnet lämnat hotspot/källan. Reduktionskonstanten räknas därefter om till halveringstid.

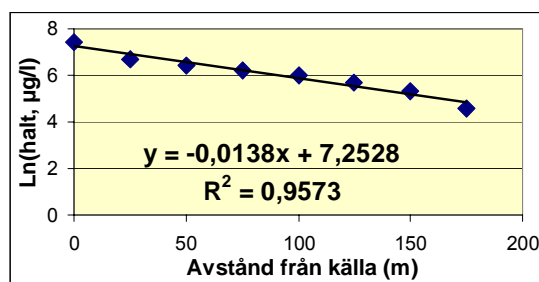
Först görs en linjär regressionsanalys. Naturliga logaritmen av halt i varje grundvattenrör längs med plymens mittlinje plottas mot avståndet till varje grundvattenrör. Ta fram riktningskoefficienten för anpassad rät linje ("best fit" linje, fås enkelt i Excel). Värdet på denna riktningskoefficient motsvarar bulkkonstanten avseende total reduktion.

Exempel (princip enl. US EPA, 2002):

Antag att halter i plymens mittlinje och avstånd till varje provpunkt på denna linje är enligt tabell 2. Plotta naturliga logaritmen av halterna mot avståndet från källan till varje punkt, figur 3. Ta fram "best-fit"-linje samt värde på R^2 (kan enkelt fås i Excel). Härur fås riktningskoefficienten r (-0,0138).

Tabell 2. Exemplifierade värden.

	X-axel		Y-axel
Punkt nr	Avstånd från källan	Halt	ln(halt)
	m	µg/l	
1	0	1700	7,438
2	25	800	6,685
3	50	600	6,397
4	75	500	6,215
5	100	400	5,991
6	125	300	5,704
7	150	200	5,298
8	175	100	4,605



Figur 3. Ln(halt) vs avstånd. Alla provpunkter ligger längs plymens mittlinje.

Den totala reduktionskonstanten fås i detta fall med Ekvation 14.

$$k_{\text{bulk}} = -r \cdot V_c \quad \text{Ekvation 14}$$

där

k_{bulk} = Total reduktionskonstant ("Bulkkonstant")

r = Riktningskoefficienten, exempel figur w

V_c = Ämnets transporthastighet

V_c fås ur Ekvation 15.

$$V_c = V / R \quad \text{Ekvation 15}$$

där

V = Grundvattnets transporthastighet (flöde, linjär transporthastighet), fås med Ekvation 16, nedan.

R = Ämnets retardationsfaktor, fås med Ekvation 17, nedan.

$$V = K \cdot h / n \quad \text{Ekvation 16}$$

$$R = 1 + (\rho / n) \cdot K_{oc} \cdot f_{oc} \quad \text{Ekvation 17}$$

där

K = Hydraulisk konduktivitet (m/dygn)

h = Hydraulisk gradient (m/m)

n = Effektiv porositet (-)

ρ = Jordens bulkdensitet (kg/l)

K_{oc} = Fördelningskoefficient (l/kg)

f_{oc} = Andel organiskt kol i jorden (-)

I detta exempel antas följande:

$K = 2$ m/dygn

$h = 0,08$ m/m

$n = 0,2$

$r = -0,0138$

$\rho = 1,7$ kg/l

$K_{oc} = 263$ l/kg

$f_{oc} = 0,002$

Dessa värden sätts in i ovanstående ekvationer varvid fås bulk-reduktionskonstanten:

$$k_{\text{bulk}} = 0,0138 \cdot 2 \cdot 0,08 / 0,2 / (1 + 1,7/0,2 \cdot 263 \cdot 0,002) = 0,00202 \text{ 1/dygn}$$

Detta värde på k_{bulk} , som motsvarar total reduktion av lösta föroreningar i grundvattnet, kan nu sättas in i Ekvation 18 varvid total halveringstid fås. I detta exempel motsvarar k i Ekvation 18 bulkkonstanten k_{bulk} .

$$t_{1/2} = 0,693 / k \quad \text{Ekvation 18}$$

Härur fås att halveringstiden är 343 dygn. Observera att detta är halveringstiden för löst förorening i grundvattnet efter att föroreningen lämnat hotspot/källan.

Om man har bestämt till vilken halt som ämnet i nämnda grundvatten ska nå ned till (t.ex. för att anses "färdigsanerat") kan tiden tills det uppnås beräknas med Ekvation 19.

$$t = (-\ln(C_m / C_0)) / k$$

Ekvation 19

där

t = Tiden (dygn) tills dagens halt, dvs C_0 ($\mu\text{g/l}$) i plymens valda punkt, når halten C_m ($\mu\text{g/l}$) med reduktionskonstanten k.

Om halten C_m är 40 $\mu\text{g/l}$ och halten C_0 motsvarar halten 1700 $\mu\text{g/l}$ fås teoretiskt att det kommer att ta 1858 dygn tills halten C_m nås i punkten 1.

Observera att denna beräkning endast är medtagen för att visa generell applikation av Ekvation 19. För detta exempel, som baseras på mätningar vid ett tillfälle, är det inte lämpligt att prognostisera hur lång tid det tar tills en viss halt nås i en specifik punkt. För detta är underlaget, endast ett tillfälle, alltför osäkert. För relevant prognos krävs underlagsdata i form av tidsberoende haltdifferenser i olika delar av plymen.

Om enbart rumliga data föreligger kan alltså detta beräkningssätt användas för att grovt uppskatta halveringstid. Observera, detta exempel, ska endast användas för att uppskatta hur långt ut plymen kan nå avseende viss halt då föroreningskällan är borttagen (d.v.s. då förorening i princip endast föreligger löst i plymen). Detta kan jämföras med aktuell status och indikera om dagens plym kan komma att expandera eller retardera, samt ge stöd åt hur långt ut grundvattenrör bör placeras (d.v.s. i yttre delen av plymen).

Den sträcka, S, i plymen som ämnet behöver på sig för att transporteras från punkten 1 (tabell 2) till en punkt x i vilken halten är 40 $\mu\text{g/l}$ kan beräknas enligt:

$$S = Vc \cdot t$$

Ekvation 20

För ovanstående exemplifierade värden fås att

$$S = K \cdot h / n / (1 + \rho / n \cdot Koc \cdot foc) \cdot (-\ln(C_m / C_0)) / k$$

$$S = 2 \cdot 0,08 / 0,2 / (1 + 1,7/0,2 \cdot 263 \cdot 0,002) \cdot (-\ln(40/1700)) / 0,00202 = 272 \text{ m (från punkten 1).}$$

Om den exemplifierade halten 40 $\mu\text{g/l}$ i plymen i dagsläget inte ännu nått 272 m från punkten 1 så indikerar denna beräkning att plymen kan komma att expandera. Om plymen fram till i dagsläget någon gång nått längre än 272 m med denna halt så indikerar denna beräkning istället att plymen drar sig tillbaka (eller är i början av att dra sig tillbaka).

Det finns ett enklare sätt att komma fram till samma resultat genom att enbart använda figur 3. Halten 40 $\mu\text{g/l}$ motsvaras på y-axeln i figur 3 av 3,69 (d.v.s. $\ln(40)$) och halten 1700 $\mu\text{g/l}$ av 7,44 (d.v.s. $\ln(1700)$). Lägg in dessa punkter på den räta linjen i figur 3 (linjen behöver då dras ut mot både negativa x-värden och större x-värden än värdet för punkt 8). Punkten $y = 7,44$ motsvaras av x-värdet ca -13,4 m och punkten $y = 3,69$ motsvaras på x-axeln av ca 258,3 m. Totala sträckan x blir då ca 272 m.

Ett likartat sätt till ovan beskrivna beräkning av total reduktionskonstant kan baseras på empiriskt framtagna massbalanser. Beskrivning och exemplifiering av själva massbalansberäkningen ges i separat avsnitt nedan.

Rumslig förändring av innehållet i en plym baserat på massbalansberäkning kan i vissa fall användas för att få en uppfattning av om plymen expanderar, är stagnat eller mins-

kar. Man plottar då naturliga logaritmen av massflux genom olika transekter över plymen mot avståndet från utsläppskällan till enskild transekt samt multiplicerar lutningskoefficienten för bästa fit-linjen (linjär regression) med flödes hastigheten ("seepage velocity") (Einarson och Macay, 2001; Bockelman m.fl., 2003; WDNR, 2003; Barbaro och Neupane, 2006; Borden m.fl., 1997; Semprini m.fl., 1995).

Massflux är den massa av förorening som per tidsenhet tillförs från en matris (jorden) ut i grundvattenplymen. Som alltid för rumsligt baserade prognoser så innefattar sådana prognoser stora osäkerheter eftersom de baseras enbart på ett mätillfälle. De kan i bästa fall ge information om plymen för tillfället expanderar eller inte. De ska inte användas för prognoser av plymens framtida öde.

1.2.3 Total reduktionskonstant för hotspot

De beräkningssätt som beskrivits i de två avsnitten ovan är främst avsedda för lösta föroreningar i grundvattnet nedströms hotspot. Om förorening i hotspot föreligger till signifikant del sorberad till akvifärens fasta matris kan reduktionskonstanter och halveringstider behöva beräknas på kompletterande sätt. Total reduktionshastighet, och därmed även värdet på total reduktionskonstant, för akvifären kan bli annorlunda, beroende på om den baseras på förändringar i plymen nedströms hotspot eller i hotspot. Detta ger att reduktionskonstanten för områdets akvifär erhåller ett värdesintervall vars max- och min-värde samt ev. medelvärde bör användas vid modellering och prognostisering.

Sådan värdesintervall kan också användas, tillsammans med beräkning av total reduktionskonstant för själva plymen en bit nedströms källan, för att få vägledning hur mycket källan i sig eventuellt ger i extra tid tills uppsatta saneringsmål nås (alt. vad man vinner på att ta bort källan). Detta förutsätter naturligtvis att källan kan tas bort vilket inte alltid är fallet för klorerade alifater (kan ligga djupt och svåråtkomligt).

Det kan här nämnas att då behov finns att bedöma effekter av att antingen åtgärda källan eller den förorenade plymen (eller bådadera) kan det på Internet gratis tillgängliga datorprogrammet REMChlor (US EPA, 2007b) vara till hjälp. Programmet beskrivs i ett separat avsnitt nedan.

Beräkningssätt för total reduktionskonstant i hotspot baseras på dels hur snabbt förorening löser sig ut i grundvattnet, dels hur snabbt den biologiska nedbrytningen och/eller den totala reduktionen av förorening fortgår i grundvattnet i hotspot. Denna totala reduktionskonstant, som endast avspeglar hotspot, brukar kallas "source decay rate".

Nedan ges exempel på beräkning som använts för att få fram värde den totala reduktionskonstanten av PCE i hotspot. Detta exemplifieras nedan endast kortfattat, dels då dessa reduktionskonstanter och halveringstider enklast beräknas med datoriserade beräkningsprogram, t.ex. med SourceDK (Farhat m.fl., 2004), dels då teorin bakom är något utrymmeskrävande. Den intresserade av teorin hänvisas till Farhat m.fl. (2004) och Hausman och Rifai (2005). Observera att beräkning av "source decay rate" även ingår som del i det något mer omfattande screening-datorprogrammet BIOCHLOR (US EPA, 2002b). Dessa program kan gratis laddas med från Internet. Programmen beskrivs i separata avsnitt nedan.

Ekvation 21 fokuserar på reduktion av massa av PCE i den fasta matrisen (jord) som läcker ut i grundvattnet och Ekvation 22 på reduktion av PCE-halter i grundvattnet i hotspot området. Båda ekvationerna baseras på 1:a ordningens förlopp.

Total reduktionskonstant (source decay rate) baserad på jordhalter (Hausman och Rifai, 2005):

$$k_s = \left[\frac{V_d + 0,35 \cdot \lambda \cdot l}{C_s \cdot \rho_b \cdot l} \right] \cdot C \quad \text{Ekvation 21}$$

Total reduktionskonstant (source decay rate) baserat på grundvattenhalter (Hausman och Rifai, 2005):

$$k_s = \left[\frac{V_d + 0,35 \cdot \lambda \cdot l}{C_{gwo} \cdot n \cdot l} \right] \cdot C \quad \text{Ekvation 22}$$

där

- k_s = Total reduktionskonstant i hotspotmatris, d.v.s. ett mått på hur snabbt förorening löses ut i grundvattnet ("Source decay rate")
- V_d = Darcy hastighet
- λ = 1:a ordningens nedbrytningskonstant
- l = Längden av hotspot/källa
- C_s = Aktuell halt av PCE i jorden i hotspot
- ρ_b = Jordens bulkdensitet
- C_{gwo} = Aktuell halt av förorening i grundvattnet i hotspot
- n = Effektiv porositet
- C = Initial föroreningshalt i grundvattnet i hotspot; medelhalt av löst PCE i flera gv-rör

I nämnda referens framgår inte bakomliggande orsak till värdet 0,35 i ekvationerna. Utifrån Farhat m.fl. (2004) kan förmodas att värdet motsvarar andel av biologisk nedbrytningskapacitet för PCE. Denna bör i så fall vara platsspecifik. Defaultvärde i programmet SourceDK är 0,25.

1.3 Inverkan av variabel grundvattennivå på total reduktionskonstant

Mätningar av grundvattennivåer bör utföras i alla grundvattenrör, oavsett om någon/några av dessa inte vid något/några tillfällen ingår i provtagning av klorerade alifater. Mätningarna bör utföras med minst med samma frekvens som grundvattenrören provtas på t.ex. klorerade alifater. Vattennivåkartor (ev. även piezometer-resultat) bör tas fram efter varje mätomgång.

Vidare bör förändring av föroreningshalterna visavi förändringar i grundvattennivåer beskrivas (t.ex. i diagramform) och bedömas för plymer som är begränsade till någorlunda ytliga grundvattenzoner.

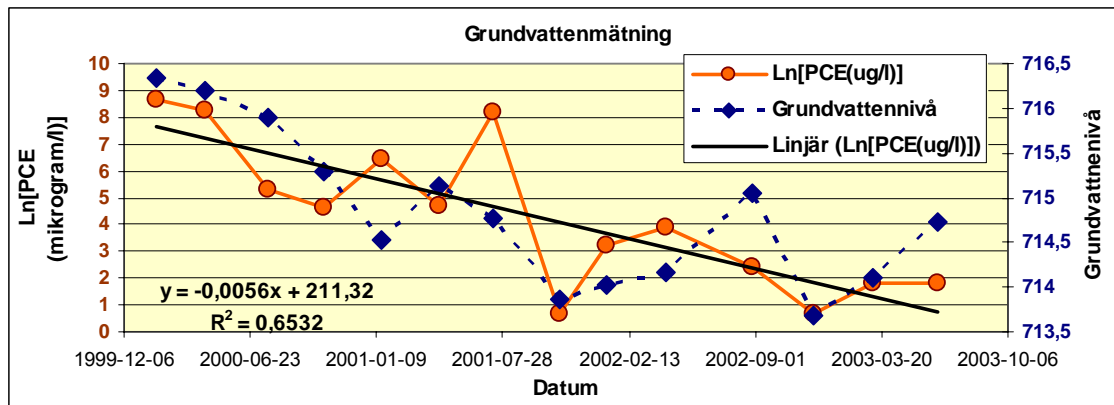
Vanligtvis finner man klorerade alifater djupt ned i marklagren. Men fastän klorerade alifater är tyngre än vatten kan hotspot ibland ändå ligga relativt ytligt (t.ex. på ett avgränsat lerlager). Det kan då inträffa att de till betydande del ligger lagrade så högt upp i marklagren att grundvattennivåerna sällan når dit upp. Detta kan i värsta fall ge en signifikant negativ bias i beräknad haltreduktion (haltreduktionen per tidsenhet kan upplevas vara snabbare än den i realiteten är).

Princip enligt figur 4 och figur 5 kan hjälpa till att visualisera och bedöma om fluktuationer i grundvattennivåerna påverkar halterna.

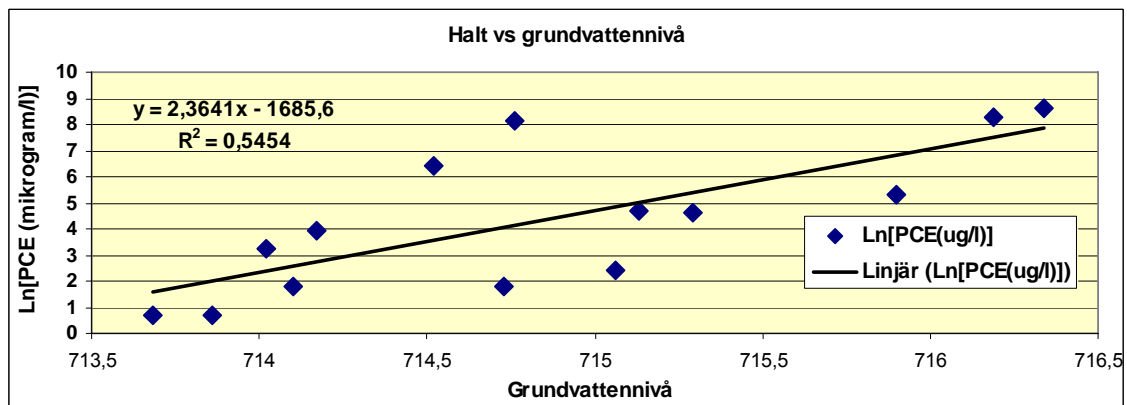
Figur 4 visar en vald punkts variation av halter av PCE (annan förening kan naturligtvis användas, t.ex. TCE om utsläppet bestod av detta) och variation av grundvattennivåer. Halterna är naturligt logaritmerade på vänstra y-axeln. Med den linjära regressionslinjen fås att totala reduktionskonstanten, 0,0056 1/dygn (absolutvärdet av riktningskoefficienten) med signifikant statistisk säkerhet (14 punkter och $R^2 = 0,65$). Om man närmare studerar figur 4 verkar grundvattennivåerna minska med tiden, samtidigt som halterna minskar. Man kan härav behöva undersöka eventuell påverkan av grundvattenfluktuationer.

I figur 5 är naturliga logaritmen av halterna plottade på y-axeln mot linjära grundvattennivåerna på x-axeln. Man finner att ju högre grundvattennivå desto högre halt samt att sambandet har signifikant statistisk säkerhet (14 punkter och $R^2 = 0,55$)!. Detta kan tolkas så att föroreningen till betydande del ligger högt upp i markzonen, på en nivå som grundvattennivån endast ibland kommer upp till. Detta bör tas hänsyn till när den totala reduktionskonstanten används för prognos!

Det är alltså troligt att den beräknade totala reduktionskonstanten är för hög. Nu är frågan om man kan få fram totala reduktion per tidsenhet som inte påverkas av effekter från förändrade grundvattennivåer? Tyvärr kan inte detta göras på något enkelt sätt. Man får helt enkelt införskaffa data från tillräckligt många provtillfällen som visar att halten av förorening signifikant minskat fastän grundvattennivån stigit/är hög. I bilagan "Egenskaper, provtagning, analys" ges mer information om hur variation i grundvattennivåer samt olika provtagningsfrekvenser kan påverka beräknade halttrender.



Figur 4. Halt och grundvattennivå vs provdatum. Princip enligt DNR (2007).



Figur 5. Halt vs grundvattennivå. Princip enligt DNR (2007).

1.4 Biologisk reduktionskonstant

Biologisk reduktionskonstant, vanligtvis betecknad λ (lambda), kan inte ensamt användas för att uppskatta saneringstider (tid till vissa sluthalter nås) men är användbart för att identifiera möjliga trender i en plyms tidsmässiga beteende, beskrivet med matematiska modeller (t.ex. BIOCHLOR). Max- och min-värden kan uppskattas med enkla beräkningar och dessa kan därefter sättas in i matematiska modeller som en första matematisk modelleringsansats.

Framräknade biologiska reduktionskonstanter och halveringstider jämförs lämpligen med litteraturdata för att få en indikation på om storleken på de framräknade ligger i rimligt intervall. Litteraturdata ges i bilagan "Nedbrytning".

1.4.1 Biologisk reduktionskonstant baserad på rumsliga haltdifferenser

Rubriken kan eventuellt misstolkas. Nedan beräknade reduktionskonstanter baseras på haltskillnader i rummet men tidsfaktorer i form av hastigheter krävs för att få fram konstanterna.

1.4.1.1 Uppskattning baserad på jämförelse med inert spårämne

Principen bakom nedan givna beräkningsexempel ges i US EPA (1998). Uppskattning av mikrobiell reduktionskonstant kan fås genom att jämföra rumsliga haltförändringar av förorening med ett inert spårämne, längs med plymens mittlinje. För klorerade alifater kan klorid användas som spårämne eftersom det inte bryts ned samt att dess haltförändringar kan kopplas till nedbrytning av de klorerade alifaterna. Beräkningen förutsätter att massrelation mellan klorid i akvifären och klor i/på de klorerade alifaterna är känd. Härvid måste först teoretiskt massa av klor i de aktuella klorerade alifaterna, inklusive nedbrytningsprodukter, fastställas, tabell 3.

Tabell 3. Förenklade reaktionsekvationer samt klorrelaterade förhållanden för nedbrytning av klorerade etener. Molvikt klor (Cl): 35,453. Molvikt kol (C): 12,011. Molvikt väte (H): 1,01.

Ämne och förenklad reaktion	Molförhållande	Massförhållande
PCE	4 Cl⁻ / C₂Cl₄	Antal gram klor som 1 gram klorerat kolväte motsvarar
C ₂ Cl ₄ -> C ₂ H ₄ + 4 Cl ⁻	(4*35,453) / (2*12,011+4*35,453)	0,855
TCE	3 Cl⁻ / C₂Cl₃H	
C ₂ Cl ₃ H -> C ₂ H ₄ + 3 Cl ⁻	(3*35,453)/(2*12,011+3*35,453+1*1,01)	0,809
DCE	2 Cl⁻ / C₂Cl₂H₂	
C ₂ Cl ₂ H ₂ -> C ₂ H ₄ + 2 Cl ⁻	(2*35,453)/(2*12,011+2*35,453+2*1,01)	0,731
VC	Cl⁻ / C₂ClH₃	
C ₂ ClH ₃ -> C ₂ H ₄ + Cl ⁻	(1*35,453)/(2*12,011+1*35,453+3*1,01)	0,567

En viktig förutsättning för nedanstående beräkningar är att bakgrundshalterna av klor och klorid kan försummas i förhållande till plymens totala innehåll av klor och klorid. Om bakgrundshalten av klor + klorid är mer än 10 % av klor + klorid i plymen så måste man ta hänsyn till detta i beräkningarna.

För att kunna beräkna den del av total haltreduktion i plymen som beror av biologisk nedbrytning behöver uppmätta halter av förorening längs plymens mittlinje normaliseras för de haltförändrande effekter som beror av dispersion, utspädning och sorption. Detta kan göras genom jämförelse med ett inert spårämne och klorid är ett lämpligt sådant ämne kopplat till klorerade alifater.

Om nedbrytningen av de klorerade alifaterna är beroende av även andra föreningar, t.ex. kolväten (BTEX) i plymen, bör normalisering om möjligt även göras mot BTEX. Om BTEX finns i plymen, tillsammans med detekterbara halter av TMB (trimetylbensen) eller TeMB (tetrametylbensen), så är det lämpligt att även inkludera normalisering av BTEX för att få information om omfattningen av den biologiska nedbrytningen av BTEX. Detta beror på att om BTEX (eller någon annan relativt lättnedbrytbar kolkälla) finns i signifikanta halter i plymen så brukar nedbrytning av de klorerade kolvätena gå avsevärt snabbare och deras nedbrytningshastighet då vara beroende av halten av BTEX.

Därtill, förutsatt att det finns detekterbara halter TMB eller TeMB i plymen tillsammans med klorerade alifater så är det också möjligt att normalisera de klorerade alifaterna gentemot dessa. Hur beräkning och normalisering av BTEX utförs med hjälp av TMB eller TeMB beskrivs i Larsson och Lind (2004).

I föreliggande fall förutsätts att det varken finns BTEX eller TMB/TeMB i plymen. Normalisering görs då endast mot klorid. Total massa av klorid, relaterat till aktuella klorerade alifater, kan enkelt beräknas genom stökiometriska massbalansberäkningar (exemplifieras i tabell 3 för klorerade etener).

Av tabell 3 fås att totala halten klorid, nedan kallat $[Cl_{Total}]$, som kan produceras under reduktiv deklorering utifrån moderföreningen PCE, kan uppskattas med följande ekvation (om moderförening alternativt är TCE är $[PCE]=0$):

$$[Cl_{Total}] = 0,855 \cdot [PCE] + 0,809 \cdot [TCE] + 0,731 \cdot [DCE] + 0,567 \cdot [VC] \quad \text{Ekvation 23}$$

Förutsätt nu att plymens mittlinje, med avseende på medelhalt av summa alla klorerade etener, har fastställts. Antag att det finns fem provpunkter utmed denna linje vars grundvatten har provtagits vid ett och samma tillfälle och analyserats med avseende på, förutom klorerade etener, även klorid och att resultaten är enligt tabell 4.

Tabell 4. Exempel på analysresultat av klorerade etener + klorid i fem punkter i plymens mittlinje, samt beräkningsresultat av total halt klor + klorid utifrån dessa halter.

Provpunkt	P1	P2	P3	P4	P5
Avstånd, m	0	61	304	456	608
PCE, mg/l	0	0	0	0	0
TCE, mg/l	12,1	3,4	1,3	0,035	0,022
DCE (tot), mg/l	37,6	11,7	2,4	0,23	0,45
VC, mg/l	2,3	3,7	0,51	0,063	0,070
Klorid, mg/l	89,7	78,6	98,9	63,6	54,7
Total klor + klorid, mg/l (Total klor beräknas med Ekvation 4)	128,3	92,0	102,0	63,8	55,1

Följande beräkning baseras på antagandet att klorid beter sig hydrogeologiskt och geo-kemiskt likartat de klorerade alifaterna. Med detta menas att det förutsätts att klorid påverkas i plymen i lika grad av dispersion, utspädning och sorption som de klorerade alifaterna i plymen. De klorerade alifaternas haltförändringar mellan olika punkter i grundvattnet kan då normaliseras mot kloridernas haltförändringar i samma punkter. De normaliserade värdena för de klorerade alifaterna beror härav endast av biologisk nedbrytning. Ekvation 24 är lämplig för detta ändamål.

$$C_{Bkor} = C_B \cdot (T_A / T_B) \quad \text{Ekvation 24}$$

där

C_{Bkor} = Normaliserad (justerad) föroreningshalt i punkten B nedströms punkten A

C_B = Uppmätt föroreningshalt i punkten B

T_A = Spårämnesshalt i punkten A, uppströms B

T_B = Spårämnesshalt i punkten B

Ekvation 24 kan i princip användas för att beräkna 1:a ordningens nedbrytningskoefficient i varje enskild punkt längs med plymens mittlinje. Detta exempel utgår från TCE med givna värden i tabell 4. Resultaten ges i tabell 5.

Tabell 5. Resultat av normalisering av TCE-halter, visavi analyserade totala halter av klor + klorid i fem provpunkter i plymens mittlinje, med hjälp av Ekvation 24.

Provpunkt	P1	P2	P3	P4	P5
Avstånd, m	0	61	304	456	608
TCE, mg/l (C_B i Ekv. 24)	12,1	3,4	1,3	0,035	0,022
Total klor + klorid, mg/l (tabell 4)	128,3	92,0	102,0	63,8	55,1
Utspädning (T_A / T_B i Ekv. 24)	128,3/128,3	128,3/92,0	128,3/102	128,3/63,8	128,2/55,1
Normaliserad TCE halt, mg/l ($C_{B_{\text{kor}}}$ i Ekv. 24)	12,1	4,7	1,6	0,070	0,051

I tabell 5 ges de framräknade halterna av TCE i de olika punkterna. Dessa halter är normaliserade så att deras förändringar endast beror av biologisk nedbrytning. Ekvation 25 kan nu användas för att beräkna nedbrytningskonstanten. Ekvation 25 är i princip densamma som Ekvation 3 men dess k (som där är total reduktionskonstant) motsvaras i Ekvation 25 av λ (biologisk nedbrytningskonstant).

$$\lambda = (-\ln(C_m / C_0)) / t \quad \text{Ekvation 25}$$

där

λ = Biologisk nedbrytningskonstant

C_m = Normaliserad halt i punkten m

C_0 = Normaliserad halt i punkten 0

t = Tiden för ämnet att transporteras från punkten 0 till punkten m

C_m och C_0 fås från tabell 5 och t beräknas enligt Ekvation 26.

$$t = X / V_c \quad \text{Ekvation 26}$$

där

X = Avståndet mellan punkt 0 och punkt m .

V_c beräknas med Ekvation 27, Ekvation 28 och Ekvation 29.

$$V_c = V / R \quad \text{Ekvation 27}$$

där

V = Grundvattnets transporthastighet (flöde, linjär transporthastighet), fås med Ekvation 28

R = Ämnets retardationsfaktor, fås med Ekvation 29.

Vidare:

$$V = K \cdot h / n \quad \text{Ekvation 28}$$

$$R = 1 + (\rho / n) \cdot K_{oc} \cdot f_{oc} \quad \text{Ekvation 29}$$

där

K = Hydraulisk konduktivitet (m/dygn)

h = Hydraulisk gradient (m/m)

n = Effektiv porositet (-)

ρ = Jordens bulkdensitet (kg/l)

K_{oc} = Fördelningskoefficient (l/kg)

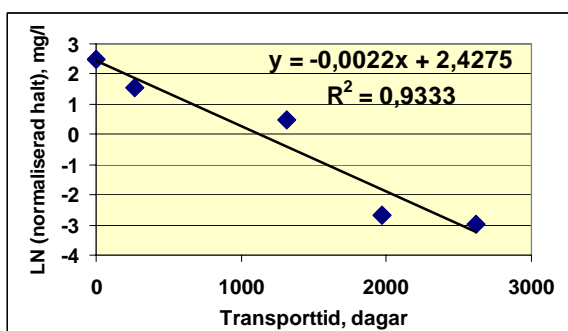
f_{oc} = Andel organiskt kol i jorden (-)

I detta exempel antas följande:

$K = 15,2$ m/dygn
 $h = 0,0077$ m/m
 $n = 0,3$ (-)
 $\rho = 1,7$ kg/l
 $K_{oc} = 120$ l/kg
 $f_{oc} = 0,001$ (-)
 $C_0 = 0$ m
 $C_m = 608$ m

Härav får att $V = 0,39$ m/dygn, $V_c = 0,23$ m/dygn, $t = 2621$ dygn och $\lambda = 0,0021$ 1/dygn.

Om det finns data från fler än två punkter så kan det vara lämpligt att kontrollera att förloppet går enligt 1:a ordningens förlopp. Därtill är det lämpligt att få ett värde på nedbrytningskonstanten som inte enbart baseras på två punkter utan istället motsvarar medelvärde för alla punkterna i plymens mittlinje. Detta kan enklast fås genom att beräkna transporttiderna mellan varje punkt samt i ett diagram plotta naturliga logaritmen av justerad halt mot transporttiden, enligt tabell 6 och figur 6.



Figur 6. Regressionsanalys av normaliserad TCE halt som funktion av transporttid (värden från tabell 8).

Tabell 6. Beräknad transporttid för TCE till olika punkter i plymens mitt (tiderna beräknade på samma sätt som exemplet ovan).

Prov-punkt	Normaliserad TCE halt, mg/l (Tabell 5)	Transport-tid, dagar
P1	12,1	0
P2	4,7	262
P3	1,6	1310
P4	0,070	1966
P5	0,051	2621

Ur figur 6 fås att riktningskoefficienten k är $-0,0022$ 1/dygn. I detta fall är $k = -\lambda$, varvid fås för alla punkterna i plymens mitt att deras medelvärde av den biologiska nedbrytningskonstanten avseende TCE är: $\lambda = 0,0022$ 1/dygn (samt $R^2 = 0,93$). Detta medelvärde av λ avviker inte nämnvärt från motsvarande värde mellan de två punkterna P1 och P5 beräknat ovan. Om den biologiska halveringstiden önskas kan Ekvation 30 användas.

$$t_{1/2} = 0,693 / \lambda$$

Ekvation 30

I detta exempel är den biologiska halveringstiden ($t_{1/2}$) av TCE i plymens mitt 315 dagar. Detta kan i sin tur användas i datorprogram som kräver biologisk nedbrytningskonstant eller halveringstid för prognostisering av total saneringstid. Observera dock att halveringstid (eller nedbrytningskonstant) enligt ovan bör baseras på flera mätillfällen för att få ett bra tidsmedelvärde att användas vid eventuellt efterföljande modellering / prognostisering av framtida föroreningsituation.

Ovan beräknade halveringstid är endast kopplad till biologisk/mikrobiell nedbrytning 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 gavs i föregående avsnitt.

1.4.1.2 Uppskattning baserad på haltdifferenser av ursprungssämne

Biologisk reduktionskonstant (nedbrytningskonstant) av ursprungssämne kan uppskattas med hjälp av ekvation 31, presenterad av Buscheck och Alcantar (1995). Den förutsätter att det finns historiska data som visar att plymen är stagnant och att föroreningshalter inte ändras signifikant över tid (vanligt vid äldre spill där källan inte är borttagen).

Observera att detta sätt att räkna egentligen inte fullt ut motsvarar biologisk nedbrytningskonstant. Buscheck och Alcantar:s ekvation brukar dock oftast användas för detta. Deras ekvation ger egentligen en hybrid av mikrobiell nedbrytningskonstant, λ , och total reduktionskonstant, k . Detta är orsakat av att ekvationen inte tar hänsyn till effekter av longitudinell dispersion, medan effekter av transvers dispersion tas med fullt ut.

Detta gör att Ekvation 31 är förknippad med större eller mindre osäkerheter i dess resultat. Därtill baseras den endast på en provomgång. Reservation måste då göras för dess utfall eftersom de flesta av dess nämnda förutsättningar då kan vara dåligt uppfyllda eller okända. Innan Ekvation 31 används rekommenderas att UCRL (1998) studeras.

$$\lambda = Vc / (4 \cdot \alpha_x) \cdot ((1 + 2 \cdot \alpha_x \cdot (n / v_x))^2 - 1) \quad \text{Ekvation 31}$$

där

λ = Första ordningens konstant för biologisk nedbrytning

Vc = 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.

I litteraturen föreslås olika sätt att beräkna dispersivitet i x-led, alla med olika utfall. De är dels baserade på data från olika reella förhållanden, dels baserade på olika plymlängder. I nedan givna exempel används förslagsvis Ekvation 32 (Bioscreen, 1996):

$$\alpha_x = 0,83 \cdot (\text{LOG}(L))^{2,414} \quad \text{Ekvation 32}$$

där

L = Plymens längd i meter.

I det följande ges ett exempel på hur Ekvation 31 och Ekvation 32 kan användas för att beräkna/uppskatta nedbrytningskonstanten.

Först beräknas Vc .

Vc = Enskild förenings transporthastighet = grundvattenflödet/föreningens retardationsfaktor.

Grundvattenflödet = Hydraulisk konduktivitet • Hydraulisk gradient / Effektiv porositet

Konduktiviteten är inte känd men transmissiviteten förutsätts ha undersökts i alla äldre grundvattenrör.

Den hydrauliska konduktiviteten kan härvid fås enligt:

Hydraulisk konduktivitet = Hydraulisk transmissivitet / mäktighet

Mäktigheten, d.v.s. djupet av det vattenförande vertikala lagret, behöver härvid först bestämmas. I detta exempel antas mäktigheten vara enligt tabell 7. Medelvärde av hydrauliska konduktiviteten för sträckan mellan aktuella punkter beräknats till $4,6 \cdot 10^{-5}$ m/s (d.v.s. 3,9 m/dygn), tabell 7.

Tabell 7. Framtagande av medelvärde för hydraulisk konduktivitet.

Gv rör nr	Transmissivitet, m ² /s	Mäktighet, m	Konduktivitet, m/s
2	$1 \cdot 10^{-5}$	1,5	$6,7 \cdot 10^{-6}$
4	$1 \cdot 10^{-4}$	1,7	$5,9 \cdot 10^{-5}$
5	$1 \cdot 10^{-4}$	1,8	$5,6 \cdot 10^{-5}$
6	$8 \cdot 10^{-5}$	1,3	$6,2 \cdot 10^{-5}$
Medel			$4,6 \cdot 10^{-5}$

Den hydrauliska gradienten har bestämts till 0,05 m/m. Antag att platsspecifik effektiv porositet inte är känd. Den tas då ur tabellverk (Bioscreen, 1996; Domenico och Schwartz, 1990; Walton, 1988) baserat på aktuella jordlagertyper. I föreliggande fall har 0,2 bedömts vara ett relevant värde för områdets porositet.

Av ovanstående fås att grundvattenflödet är ca 0,97 m/dygn ($3,9 \cdot 0,05 / 0,2$).

Vc beräknas för varje enskilt ämne. Härvid behövs retardationsfaktor, dels för PCE, dels för TCE. Denna beräknas enligt:

Retardationsfaktor = $1 + (\rho / n) \cdot K_{oc} \cdot f_{oc}$

Ekvation 33

där

ρ = Jorden bulkdensitet

n = Effektiv porositet

K_{oc} = Fördelningskoefficient

f_{oc} = Andel organiskt kol i jorden

I detta exemplifierade fall har bulkdensiteten satts till 1,8 ton/m³. Andel organiskt kol, 0,003, är ett beräknat medelvärde av de fem analyserade jordprover från området. K_{oc} för PCE är 263 l/kg och 115 l/kg för TCE (NV, 2005). Den effektiva porositeten var enligt ovan 0,2. Härur kan retardationsfaktor för PCE beräknas till 8,1 och för TCE till 4,1 varefter Vc kan beräknas bli för PCE: 0,12 m/dygn (0,97/8,1) och för TCE: 0,24 m/dygn (0,97/4,1).

Områdets dispersivitet i x-led beräknas med Ekvation 32. Härvid behövs plymens längd (L). Vanligtvis är plymen av TCE längre än plymen av PCE. I föreliggande fall antas sådant förhållande inte klart föreligga. Vid beräkningarna ansätts härav samma längd på PCE-plymen som TCE-plymen. Baserat på analysdata bedöms plymens utbredning vara 115 m. Dispersiviteten i x-led kan härav beräknas till 4,8 m.

Slutligen behövs n / v_x , d.v.s. lutningen av trend-("best fit")linje för punkter plottade i diagram med linjära avstånd på x-axeln och naturligt logaritmerade halter av förore-

ningen på y-axeln. Härvid behövs uppmätta halter i valda punkter samt avstånden mellan punkterna. Punktplaceringarna antas inte vara optimalt placerade på plymens mittlinje.

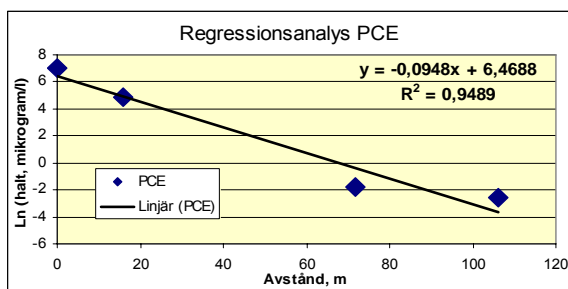
Antag att tre imaginära punkter behöver tas fram som ligger på mittlinjen. För dessa imaginära punkter, nedan kallade P2/P4, P5/P6 och P19/P20, ansätts här förenklat att de kan motsvara medelvärde av halterna i de enskilda punkterna. Naturliga logaritmen av dessa halter samt linjära avstånden mellan punkterna är plottade i figur 7 och figur 8. Härav erhållna diagrammässiga lutningar ("best fit"-linjen), samt övriga ovan framräknade värden ges i tabell 8 och tabell 9.

Insättning av i Ekvation 31 ger nedbrytningskonstanten (λ) för PCE: $-0,0063$ 1/dygn och för TCE: $-0,0057$ 1/dygn. Baserat på 1:a ordningens förlopp fås att den mikrobiella halveringstiden, $t_{1/2}$, för aktuell förening är $0,693/k$, där $k = -\lambda$. Halveringstiden för PCE blir 111 dygn och för TCE 121 dygn, tabell 9.

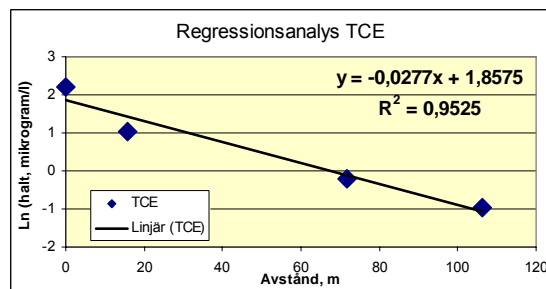
Medelvärden för halveringstider rapporterade i litteraturen är 69 dagar för TCE och 231 dagar för TCE (Suarez och Rifai, 1999). Ovan beräknade halveringstider inkluderar signifikanta osäkerheter men bör kunna användas som en del-indikation på att biologisk nedbrytning pågår i området i sådan omfattning att NS-undersökning bör ha potential.

Tabell 8. Indata för fortsatta beräkningar.

Provpunkt	P2/P4	P5/P6	P17	P19/P20
PCE, $\mu\text{g/l}$	1090	136,4	0,16	0,075
TCE, $\mu\text{g/l}$	9,05	2,85	0,80	0,38
Avstånd från P2/P4, m	0	16	72	106
Hydraulisk konduktivitet, medel, m/dygn	3,9			
Hydraulisk gradient, medel, m/m	0,05			
Effektiv porositet	0,2			
Jordens bulkdensitet, ton/ m^3	1,8			
Fördelningskoefficient (K_{oc}), l/kg	263 (PCE); 115 TCE			
Andel organiskt kol i jorden (f_{oc})	0,003			
Beräknad retardationsfaktor	8,1 (PCE); 4,1 (TCE)			
Longitudinell dispersivitet i x-led, m	4,8			
Plymlängd, m	115			



Figur 7. PCE-halt (nat. log) vs avstånd.



Figur 8. TCE-halt (nat. log) vs avstånd.

Tabell 9. Resultat med Ekvation 31.

Förening	PCE	TCE
Antal mätpunkter	4	4
Ämnets transporthastighet, m/dygn	0,12	0,24
Riktningkoeff., fig. 22/23	-0,0948	-0,0277
Nedbrytningskonstant, 1/dygn <i>a</i> /	-0,0063	-0,0057
Halveringstid, dygn	111	121

a/ Motsvarar λ

Om man, konservativt, ansätter att endast biologisk nedbrytning är orsaken till haltreduktion i akvifären, samt att den följer 1:a ordningens förlopp, kan tiden tills en viss halt nås beräknas teoretiskt enligt Ekvation 2. I denna ekvation sätts då $k = \lambda$. Exempelvis kan fås att dagens halt av PCE i den imaginära punkten B2/B4 (medelvärde 1090 $\mu\text{g/l}$) skulle kunna nå ned till 40 $\mu\text{g/l}$ ("WHO:s guideline value for groundwater") 527 dagar efter provtagningen.

Observera att denna beräkning enbart ges för att visa principen av hur ett saneringsmål kan beräknas. För att detta ska gälla måste förutsättningarna för Ekvation 31, bl.a. stagnant plyn, vara relevant för området.

1.4.2 Biologisk reduktionskonstant baserat på tidsmässiga haltdifferenser

Det finns inget enkelt matematiskt sätt att beräkna biologisk reduktionskonstant baserat på tidsmässiga haltdifferenser. Det finns metoder att i fält undersöka biologisk nedbrytning men dessa är kopplade till att det sker eller att potential finns, inte bestämning av dess omfattning över tid.

Det mest vanliga sättet är istället att man använder något modelleringsprogram, t.ex. BIOCHLOR, och anpassar konstanten efter de faktiska förutsättningarna. Man utgår då från litteraturdata och vid behov även från värden framräknade enligt avsnitt 2.3.1.1 och avsnitt 2.3.1.2 ovan. Sammantaget ger dessa värden ett värdesintervall och man kan starta modelleringen och anpassningen med t.ex. max- eller min-värden inom det intervall.

I undantagsfall, då det inte går att anpassa modellutfall till reella data, kan laborietester behöva utföras. Dessa fokuserar då på nedbrytning av de aktuella klorerade alifaterna med platspecifikt material. Som nämnts i bilagan "Grunder i NS-undersökning och KNS" så anger US EPA (1998) att sådana tester (för att beräkna halveringstider och nedbrytningskonstanter) endast bör göras om inget annat alternativ står till buds eller ger rimliga resultat.

Förutom de fall då modellering inte ger tillfredsställande anpassning till reella data kan labbtester behövas om plyn/akvifären i del av område inte går att provta eller undersöka m.a.p. de parametrar som krävs för ovan givna beräkningar. Det kan föreligga begränsad tillgänglighet till hela eller del av plyn man vill undersöka. Därtill kan akvifärer som starkt påverkas av tidvatten ge svårtolkade resultat liksom då den förorenade akvifären är stor och komplex.

2 TUMREGLER

2.1 Nedträngningsdjup

AVJ (2001) anger en tumregel för att överslagsmässigt uppskatta hur långt ned i marken ett spill kan transporteras. Detta kan uppskattas med följande formel:

$$N = V / (A \cdot R) \quad \text{Ekvation 34}$$

där

N = Nedträngningsdjup (m)

V = Volymen spill (m³)

A = Arean som spillet skett på (m²)

R = Markens retentionskapacitet för aktuellt ämne

Exempelvis, om volymen spill är 1000 liter och detta skett homogent på en area av 1 m² samt att den platsspecifika markens retentionskapacitet är 30 liter/m³ fås att föroreningen kan ha trängt ned 33 meter under utsläppsnivån.

En viktig parameter är här den platsspecifika retentionskapaciteten för aktuellt ämne. Om t.ex. mättad zon ligger grundare än de 33 metrarna måste bl.a. annat retentionsvärde ansättas för den delen. Värden på retentionskapacitet som funktion av jordtyp och ämnets kinematiska viskositet ges i Alsterhag (2005) som också ger förslag på mer noggrann beräkning av bl.a. nedträngningsdjupet.

Det ska påpekas att dessa teoretiska beräkningar baseras på förenklade naturliga förutsättningar varvid utfallet alltid bör kritiskt avvägas mot reella förhållanden.

2.2 Potential för fri produkt

UK Environment Agency (2003) anger en tumregel som kan indikera om det finns fri produkt uppströms ett grundvattenrör. Om halten av en klorerad alifat i grundvattenprov från grundvattenröret är minst 1 % av den klorerade alifatens effektiva löslighet så bör man förutsätta att det kan finnas källa/fri produkt uppströms mätpunkten.

Utfallet av denna tumregel ska användas konservativt. Om beräknat värde är minst 1 % så är sannolikheten signifikant att fri fas föreligger uppströms men om värdet understiger 1 % så kan potential för fri fas ändå inte uteslutas. Tänk på att jorden i en akvifär kan innehålla smala/tunna lager med högre konduktivitet än lager ovan och under och att klorerade alifater sprids i dessa smala lager. Halterna kan alltså variera signifikant i vertikalled vilket är viktigt att beakta när provet ska bedömas med denna tumregel.

Därtill, ett ämnes maximala löslighet i vatten då det förekommer ensamt är inte det samma som dess maximala löslighet då det förekommer tillsammans med andra ämnen. Löslighet av enskilt ämne från en multi-komponent källa kallas vanligtvis ämnets effektiva löslighet.

Effektiv löslighet fås med Raoult's lag. Den anger att effektiv löslighet av en NAPL komponent a i (grund-)vatten är:

$$C_a = m_a \cdot s_a$$

Ekvation 35

där

C_a = Effektiv löslighet av komponent a , d.v.s. den maximala löslighet som komponent a kan ha i grundvattnet då den föreligger som del i en fri NAPL-produkt.

m_a = Molfraktion av komponent a i NAPL

s_a = Lösligheten av den ensamma komponenten a

Löslighetsvärden för enskilda klorerade alifater fås i vanliga tabellverk. Löslighet för några vanliga klorerade alifater ges i bilagan ”Egenskaper, provtagning, analys”.

Av ovan fås exempelvis att om m_a är 20 % och lösligheten av a är 1000 mg/l så är dess effektiva löslighet 200 mg/l. 1 % av detta är 20 mg/l. En halt av a i grundvattnet av minst 20 mg/l skulle alltså indikera att det finns fri produkt uppströms.

En viktig faktor som påverkar osäkerheten med denna tumregel är att det inte ges någon vägledning av maximalt avstånd mellan provpunkt och fri produkt samt var i plymens x,y,z-utbredning som punkten ska vara placerad. Det bör dock förutsättas att provpunkten ska ligga i plymens mittlinje där halten är som högst samt att ju längre från hotspot som punkten ligger desto osäkrare tumregel.

Därtill utgår tumregeln från fri fas av mixen relativt vattenfasen. Men mixen av ämnen kan finnas i en matris (t.ex. jord) varvid även enskilda ämnens sorptionsfaktorer relativt den platsspecifika matrisen (t.ex. dess relativa permeabilitet och vatteninnehåll), diffusion och dispersion, förångning m.m. kan påverka lösligheten på andra sätt än enbart via Raults lag.

Denna tumregel ska alltså inte ensamt användas som bevis på närvaro av fri produkt eller inte. Om bevis på fri produkt önskas ska tumregeln användas tillsammans med andra indikatorer på fri produkt samt på hur den fria produkten eller källan utbreder sig i x,y,z-led, relativt placering av grundvattenröret.

Ett annat sätt att bedöma förekomst av fri produkt, och som egentligen är mer exakt än vad tumregler generellt är, utgår från analys av innehåll i jordprover. Med Ekvation 36 beräknas maximal halt av förorening som kan närvara i jorden utan att fri fas föreligger. Om analyserad halt i jordprov är högre än vad som kan beräknas med Ekvation 36, så föreligger fri produkt (UK Environment Agency, 2003).

$$K_a = C_a \cdot (K_d \cdot \rho_b + \Phi_w + H \cdot \Phi_g) / \rho_b$$

Ekvation 36

där

K_a = Maximal halt av den organiska föreningen a , över vilken fri produkt föreligger (mg/kg TS)

C_a = Effektiv löslighet av organiska föreningen a , se Ekvation 35 (mg/l)

K_d = Fördelningskoefficienten jord-vatten (l/kg) ($K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$)

ρ_b = Bulkdensiteten hos den torra jorden (kg/l)

Φ_w = Jordens porositet kopplad till vattenfyllnad (-)

H = Henrys konstant (-)

Φ_g = Jordens porositet kopplad till luftfyllnad (-)

Om det exempelvis i prov från den mättade zonens jord, d.v.s. $\Phi_g = 0$, endast detekterats TCE ($C_a = 1100$ mg/l) samt om $K_d = 0,38$, $\rho_b = 1,9$ och $\Phi_w = 0,27$ fås att $K_{TCE} = 574$ mg/kg TS. Om alltså analyserad halt var över 574 mg/kg TS så förelåg TCE som fri produkt.

2.3 Lämpligt antal grundvattenrör att provta

I denna bilaga ges information om bl.a. datorprogrammet MAROS. Det ger vägledning för lämpligt antal, och placering av, grundvattenrör. I en till programmet hörande manual anges följande empiriskt framtagna tumregel, Ekvation 37, för lämpligt antal grundvattenrör i hela plymen för NS-undersökning (1 fot = 0,3048 meter).

$$\text{Antal grundvattenrör} = 1,5 \cdot (\text{längd av hela plymen, enhet fot})^{0,4} \quad \text{Ekvation 37}$$

Ex.: Längd 120 fot => 10 rör. Det förutsätts att grundvattenrör som ska provtas är optimalt placerade gentemot hur föroreningen utbreder sig, att provtagning sker på tillräckligt många nivåer samt att plymen inte förändrar sin riktning. Ju större osäkerhet desto fler provpunkter och nivåer, se bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys”.

2.4 Provtagningsfrekvens

2.4.1 Under NS-undersökningen

NS-undersökningen består av två steg, dels inledande screeningdel, dels fördjupad karaktärisering (se denna väglednings huvuddokument). MPCA (2006) anger en tumregel för lägsta provtagningsfrekvens under den fördjupade karaktäriseringen, Ekvation 38.

$$\text{Provfrekvens, år} = 0,25 \cdot (\text{plymlängd/grundvattnets hastighet per år}) \quad \text{Ekvation 38}$$

Om frekvensen blir lägre än 4 ggr/år (d.v.s. provfrekvens, år > 0,25) rekommenderas att första året (eventuellt även andra året om halterna varierar stort över tid) ändå innefattar 4 provomgångar för att få grepp om eventuella årstidsvariationer. Styrande bör främst vara de frekvensscheman som anges i bilaga ”Egenskaper, provtagning, analys” (med ref. till bl.a. MAROS, 2006).

2.4.2 Under KNS-fasen

KNS-fasen är i princip en kontrollfas. Wiedemeier m.fl. (2000) anger följande tumregel för att uppskatta lägsta provtagningsfrekvens nedanför nedre delen av plymen under KNS-fasen. Tumregeln förutsätter god kontroll på plymens beteende samt att denna undersökning tydligt indikerat att plymen inte expanderar.

Beräkna avståndet mellan plymspetsens nedersta del och den absolut nedersta provpunkten (d.v.s. punkten längst bort från hotspot i plymens riktning). Denna nedersta punkt (eller punkter) är placerad i plymens mittlinje nedströms bedömd nedre del av plymens yttersta gräns, med tillräcklig säkerhetsmarginal uppströms känd eller potentiell receptor/recipient/ytvatten. Denna punkt ska motsvara kontrollpunkt för plymen, d.v.s. s.k. ”contingency well”. Sådan punkt placeras för att mäta icke-förväntad plymmigration samt för att vid behov (om halterna i denna oväntat överstiger satt haltgräns för oacceptabel påverkan nedströms) sätta in alternativ åtgärdsplan. Dividera denna sträcka med grundvattnets flödeshastighet mellan dessa punkter. Exempelvis, om sträckan mellan punkterna är 30 m och grundvattnets flödeshastighet är 15 m/år blir provtagningsfrekvensen minst $30/15 = 2$ år (d.v.s. kontrollprovtagning minst vartannat år). Om det är svårt att fastställa var plymspetsen reellt är får en kvalificerad gissning/bedömning ligga till grund för dess läge.

3 UPPSKATTNING AV TOTAL MASSA AV FÖRORENING I HOTSPOT

Vid modellering av naturlig självrening är det fördelaktigt om den totala massan av produkt i jordmatrisen (samt ev. fri produkt) med potential att lösas ut i grundvattnet, initialt ansätts med rimligt värde. Kapitlet beskriver hur denna totala massa kan uppskattas.

Föreligger större massa av fri produkt i ett förorenat område, med potential att lösas ut i grundvattnet, tar den naturliga självreningprocessen i grundvattnet vanligtvis alltför lång tid. Genomförande av kontrollerad naturlig självrening avseende klorerade alifater är vanligtvis inte lämpad att utföras förrän fri produkt så långt möjligt är borttagen, förutsatt att krav ställs att plymen inom rimlig framtid ska minska (i undantagsfall tillåts att plymen är stabil under lång tid).

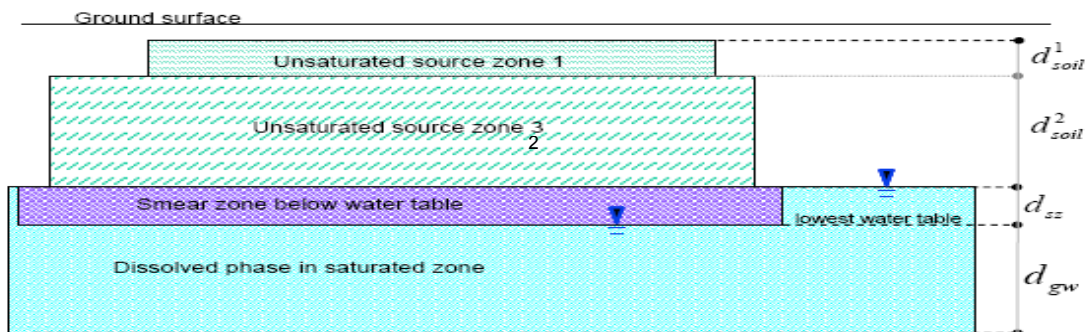
Det är sällan som en föregående aktiv sanering av klorerade alifat-förorenat område kan åstadkomma fullständig borttagande av produkt. Det brukar finnas en residual produkt-massa kvar (produkt som sitter i jordens porvolym, sprickor etc.) som läcker ut i grundvattnet och som är svår att komma åt och avlägsna.

Exemplet nedan är främst avsett för LNAPL men bör kunna användas för grov uppskattning av DNAPL, d.v.s. för att få ett rimligt startvärde på massa eller mängd förorening vid modellering. Exemplet förutsätter att massan av fri produkt är liten/kan försummas i förhållande till residual massa. Denna massa förutsätts att finnas främst i hotspot och läcker där ut i grundvattnet.

Del av löst förorening i grundvattnet kan, under transport nedströms, bli sorberad i jordmatrisen (och delvis åter desorberad) nedströms hotspot men denna sorberade massa ingår här inte i den beräknade totala källmassan av förorening i hotspot. Men ”hotspot” menas här den volym jord som innehar en mycket stor del av den totala föroreningsmassan i området, samlad i en avgränsad jordvolym i omättad och mättad zon, med potential att läcka ut i grundvattnet i och nedströms hotspot. Exemplet baseras på information från WDNR (2003b) (även WSDE, 2005).

För att utföra beräkningarna krävs att jordprov är analyserade från flera punkter i hotspot samt där på olika vertikala lager/djupintervall, i både omättad och mättad zon. De exemplifierade beräkningarna utgår från indelning av hotspot i olika horisontella ytor/zoner och vertikala lager.

Figur 9 ger principen avseende vertikala lager och inkluderar en s.k. ”smear zone” av LNAPL. Detta är en zon eller area där fri produkt i jorden har smetats ut under inverkan av fluktuerande grundvattennivåer. Smear zone är främst applicerbar på petroleumprodukter men kan för klorerade alifater antas motsvara en zon med signifikant högre halt än övriga lager, t.ex. på ett lerlager/ berg i mättad zon. Lämpligt djup för varje lager bestäms utifrån den platspecifika föroreningssituationen.

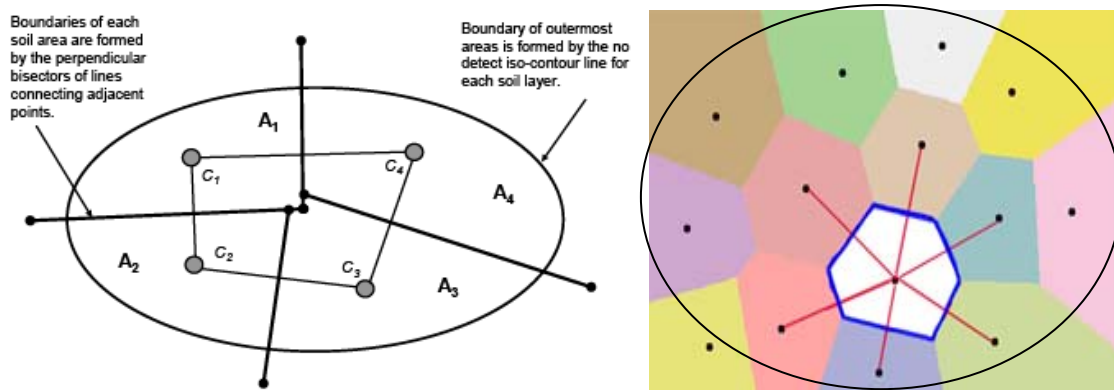


Figur 9. Uppdelning av vertikala zoner i hotspot (WSDE, 2005). Figuren avser LNAPL med "smear zone", men kan principiellt även användas för klorerade alifater om denna zon antas ligga på t.ex. på ett lerlager / berg i mättad zon.

Utöver indelning i vertikala zoner krävs indelning i horisontella zoner. Detta kan göras med den s.k. Thiessen Polygon metoden. Metoden innebär att man skapar en separat yta kring varje enskild punkt enligt ett bestämt sätt. Man börjar med att dra räta linjer (på karta över hotspot och dess provpunkter) mellan provpunkterna i hotspot. Minst tre punkter krävs och linjerna bildar då en triangel. För fyra punkter fås en fyrhörning, figur 10.

I detta exempel antas att det finns fyra punkter i hotspot i vilka jordprover är tagna på olika nivåer i vertikalled samt eventuellt även, eller delvis alternativt, grundvattenprov (förklaras nedan). Vinkelrätt genom varje linjes mittpunkt dras en rak linje och kopplas till närmaste (korsande) vinkelräta linje, figur 10. Ytan för de härav erhållna fyra delarna (A1-A4 i figur 10) bestäms för varje lager (angivna i figur 9).

Yttre ring (oval ring i figur 10, vänster) motsvarar gräns där halterna i jorden är under detektionsgräns. Denna gräns får uppskattas, eller beräknas via framtagande av s.k. iso-linjer med något ytberäkningsprogram (t.ex. Surfer[®]).



Figur 10. Vänster: Thiessens polygon nätverk för fyra provpunkter i hotspot. Bild i plan (WDNR, 2003b). Färglagd bild till höger exemplifierar multipolygoner.

Exempel, baserat på figur 9 och figur 10, vänster:

Antag att man räknat fram att ytorna A1 – A4 (figur 10, vänster) med Thiessens polygonmetod i det översta lagret d_{1s} (figur 9) är följande.

Ytorna i det översta lagret, d_{1s} :

$$\begin{aligned} A1_{d_{1s}} &= 10 \text{ m}^2 \text{ (ytan A2 i figur 9)} \\ A2_{d_{1s}} &= 8 \text{ m}^2 \text{ (ytan A2 i figur 9)} \\ A3_{d_{1s}} &= 12 \text{ m}^2 \text{ (ytan A3 i figur 9)} \\ A4_{d_{1s}} &= 11 \text{ m}^2 \text{ (ytan A4 i figur 9)} \end{aligned}$$

Antag att ytorna i de tre övriga lagren (d_{2s} , d_{sz} , d_{gv}) har bestämts till att vara desamma som motsvarande översta lager, d.v.s.:

För lagret d_{2s} att ytorna $A1_{d_{2s}} - A4_{d_{2s}}$ är samma som för lagret d_{1s} .

För lagret d_{sz} att ytorna $A1_{d_{sz}} - A4_{d_{sz}}$ är samma som för lagret d_{1s} .

För lagret d_{gv} att ytorna $A1_{d_{gv}} - A4_{d_{gv}}$ är samma som för lagret d_{1s} .

Antag vidare att tjockleken på de olika lagren är:

$$\begin{aligned} d_{1s} &= 2 \text{ m (tjockleken, djupet, av zon 1)} \\ d_{2s} &= 3 \text{ m (tjockleken, djupet, av zon 2)} \\ d_{sz} &= 1,5 \text{ m (tjockleken, djupet, av zon sz)} \\ d_{gv} &= 5 \text{ m (tjockleken, djupet, av zon gv)} \end{aligned}$$

Utifrån ovanstående kan nu motsvarande lagervolymer beräknas vara enligt tabell 10.

Tabell 10. Yta av A1 – A4 i lagren d_{1s} , d_{2s} , d_{sz} och d_{gv} samt motsvarande lagervolymer.

Lager	Tjocklek, m	A1 m ²	A2, m ²	A3, m ²	A4, m ²	Total yta, m ²	Total volym, m ³
d_{1s}	2	10	8	12	11	41	82
d_{2s}	3	10	8	12	11	41	123
d_{sz}	1,5	10	8	12	11	41	62
d_{gv}	5	10	8	12	11	41	205

Antag vidare att halterna av ämne Z i punkterna C1 – C4 i lagret d_{1s} har analyserats vara:

$$\begin{aligned} c1_{d_{1s}} &= 50 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C1, lager } d_{1s}) \\ c2_{d_{1s}} &= 100 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C2, lager } d_{1s}) \\ c3_{d_{1s}} &= 150 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C3, lager } d_{1s}) \\ c4_{d_{1s}} &= 100 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C4, lager } d_{1s}) \end{aligned}$$

Antag för enkelhetens skull att halterna av Z i punkterna C1 – C4 i lagret d_{2s} har analyserats att vara:

$$\begin{aligned} c1_{d_{2s}} &= 100 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C1, lager } d_{2s}) \\ c2_{d_{2s}} &= 200 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C2, lager } d_{2s}) \\ c3_{d_{2s}} &= 250 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C3, lager } d_{2s}) \\ c4_{d_{2s}} &= 200 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C4, lager } d_{2s}) \end{aligned}$$

Antag att halterna av ämne Z i punkterna C1-C4 i lagret d_{sz} är:

$$\begin{aligned}c1_{dsz} &= 600 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C1, lager } d_{sz}) \\c2_{dsz} &= 710 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C2, lager } d_{sz}) \\c3_{dsz} &= 990 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C3, lager } d_{sz}) \\c4_{dsz} &= 620 \text{ mg/kg TS (halt i punkten C4, lager } d_{sz})\end{aligned}$$

Antag att halterna av ämne Z i punkterna C1-C4 i lagret d_{gv} i dess grundvatten är:

$$\begin{aligned}c1_{dgv} &= 10 \text{ mg/l (halt i punkten C1, lager } d_{gv}) \\c2_{dgv} &= 5 \text{ mg/l (halt i punkten C2, lager } d_{gv}) \\c3_{dgv} &= 7 \text{ mg/l (halt i punkten C3, lager } d_{gv}) \\c4_{dgv} &= 15 \text{ mg/l (halt i punkten C4, lager } d_{gv})\end{aligned}$$

Slutligen, antag att bulkdensiteten av jorden i medel är:

$$\rho = 1,65 \text{ ton/m}^3$$

och att porositeten i jorden under grundvattenytan är:

$$\theta = 0,35$$

Medelhalterna i de tre översta zonernas volymer viktas mot de med Thiessens polygonmetod beräknade ytorna för varje lager, enligt Ekvation 39.

$$C_{v,h} = (C1_{A1,h} \cdot A1 + C2_{A2,h} \cdot A2 + \dots) / (A1 + A2 + \dots) \quad \text{Ekvation 39}$$

där

$$\begin{aligned}C_{v,h} &= \text{Viktad halt i hela lager h} \\C1_{A1,h} &= \text{Halten i punkten C1 i lager h} \\A1 &= \text{Yta A1} \\C2_{A2,h} &= \text{Halten i punkten C2 i lager h} \\A2 &= \text{Yta A2} \\&\text{osv...}\end{aligned}$$

Av ovanstående fås viktad halt i lagret $d1_s$:

$$C_{v,d1s} = (50 \cdot 10 + 100 \cdot 8 + 150 \cdot 12 + 100 \cdot 11) / (10 + 8 + 12 + 11) = 102 \text{ mg/kg TS}$$

Viktad halt i lagret $d2_s$ (där ytorna var desamma som i lagret $d1_s$):

$$C_{v,d2s} = (100 \cdot 10 + 200 \cdot 8 + 250 \cdot 12 + 200 \cdot 11) / (10 + 8 + 12 + 11) = 190 \text{ mg/kg TS}$$

Viktad halt för lagret d_{sz} (där ytorna var desamma som i lagret $d1_s$):

$$C_{v,d_{sz}} = (600 \cdot 10 + 710 \cdot 8 + 990 \cdot 12 + 620 \cdot 11) / (10 + 8 + 12 + 11) = 741 \text{ mg/kg TS}$$

Den totala vikten M av förorening i varje enskilt lager fås enligt:

$$M_x = C_{v,x} \cdot (A1_{lagerx} + A2_{lagerx} + A3_{lagerx} + A4_{lagerx}) \cdot d_x \cdot \rho \quad \text{Ekvation 40}$$

där

$$\begin{aligned}M_x &= \text{Vikten av förorening i lagret x} \\C_{v,x} &= \text{Viktad halt i lager x} \\A1_{lagerx} &= \text{Ytan 1 i det enskilda lagret x} \\d_x &= \text{Djup av lager x} \\&\rho = \text{Medeldensiteten för de olika lagren (medel om liten variation mellan varje lager)}\end{aligned}$$

Med Ekvation 40 fås totala summavikten av förorening i de tre översta lagren d_{1s} , d_{2s} och d_{sz} :

$$M = (0,000102 \cdot (10 + 8 + 12 + 11) \cdot 2 + 0,000190 \cdot (10 + 8 + 12 + 11) \cdot 3 + 0,000741 \cdot (10 + 8 + 12 + 11) \cdot 1,5) \cdot 1650 = 128 \text{ kg}$$

Därtill kvarstår det understa lagret, d_{gv} . För lagret d_{gv} där halter i vattnet har analyserats att i provpunkterna vara enligt ovan fås att viktad halt är (ytorna var desamma som i lagret d_{1s}):

$$C_{v,dgv} = (10 \cdot 10 + 5 \cdot 8 + 7 \cdot 12 + 15 \cdot 11) / (10 + 8 + 12 + 11) = 9,5 \text{ mg/l} (= 9,5 \text{ g/m}^3)$$

Den totala vikten av ämnet Z i lager d_{gv} fås enligt Ekvation 41:

$$M_{dgv} = C_{v,dgv} \cdot (A1 + A2 + A3 + A4) \cdot d_h \cdot \theta \quad \text{Ekvation 41}$$

d.v.s.:

$$9,5 \cdot (10 + 8 + 12 + 11) \cdot 5 \cdot 0,35 = 681 \text{ g} (0,7 \text{ kg})$$

Sammanlagt, total vikt av ämnet Z i hotspot blir:

Lager d_{1s} :	14 kg
Lager d_{2s} :	39 kg
Lager d_{sz} :	75 kg
Lager d_{gv} :	0,7 kg
<hr/> Totalt:	<hr/> 129 kg

Ovan ansatta halter i grundvattenzonen förutsätter att filterhöjden i varje grundvattenrör genererar relevanta halter i tagna grundvattenprov. Om det istället är känt att den del av grundvattenröret som vattenprovet tas in genom, d.v.s. filtret, täcker mer än hela det lager (vertikala utbredningen av förorenad grundvattenplym) som föroreningen i grundvattenzonen föreligger inom, bör de analyserade haltvärdena justeras på grund av den teoretiska utspädningseffekten. Exempelvis, om lagret är 2 m och filtret är 3 m och uppmätt halt är $6000 \mu\text{g/l}$ bör den justerade halten $6000 \cdot 3/2 = 9000 \mu\text{g/l}$ användas för den punkten.

Vidare, som nämnts inledningsvis inkluderar ovan givna massberäkningar inte eventuell signifikant massa av fri produkt. Indikation på att sådan föreligger kan uppskattas med Ekvation 36 (avsnitt 3.2). Därtill kan Lundegard och Mudford (1998) och Farr m.fl. (1990) eventuellt vara till hjälp vid grov uppskattning av massa (eller mängd) fri produkt (referenserna gäller dock främst LNAPL).

4 MASSBALANSBERÄKNING

Beräkning av massbalans samt prognos baserad på utfall av massbalansberäkningar är en av de kompletteringar/tillägg som nyligen föreslagits ingå i en förnyad inriktning av NS-undersökning och genomförande av KNS (se bilagan ”Bakgrund och status”). De massbalansberäkningar som främst avses är s.k. massflödesberäkningar (”mass flux”).

Det är ännu inte fastställt internationellt hur sådana massflödesberäkningar kan vara till hjälp för att avgöra när ett område kan anses färdigsanerat. I t.ex. USA har myndigheterna ännu inte angett att sådana beräkningar måste ingå som bevis i NS-undersökning och KNS/FNS. De har därmed heller ännu inte angett vilka nivåer på massflödesreduktion över tid som de bedömer acceptabla i specifika fall (NAVFAC, 2007).

Massflödesberäkningar anses dock komma att bli en viktig pusselbit i NS-undersökningar samt genomförande och kontroll av KNS/FNS (WSRC, 2006). Ett tecken på detta är ett nyligen framtaget, analytiskt baserat, beräkningsprogram för efterbehandling av klorerade alifater, REMChlor, finansierats av US EPA (US EPA, 2007b). I det programmet läggs fokus på bl.a. hur massan av förorening i källan påverkar saneringstiden för grundvattnet. Programmet kan användas t.ex. för prognos av NS och kan ge information om tid tills slutmål avseende halter kan nås med och utan borttagande av hotspot/fri fas. Information om datorprogrammet ges i separat avsnitt nedan.

Avsikten med massbalansberäkningar är inte att de ska ersätta beräkningar som baseras på halter i olika delar av plymen. Prognoser baserade på halter har hittills varit, och kommer fortsatt att vara, en viktig grund för bedömning av ett områdets nuvarande och framtida NS-potential. Dessa prognoser behöver mätningar vid åtskilliga tillfällen för att få fram en statistiskt säkerställd trend. Med massbalans kan man vid ett tillfälle få indikation på om plymen expanderar, är stagnat eller drar sig tillbaka. Detta underlättar för att relativt snabbt bedöma om FNS, eller rent aktiv åtgärd, behöver sättas in.

Tabell 12 (nästa kapitel) ger allmän information om hur enkla och komplexa modeller kan användas vid olika situationer för massbalans beräkningar. Sådan beräkning är markerad med fet stil. Tabellens förslag till modellalternativ är också giltiga för val av modeller för framtagande av de grundläggande huvudbevisen 1 och 2 för NS-undersökning och KNS (givna i US EPA, 1998) (beskrivs i bilagan ”Grunder i NS-undersökning och KNS”).

Den naturliga självreningen representerar massbalansmässigt den del som innefattar summan av de faktorer som på något sätt avlägsnar eller skingrar föroreningen ur grundvattnet. Faktorerna är vanligtvis bionedbrytning, sorption, utspädning/dispersion, förångning och annan transformering (t.ex. abiotisk nedbrytning). Detta kan kallas total NS-reduktionskapacitet, ibland förkortat till NS-kapacitet eller NS-reduktion. I en massbalansberäkning kan denna kapacitet balanseras mot, eller jämföras med, massflux.

Med fokus på NS innebär massbalansberäkning i princip att man undersöker hur stor massa av förorening som den naturliga självreningprocessen kan ta hand om av den massa som per tidsenhet kommer ut grundvattnet och transporteras nedströms i grundvattenriktningen. Man kan härav få insikt i om plymen expanderar, är stabil eller drar sig tillbaka.

Det finns två sätt att beskriva/beräkna massbalans, dels empirisk, dels deterministisk. Med empirisk menas att systemets massflux och massbalans observeras genom direkt analys av akvifären.

Med deterministiskt menas att massbalansen beskrivs för varje förorening i termer av fysikaliska, kemiska och biokemiska processer som uttrycks matematiskt i ekvationer för varje förorening. Deterministisk beräkning kräver vanligtvis indata som är empiriskt framtagna. Deterministiskt angreppssätt erbjuder möjligheter att utvärdera hur variationer eller osäkerheter i t.ex. grundvattenflöden, biologiska halveringstider för nedbrytning och sorption/desorption av förorening påverkar utfallet.

Så länge som antal och placering av provtagbara grundvattenrör är tillräckliga för att noggrant karakterisera plymen, inklusive transporten av grundvattnet, så innefattar empiriskt angreppssätt färre okända parametrar, jämfört med deterministiskt angreppssätt. Empirisk bestämning ger situationen vid det undersökta tillfället. Flera empiriska mätningar vid olika tillfällen kan användas för prognos varvid angreppssättet blir deterministiskt.

En sammanställning av skillnaderna i empiriskt och deterministiskt angreppssätt för beräkning av massbalans ges i tabell 11.

Tabell 11. Jämförelse mellan empiriskt och deterministiskt angreppssätt på massbalansberäkning (fritt från WSRC, 2006).

Angreppssätt	Empiriskt	Deterministiskt
Definition	Baseras på, eller erhålls från, observation eller experiment	Baseras på att process förmodas kunna beskrivas på ett förbestämt/kalkylerbart sätt
Nödvändig input	Nuvarande, och helst även historiska, data om föroreningshalter, hydrogeologi, samt geokemi vid behov	Främst data om geo/-kemi/-hydrologi och mikrobiologi
Tidsintervall för utvärdering	Tidigare och nuvarande	Tidigare, nuvarande och framtida
Utvärderingsmetod	Transekter och statistiska metoder	Enkla – komplicerade datormodeller
Styrka	Naturlig självreningskapacitet vid enskilt tillfälle kan bestämmas snabbt och billigt med hög grad av säkerhet utifrån massbalanser.	Ger info om hur systemet beter sig/förändras om FNS sätts in
Svaghet	Kräver lång period av icke-störda historiska data om de härur beräknade massbalanserna ska ge relevant underlag för deterministiskt framtagna prognos. Icke-störda historiska, nuvarande och framtida situationer i klorerat kolväteförorenat område bedöms som mindre vanligt. Prognoser baserade enbart på empiriska massbalanser under föränderliga förhållanden, t.ex. insättning av FNS eller då rent aktiva åtgärder sätts in / pågår, kan inte ensamt användas för utvärdering.	En del data som är nödvändiga för deterministiskt utfall är svåra att mäta med god säkerhet. Nödvändiga data för att ta fram relevant prognos kan tillsammans vara kostsamma (räcker vanligtvis inte med massbalansdata).

Empirisk beräkning av massbalans i NS baseras alltså på platspecifik mätning och ger den bästa avspeglningen av totala NS-reduktionen eller NS-kapaciteten vid enskilt tillfälle. Empiriskt angreppssätt nyttjar mätning av rumsliga trender i geokemi och föroreningshalter inklusive massflux av förorening genom olika transekter i föroreningsplymen.

NS-kapacitet mellan två eller flera transekter kan alltså mätas som skillnaden i massflux genom dessa transekter och kan uttryckas som massa av förorening som tagits omhand av områdets naturliga självrening per tidsenhet (t.ex. uttryckt i kg/år). Detta kräver att plymen sträcker sig nedanför den i grundvattenriktningen (plymens utbredningsriktning) nedersta transekten som används för beräkningarna. Beräkningsexempel med figur av transekter ges i separat stycke nedan.

Det finns alternativa empiriska angreppssätt som har föreslagits användas för att bestämma massflux. Varje metod har dock testats i begränsad utsträckning och deras relativa noggrannhet i att avspegla verkligheten återstår att bestämma. De tre vanligaste metoderna baseras på:

- 1/ Halter i grundvattenpunkter som ligger på transekter (flertal punkter och djup) samt grundvattenhastighet.
- 2/ Grundvattenanalyser nedströms i akvifären i en transekt av grundvattenrör (Bockelmann m.fl., 2001; Ptak och Teutsch, 2000)
- 3/ Användandet av permeabla sorptionsmedia i grundvattenrör som är placerade i plymen nedströms utsläppspunkter i vilka man tillför spårämnen (Hatfield m.fl., 2003; Hatfield m.fl., 2001)

Man anser att det finns tillfällen då prognos baserad på massbalanser inte är lämplig. Man har i vissa fall funnit att den mängd eller massa av DNAPL-förorening som går ut i lösning/löser sig i vattnet ändras från tid till annan (temporärt eller under flera år) vilket i sin tur ändrar massflux. Därtill kan NS-reduktionen variera från tid till annan. Tillgängliga elektronacceptorer och donatorer som driver nedbrytningsprocessen kan variera från tid till annan. Detta kan alltså göra att angreppssätt för att prognostisera plymens utbredning/halter in i framtiden, baserat på empiriskt bestämda massbalanser, kan ge osäkra utfall. Men detta kan utvärderas statistiskt. Om förhållandena under NS-undersökning och KNS är relativt stabila så gäller dessa osäkra utfall främst om/då FNS sätts in.

Ytterligare information om empiriskt och deterministiskt angreppssätt på massbalanser ges i US DOE (2006c) och sammanfattas i WSRC (2006b). I US DOE (2006d) ges en tabellerad sammanfattning av alla de viktiga processer som massbalans baseras på. Den ger även förslag på några ”nya” fältmetoder för att bestämma bl.a. massflux. Därtill ger Falta m.fl. (2005a) och Falta m.fl. (2005b) bra beskrivning av teori bakom deterministiskt baserade program för massbalansberäkning.

Utöver detta har, som nämnts inledningsvis, US EPA (2007b) nyligen utkommit med ett (kostnadsfritt) enkelt datorprogram kallat REMChlor som inkluderar beräkning av massbalanser, specifikt avseende klorerade alifater. Programmet beskrivs kortfattat i ett separat avsnitt nedan.

I det följande ges ett beräkningsexempel på empiriskt framtagen massbalans, baserat på information från US DOE (2006c) och referenser däri. Exemplet är endast avsett att ge en inledande förenklad principiell beskrivning. För klorerade alifater som genomgår reduktiv deklorering gäller exemplet, och dess tolkning av utfallet, främst för ursprungligt spilld förorening (d.v.s. förorening som inte har potential att bildas).

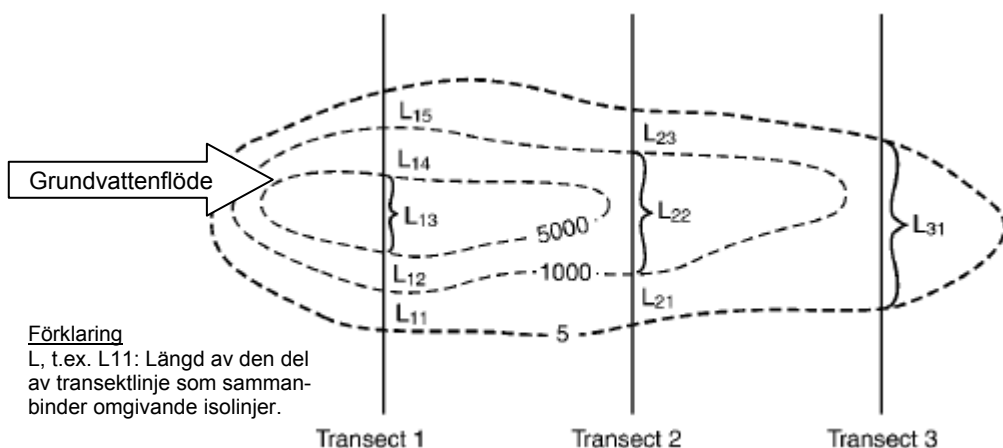
Alternativt till att manuellt beräkna empiriskt baserad massbalans kan något lämpligt beräkningsprogram användas, se t.ex. tabell 13 i nästa kapitel. Detta gäller inte minst då beräkning och tolkning önskar fokusera på deklorerade produkter under reduktiv deklorering.

En förorening som spills kommer att i hotspot fördela sig/lagras på olika sätt i jorden. Fördelningen kan innefatta förorening i fri fas, kemiskt sorberad förorening och förorening som diffunderat in i porer i t.ex. låg-permeabelt mineral/lera etc. Denna lagrade förorening har mer eller mindre potential att komma ut i grundvattnet. Oavsett hur den är lagrad så motsvarar summan av de processer som bidrar till att förorening tillförs grundvattnet (såsom desorption, diffusion, upplösning, och biotisk eller abiotisk bildning) den totala massladdande komponenten i grundvattnets totala massbalans.

Massflux är alltså den massa av förorening som per tidsenhet tillförs och transporteras i grundvattenplymen genom en tänkt plymyta vinkelrät mot plymens flödesriktning. Ytan kan i plan beskrivas som en linje vinkelrät mot flödesriktningen och linjen kallas transekt, figur 11.

Exempel

Detta exempel förutsätter att provtagning har skett i lämpligt utplacerade gv-rör så att tillförlitliga haltkonturer/isolinjer för lämpliga haltnivåer kan tas fram (t.ex. med dataprogrammet Surfer (Surfer, 2007) eller liknande). Hela plymen, spatialt och på djupet behöver klarläggas eftersom plymens tjocklek (djup), bredd och längd behövs. Välj förslagsvis den djupnivå som ligger djupmässigt i mitten av plymen. Exemplet baseras på vikt av förorening men kan alternativt beräknas molmässigt.



Figur 11. Planritning över PCE-förorenad plym (isolinjevärden i ppb) (WDNR, 2003).

- 1/ Dra minst två (eller vid behov flera) raka linjer över plymen på varierande avstånd nedströms plymen. Linjerna ska vara vinkelräta (transekta) i förhållande till grundvattenflödet. Dessa kallas transekter. I detta exempel används tre transekter. Linjerna benämns transekt 1, transekt 2 och transekt 3. Se princip i figur 11.

2/ Bestäm alla avstånd mellan varje två närmast liggande isolinjer längs med transekt 1, d.v.s. alla L_{1i} -sträckor i figur 11.

3/ Uppskatta volym av grundvatten som passerar genom varje del av transekt 1 i enligt Ekvation 42:

$$V_{1i} = L_{1i} \cdot b_{1i} \cdot v_{1i} \cdot n_{1i} \quad \text{Ekvation 42}$$

där

V_{1i} = Plymens vattenvolym/tidsenhet genom del av transekt, L_{1i} , som avgränsas av två närliggande isolinjer

L_{1i} = Avstånd mellan två närmast liggande isolinjer längs med transekt 1

b_{1i} = Tjocklek av plymen vertikalt under L_i

v_{1i} = Grundvattnets hastighet i plymen vertikalt under L_i

n_{1i} = Porositeten i plymen

4/ Summera vattenvolymen/tidsenhet genom hela transekt 1 och kalla denna för V_1 .

5/ Uppskatta vikten av förorening som passerar genom varje del av transekt 1 i enligt Ekvation 43:

$$F_{1i} = V_{1i} \cdot C_{1i} \quad \text{Ekvation 43}$$

där

F_{1i} = Vikten av förorening/tidsenhet som passerar i plymen genom transekt L_{1i} , som avgränsas av två närliggande isolinjer

C_{1i} = Medelhalt ($\mu\text{g/l}$) av förorening i grundvattenplymen vertikalt genom transekt L_{1i}

7/ Summera vikten (massan) av förorening/tidsenhet genom hela transekt 1 och kalla denna för F_1 .

8/ Gör om punkt 2 – punkt 7 men nu för transekt 2 och transekt 3.

9/ Jämför förändring i föroreningsmassa per tidsenhet mellan varje transekt.

Beräkningsgång, exemplifierat för transekt 2, figur 11:

Låt L_{22} motsvara 70 m och låt L_{21} samt L_{23} motsvara vardera 25 m.

Låt tjockleken av plymen vertikalt under L_{21} , L_{22} och L_{23} vara densamma och uppgå till 3 meter, d.v.s. $b_{21} = b_{22} = b_{23} = 3$ m

Låt grundvattnets hastighet i plymen vertikalt under L_{21} , L_{22} och L_{23} vara densamma och uppgå till 30 meter/år, d.v.s. $v_{21} = v_{22} = v_{23} = 30$ m/år

Låt akvifärens porositet i plymen vertikalt under L_{21} , L_{22} och L_{23} vara densamma och motsvara 0,3, d.v.s. $n_{21} = n_{22} = n_{23} = 0,3$

Låt vattnets densitet vara 1 ton/m^3 , d.v.s. $\rho_2 = 1 \text{ ton/m}^3$.

Låt medelhalten av förorening som passerar genom transekt L_{21} vara densamma som för L_{23} och motsvara: $(5 \mu\text{g/l} + 1000 \mu\text{g/l})/2 = 503 \mu\text{g/l}$, d.v.s. $C_{21} = C_{23} = 503 \mu\text{g/l}$.

Låt medelhalten av förorening som passerar genom transekt L_{22} vara $1000 \mu\text{g/l}$, d.v.s. $C_{22} = 1000 \mu\text{g/l}$ ($1 \mu\text{g/l}$ motsvarar 10^{-6} kg/m^3). Vikten är då enligt Ekvation 43:

$$F_{1i} = V_{1i} \cdot C_{1i}$$

Härav fås:

$$V_{21} = 25 \cdot 3 \cdot 30 \cdot 0,3 = 675 \text{ m}^3/\text{år}$$

$$V_{22} = 70 \cdot 3 \cdot 30 \cdot 0,3 = 1890 \text{ m}^3/\text{år}$$

$$V_{23} = 25 \cdot 3 \cdot 30 \cdot 0,3 = 675 \text{ m}^3/\text{år}$$

$$V_2 = V_{21} + V_{22} + V_{23} = 3240 \text{ m}^3/\text{år}$$

$$F_{21} = 675 \cdot 503 \cdot 10^{-6} = 0,34 \text{ kg/år}$$

$$F_{22} = 1890 \cdot 1000 \cdot 10^{-6} = 1,89 \text{ kg/år}$$

$$F_{23} = 675 \cdot 503 \cdot 10^{-6} = 0,34 \text{ kg/år}$$

$$F_2 = F_{21} + F_{22} + F_{23} = 2,6 \text{ kg/år}$$

$F_2 = 2,6 \text{ kg/år}$ är alltså massflux av förorening genom transekt 2 vid mättilfället.

F_2 jämförs nu med F_1 och F_3 för att klarlägga om den totala massan genom de olika transekterna nedströms är desamma eller skiljer sig åt. Om massan är mindre genom en transekt nedströms, jämfört med närmast uppströms liggande, så kan skillnaden hänföras till NS-reduktion (förutsatt naturligtvis att enbart NS pågår i området eller kan orsaka massdifferensen, d.v.s. att ingen aktiv påverkan/sanering förutsätts). Om massflux genom övre transekten (ex. L1) är densamma som genom närmast nedre transekt (ex. L2) så är förhållandena mellan dessa två transekter ”steady-state”.

Massfluxberäkning kan även användas för konservativ uppskattning av hur länge förorening kommer att finnas i jorden/källan och läcka ut i grundvattnet, samt försvinna från grundvattnet, via beräkning av massfluxhastighet.

Följande exempel (WDNR, 2003b) baseras på det vanligtvis starkt konservativa antagandet att haltreduktion i matrisen i jorden/ källan/hotspot endast beror på att föroreningen läcker ut, och späds ut, i grundvattnet (alltså ej avdunstning, nedbrytning etc.). Exemplet förutsätter följande:

- All löslig förorening i omättad zon löser sig i den mättade zonen/grundvattnet.
- Tvärsektionsarean genom vilken grundvattnet transporteras är lika med dels djupet av den förorenade mättade zonen, s.k. smear zone (se inledning av kapitel 4 och figur 9) och dels av djupet av det förorenade grundvattnet under smear zone, båda multiplicerade med bredden av den förorenade jordmatrisen vinkelrät mot grundvattenflödet.
- Ingen fluktuation i grundvattenyta förutsätts.
- Konservativt ansätts att den hydrauliska konduktiviteten i det förorenade området /akvifären utanför/under smear zone är densamma som i smear zone. Vanligtvis kan permeabiliteten (och den hydrauliska konduktiviteten) i smear zone vara reducerad med mellan 20 % - 70 %, jämfört med zonen utanför smear zon.
- Föroreningshalten i grundvattnet (nedan kallad C_0) i det förorenade området är den högsta uppmätta i det förorenade akvifärområdet.
- För föroreningstransporten ansätts retardationen = 0 (orsakad av t.ex. sorption).

Utifrån dessa förenklade antaganden beräknas massflux enligt Ekvation 44:

$$F_m = K \cdot A \cdot C_0 \cdot \Delta h / \Delta l$$

Ekvation 44

där

F_m = Mass flux (M/T)

K = Hydrauliska konduktiviteten (L/T)

A = Tvärsnittsarean som föroreningen transporteras genom till grundvattnet (L²)

C_0 = Halten av förorening i grundvattnet i den punkt den läcker ut från matrisen (M/L³)

$\Delta h / \Delta l$ = Hydraulisk gradient

Den tid som löslig förorening i kontakt med grundvattnet kommer att existera innan allt lösts i, och försvunnit från, grundvattnet beräknas med Ekvation 45:

$$T_k = (M_k + M_{sz} + M_{gv}) / F_m$$

Ekvation 45

där

T_k = Livstiden för förorening

M_k = Föroreningsmassa i källans omättade zon med potential att lösa sig i grundvattnet

M_{sz} = Föroreningsmassa i källans smear zon som har potential att lösa sig i grundvattnet

M_{gv} = Föroreningsmassa som föreligger i löst form i grundvattnet vid källan

F_m = Mass flux (Ekvation 44)

Exempel

K = 0,86 m/dygn

A = 50 m² (t.ex. 3 m djupt och 16,6 m brett)

C_0 = 30 000 µg/l (30 g/m³)

$\Delta h / \Delta l$ = 0,01

Med ovanstående fås följande massflux ut från det förorenade området:

$$F_m = 0,86 \cdot 50 \cdot 30 \cdot 0,01 = 12,9 \text{ g/dygn (ca 13 gram / dygn eller ca 4,7 kg/år)}$$

Om massan i det förorenade området ($M_k + M_{sz} + M_{gv}$) är t.ex. 129 kg (principiell beräkning av massan, se exempel i kapitel 4) kommer det att ta högst (konservativa förutsättningar) ca 27 år (129/4,7) tills föroreningen är borta.

5 NS-MODELLERING AV KLORALIFATER, DATORBASERADE PROGRAM

Inom Naturvårdsverkets program Hållbar Sanering har rapporter tagits fram som behandlar användning, inventering och erfarenhetsåterföring av numeriska grundvattenmodeller i Sverige för transport och spridning av föroreningar i grundvatten (se inledning av avsnitt 5.2). Det finns därtill omfattande information i internationell litteratur som beskriver modellalternativ för att beräkna en föroreningsplyms tidsberoende utbredning och öde, specifikt avseende naturlig självrening.

Ingen svensk sammanställning av datorprogram som specifikt inriktar sig på naturlig självrening av klorerade alifater har dock gått att finna. Detta kapitel avser endast att börja fylla den luckan. I följande avsnitt ges kortfattade presentationer av ett urval av sådana program. Valet av program är speciellt fokuserat på att de ska vara enkla att använda men ändå baseras på högkvalitativ datakod, allmänt tillgängliga och möjliga att kostnadsfritt laddas ned från hemsidor på Internet som är kopplade främst till utländska naturvårdsverk.

En sammanställning av de flesta program som tas upp i separata avsnitt nedan, ges i tabell 12. Modellalternativen i Tabell 12 är giltiga för framtagande av de grundläggande primära och sekundära bevisen för NS-undersökning och KNS (givna i US EPA, 1998) (beskrivs i bilagan ”Grunder i NS-undersökning och KNS”).

Utöver programmen angivna i tabell 12 ges även, i separata avsnitt nedan, information om två nya program, MAROS och RemCHLOR, som även de är inriktade på naturlig självrening av klorerade alifater, relativt användarvänliga och gratis tillgängliga på Internet.

En bra prognos från modellering av föroreningens framtida öde i plymen förutsätter bl.a. att prognosen baseras på en tillräckligt statistiskt säkerställd trend av plymens massförändringar över tid. Detta kräver bl.a. ett tillräckligt antal mättillfällen. För att inte detta antal ska behöva bli alltför stort får förutsättningarna inte variera alltför mycket över tid.

Om förändringarna inte är betydande över tid kan framtida massförändringar bestämmas med relativt god statistisk säkerhet med något enkelt matematiskt prognosverktyg, utifrån ett relativt begränsat antal provtillfällen. Om signifikanta förändringar, temporärt eller långsiktigt, sker i förutsättningarna för modelleringen (t.ex. om man sätter in FNS i en plyn), kan förutom fler mättillfällen och/eller mätpunkter även mer komplicerade matematiska prognosverktyg behövas. Dock kan t.ex. det analytiskt baserade programmet REMChlor (se nedan) användas för att beräkna effekter på föroreningsplym då föroreningskällan (främst fri fas) reduceras genom aktiv sanering.

Tabell 12. Exempel på datoriserade program för beräkning av NS-potential och prognos (WRSC, 2006b). Programmen beskrivs i separata avsnitt nedan.

Example Tool/Model	DOES MODEL/TOOL INCLUDE THESE FEATURES?			
	Calculates Flux from Monitoring Data	Uses Simple Box Model of the Source	Deterministic Source Model	Mass Balance After Plume Leaves Source
Mass Flux Toolkit (Farhat et al., 2008)	Yes			
SourceDK (Farhat et al., 2004)		Yes		
BIOCHLOR (Aziz et al., 2000)		Yes		Yes
BIOBALANCE (Kamath et al., 2008)		Yes	Yes*	Yes
BIOPLUME III/IV (Rafai, et al., 1998; EPA, 2001)				Yes
RT3D (Clement, 1997; Clement et al., 1998)				Yes
Natural Attenuation Software (NAS) / SEAM3D (Widdowson et al., 2008)			Yes	Yes

* For donor/acceptor mass balance and competition processes.

Example Tool/Model	CAN TOOL/MODEL HELP USER ADDRESS THESE QUESTIONS?				
	How Far Will Plume Go Before it Stabilizes?*	How Long Will It Take Plume To Stabilize?*	How Long Will This Plume Persist?*	What is Balance of Donors and Acceptors?	Are Attenuation Processes Sustainable?
Mass Flux Toolkit	No	No	Not directly. Can be used to compare mass flux against source mass estimate	Helpful to analyze relative mass flux of donors / acceptors leaving source	Can provide supporting information
SourceDK	No	No	Yes, with box model	No	No
BIOCHLOR	Yes, with simple analytical model	Yes, with simple analytical model	Yes, with box model	No	No
BIOBALANCE	Yes, with simple analytical model	Yes, with simple analytical model	Yes, with box model	Yes	Yes
BIOPLUME III/IV	Yes, with numerical model	Yes, with numerical model	No	No	No
RT3D	Yes, with sophisticated numerical model	Yes, with sophisticated numerical model	No	No	No
Natural Attenuation Software (NAS) / SEAM3D	Yes, with simple analytical model	Yes, with simple analytical model	Yes, with numerical model	Not directly	Not directly

Som framgår av tabell 12 är datorprogrammen antingen analytiskt eller numeriskt baserade. De numeriska modellerna är mer sofistikerade och komplicerade och kan kräva mer arbete att använda än de analytiska programmen. Analytiska program bör då vara förstahands val men det är alltså inte alltid sådana program klarar av att avspegla verkligheten och därigenom de krav som i enskilt fall ställs på utfallet från modelleringen.

Diskussionen i det följande begränsas till grundvattenmodeller kopplade till naturlig självrening av klorerade alifater. Val av modell i specifikt fall beror på vilken avsikt modelleringen har. Utöver konceptuell modell, som är nödvändig för varje utvärdering av ett område, finns alltså två grundläggande modelleringsalternativ eller modelleringsnivåer. Det ena alternativet baseras på analytiska lösningar av föroreningstransport (t.ex. BIOCHLOR) och det andra på numeriska lösningar av denna transport (t.ex. RT3D).

Analytiska modeller har specifika begränsningar med sina generella transportekvationer (ekvationerna ansätts gälla generellt över i princip hela plymen) medan numeriska modeller möjliggör hänsyn till förändringar och mer komplexa situationer. Analytiska dito utgår från att verkligheten kan beskrivas med enkel geometri. Numeriska modeller bygger på iterativa beräkningar och kan hantera komplex 3-dimensionell flerämnes transport. De baseras vanligtvis på nät av beräkningsceller över hela plymen och i varje cell itereras och löses transporten till och från cellen. I princip kan varje cell tilldelas unika förutsättningar/indata. Därtill kan antalet celler och deras inbördes storlek anges unikt för varje cell, utifrån önskad variation i detaljrikedom i olika delar av plymen.

Härav kan numeriska modeller ge mycket större detaljrikedom och ta hänsyn till lokala förändringar i t.ex. variation i hydraulisk konduktivitet, flödesriktning, sorption, nedbrytningssätt och grad, etc. Ju mer komplicerade förutsättningarna är, desto mer detaljrikedom måste modellen ges och desto längre tid / mer arbete måste läggas ned på indata till modelleringen. Sådana möjligheter ges inte av analytiska modeller.

Tabell 13 ger en kort översikt över faktorer som kan styra val av analytisk eller numerisk modell, baserat på platsspecifika förhållanden.

Valet av modell styrs framför allt av om akvifärens geokemi och hydrologi är relativt enhetlig och kan beskrivas med enkla processer eller inte. Om man bedömer att akvifären kan beskrivas

- med steady-state flöde (i vissa fall begränsad till en-dimensionell advektion),
- med att de klorerade alifaterna transformeras enligt första ordningens förlopp,
- så att ingen variation föreligger i mikrobiella och abiotiska oxidations- och reduktionsförlopp i plymens utbredning,
- så att geologin i akvifären och dess grundvattenflöde är relativt homogen,
- med att föroreningen adsorberas/desorberas enligt enkel linjär jämviktsteori,
- ha en väldefinierad hot spot varifrån föroreningen läcker ut i grundvattnet etc.,

så kan situationen mycket väl modelleras med ett minimum av arbetstid med analytiska verktyg. Men alltså, ju mer inhomogena förhållandena är, ju mindre man känner till förhållandena, desto större potentiell fel i utfallet från analytiska modeller.

Både analytiska och numeriska modeller har begränsningar i hur väl de kan avspegla verkligheten. En diskret numerisk modell kan inte beskriva alla nyanser för varje del-

term i en transportekvation. Den kan inte exakt avspegla verkligheten eftersom modellen har begränsningar i hur den beskriver eller avspeglar effekterna av reaktiv transport process i multipla skalor/nivåer och/eller eftersom vår förståelse av de reella platsspecifika processerna och förhållandena är begränsade. Det senare kan ge betydande fel i utfallet från en modellering om indata inte är riktiga. Detta innebär att ju mer förfinad den numeriska modelleringen ska vara, desto större kunskap/faktasamling måste föreligga om varje påverkande faktor i varje modellerad cell.

Dock kan man med numeriska modeller få information om hur stor påverkan varje förändring i varje enskild faktor i varje enskild cell kan orsaka på slutresultatet. Därtill, om man vill veta hur stora framtida förändringarna kan bli i halter och plymutbredning och i tider tills slutmålen nås, vid olika kraftiga insatta aktiva saneringsåtgärder i olika delar av plymen, så har numeriska modeller stora fördelar. De analytiska modellerna har dock på senare tid förbättrats i detta avseende. Som anges nedan finns nu analytiska modeller som kan beräkna effekterna av om man tar bort hela eller delar av föroreningsmängd i hotspot eller om man sätter in olika aktiva åtgärder i grundvattenplymen.

Tabell 13. Val av modell utifrån platsspecifika förhållanden (US DOE, 2006c).

Modellalternativ 1/	Plats med goda geokem./ geohydrolog. KNS-förutsättningar		Plats där geohydrologiska och/eller geokemiska förutsättningar för KNS bedöms vara komplexa (utmanande att bestämma)		
	Enkel / stabil / minskande plym	Plyms stabilitet och geokemiska bevis osäkra	Plym expanderar, kan stabiliseras i framtiden	Osäkra geokemiska och/ eller komplexa geohydrologiska förhållanden	FNS behöver utvärderas
Konceptuell modell - Identifiera NS-processer 4/ + potentiella recipienter	○	◐	● 3/	● 3/	● 3/
Konceptuell modell + <u>analytisk modell</u> och/eller <u>massbalans beräkning</u>	◐	○	◐	◐	◐
Konceptuell modell, eventuellt analytisk modell och numerisk modell	● 2/	◐	○	○	○

Förklaringar:



1/ Indikerar vilken modell som primärt bör övervägas för de olika alternativen på motsvarande tabellrad.

2/ Numerisk modell är inte nödvändig eftersom kostnader för sådan modellering vanligtvis inte är motiverade i förhållande till den ytterligare information (bl.a. minskad osäkerhet t.ex. i beräknad total NS-reduktion/tid; i när, var, hur, vad som ska provtas vid enskilda tillfällen, i plymens nuvarande och framtida öde, i tid för att nå uppsatta del- och slutmål etc.) som sådan kan ge i specifikt fall, i förhållande till analytisk modellering och/eller massbalansberäkning.

3/ Konceptuell modell är bra för planering och styrning av platsspec. aktiviteter men inte tillräcklig för beslutsfattande vid komplexa platser med komplex geologi, hydrogeologi, geokemi eller platser med av annan orsak hög osäkerhetsfaktor. Konceptuell modell möjliggör inte testning av osäkerheter och känslighet i variation av parametervärden och ger inget stöd vid detaljerad utvärdering av FNS.

4/ Enkla matematiska beräkningar kan ev. behövas (t.ex. sådana som ges i kapitel 2 – kapitel 4 i denna bilaga). Ju mer man från början vet plymens beteende (t.ex. minskande plym) och dess öde desto mer begränsad modellering behövs.

Om ytterligare information önskas om gratis tillgängliga datorprogram för beräkning av t.ex. kostnad/nytta, statistisk analys, riskbedömning m.m. så kan eventuellt FRTR (2007) vara till hjälp. I det följande beskrivs i två avsnitt dels analytiskt baserade program, dels numeriskt baserade program som kan användas för modellering av naturlig självrening av klorerade alifater.

5.1 Analytiskt baserade modelleringsprogram

De analytiska program som tas upp nedan är:

- REMChlor v1.0
- BIOCHLOR v2.2
- SourceDK
- Biobalance Toolkit v1.04
- Mass Flux Toolkit
- MAROS

De två sistnämnda programmen, Mass Flux Toolkit och MAROS, är inte fullödiga NS-modelleringsprogram men kan ändå vara till stöd vid beräkningar och bedömningar av NS-potential. Mass Flux Toolkit kan vara till hjälp vid beräkning av mass flux (enklare variant finns i BIOCHLOR) och MAROS kan ge hjälp att optimera provpunktsplacering, provtagningsfrekvens i enskilda provpunkter och av olika ämnen m.m.

Utöver ovanstående finns programmet ART3D (Clement m. fl. 2003; Clement och Quezada, 2002). Det synes inte ha fått någon genomslagskraft och har stora likheter med nedan beskriva REMChlor och BIOCHLOR. ART3D tas inte vidare upp är.

Alla ovanstående modellerings-/beräkningsprogram är gratis tillgängliga på Internet. En del program, bl.a. REMChlor och BIOCHLOR, nyttjar Domenico-baserade transportekvationer. De kan då utgå från originalet av ekvationerna (Domenico, 1987), som t.ex. i REMChlor, eller nyttja en modifierad Domenico-version (Martin-Hayden och Robbins, 1997), som t.ex. i BIOCHLOR.

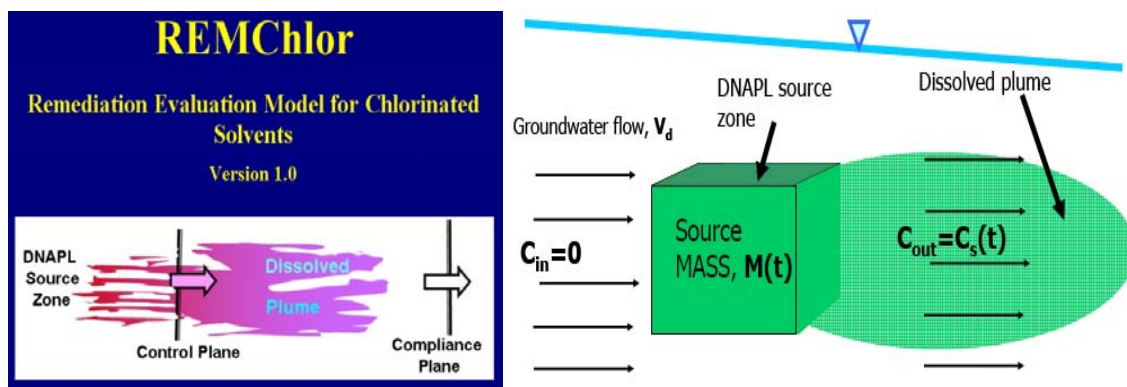
Det har nyligen identifierats begränsningar i program som nyttjar sådana ekvationer (US EPA, 2007). Domenico-baserade program ger approximativa analytiska lösningar på advektiv-dispersiv transport ekvationerna. Detta gör de känsliga, och kan ge fel i utfallet, förutsatt att stora siffervärden för longitudinell dispersion används som ingångsvärde i modellen.

US EPA rekommenderar att modeller som baseras på original, eller modifierade, Domenico-ekvationer främst används för $Pe \geq 10$ ($Pe = Pecl$ et nummer, $Pe = V \cdot L / D_x$ där V är grundvattnets hastighet, L är longitudinellt avstånd till referenspunkt och D_x är longitudinell dispersion) samt att modellernas utfall används med försiktighet i de fall transportprocesserna är starkt påverkade av, har höga värden på, longitudinell dispersion (d.v.s. när akvifären har låg permeabilitet).

Höga Pe -värden motsvarar transport som domineras av advektion medan låga Pe -värden indikerar transport som signifikant påverkas av mekanisk dispersion och/eller molekylär diffusion (båda dispersionsprocesser). Gränsvärdet $Pe = 10$ är dock satt med stor säkerhet. Guyonnet och Neville (2004) fann att Domenico-ekvationen gav minimalt fel för så låga värden som $Pe > 6$. Det kan här nämnas att den longitudinella dispersionen (a_x) vanligtvis inte mäts i fält. Istället uppskattas dess värde med enkla beräkningssätt angivna i t.ex. US EPA (2007) (hänvisar till West m.fl., 2007).

5.1.1 REMChlor – v1.0

REMChlor (Remediation Evaluation Model for Chlorinated Solvents) är ett nyligen framtaget beräkningsprogram för klorerade alifater (US EPA, 2007b). Det fokuserar bl.a. på effekter av aktiv sanering (bl.a. FNS) av olika andelar av hotspot/källterm vid/under olika tider efter utsläpp samt hur det påverkar plymens tidsberoende utbredning (konceptuell modell av programmet, figur 12). Det kan med fördel, för jämförelse, även användas för modellering av naturlig självrening av klorerade alifater utan aktiv sanering av hot-spot.

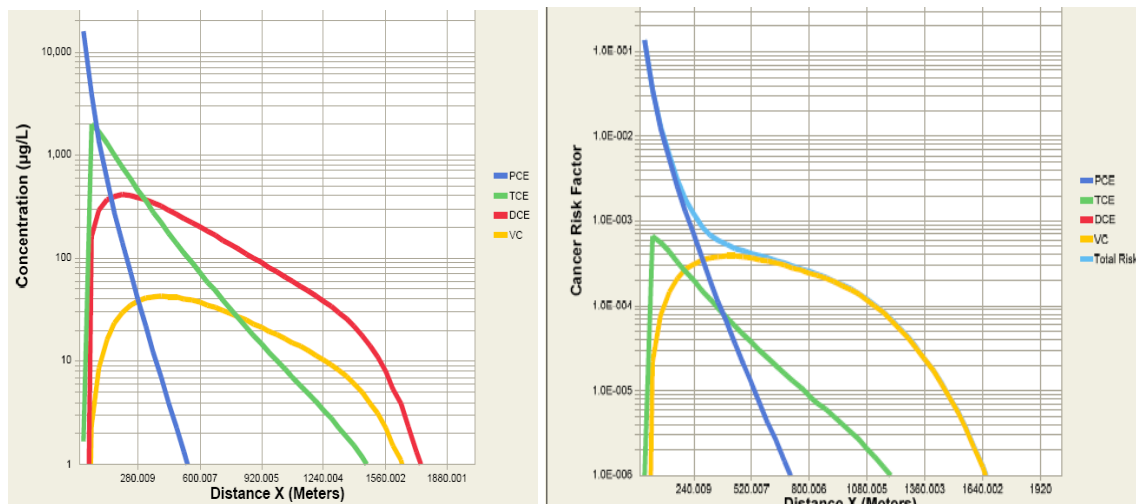


Figur 12. REMChlor. Konceptuell modell av källterm / källa med tidsberoende massa av förorening och frigörande till grundvattnet/plym.

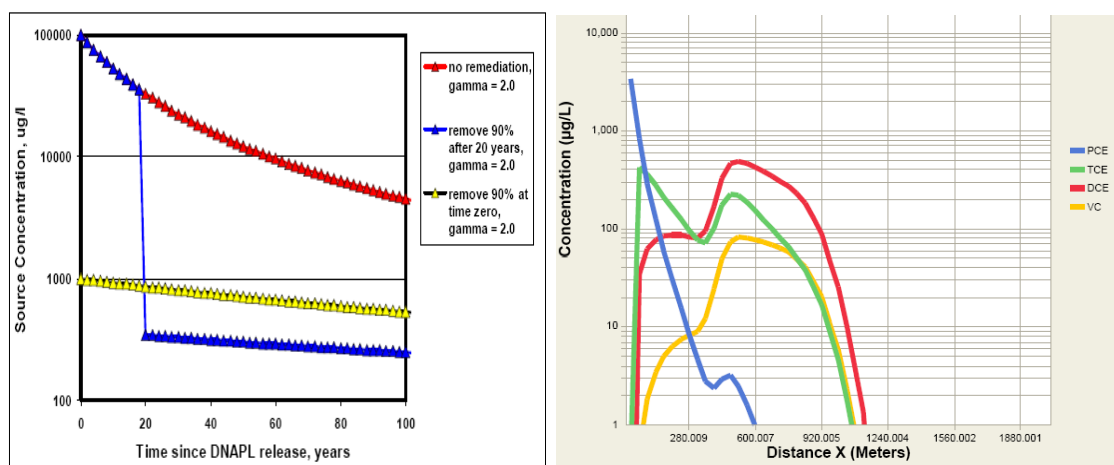
Flödesmodellen i REMChlor är en-dimensionell. Plymmodellen simulerar första ordningens sekventiella nedbrytning/deklorering och produktion av intermediärer. REMChlor kan analytiskt simulera transienta effekter från föroreningskällan (hotspot) i grundvattnet på dess plym, inklusive effekter om vald del av föroreningskällan saneras vid fritt vald tidpunkt.

Beroende på när sanering sätts in samt omfattning kan modellen visa olika utfall som erhålls m.a.p. produktion och nedbrytning av de olika intermediärerna. Programmet kan även simulera cancer risk (utifrån amerikanska förutsättningar) från ursprungsförorening och de olika intermediärerna vid önskad tidpunkt, med t.ex. antagandet att det förorenade grundvattnet används som dricksvatten, för bad etc. samt risk för inhalation.

Exempel på hur resultat från REM-Chlor presenteras ges i figur 13 och figur 14.



Figur 13. Vänster: Prognos av framtida halter av PCE, TCE, DCE och VC som funktion av avstånd. Denna beskrivning kan fås för varje önskad tid efter utsläpp. Höger: Programmet kan även beskriva platsspecifik "cancer risk factor" för varje ursprungsförorening och enskild intermediär som funktion av avstånd vid önskad tid efter utsläpp.



Figur 14. Vänster: Principiell beskrivning av tidsberoende förändring av föroreningshalt löst i grundvattnet i källområdet med och utan aktiv sanering av källan. Höger: Prognos av utbredning av PCE och dess intermediärer i plymen vid önskad tidpunkt efter att partiell och temporär sanering av hotspot utförts.

Det finns ett mindre problem med programmet (ur svensk synvinkel). Det baseras på amerikansk standard där punkter motsvarar svenska kommatecken. För att kunna köra programmet måste man i Windows Kontrollpanelen under "Nationella inställningar och språkinställningar" ändra inställning från "Svenska" till "Engelska (USA)".

Därtill har programmet följande begränsningar:

1/ Programmets beräkningsmodell förutsätter homogent och konstant grundvattenflöde med flödet i en och samma riktning över tid.

2/ Massbalansen för källterm/föroreningskälla/hotspot förutsätter att föroreningslösningen ut i grundvattnet kan beskrivas med en exponentiellt baserad funktion. Detta är en förenklad matematisk beskrivning av ett komplicerat heterogent multifas-baserat transportsystem. Även om en platsspecifik exponent ansätts kommer den ändå att generera signifikant osäkerhet i utfallet. Modellen bör härav köras med olika utgångsscenario där olika värden på denna exponent ansätts, om möjligt med anpassning till historiska data.

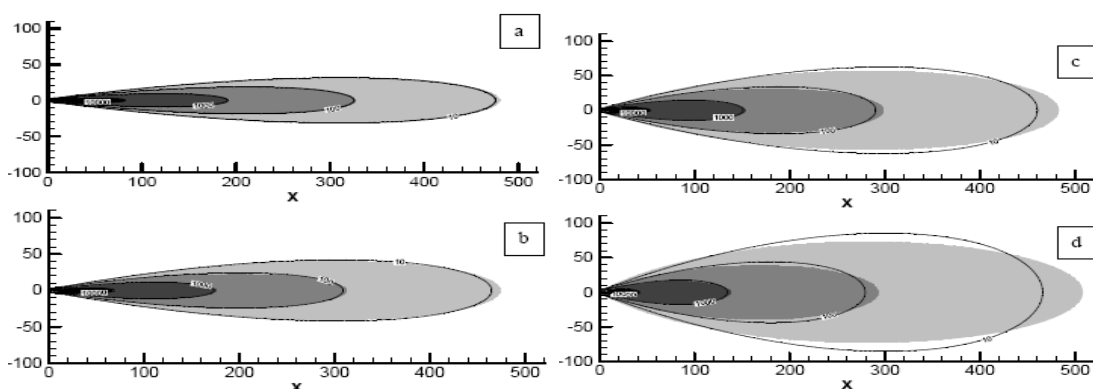
3/ Modellen förutsätter att den biologiska omvandlingen/nedbrytningen av ursprungsförening och dess intermediärer kan beskrivas enligt 1:a ordningens förlopp (se avsnitt 2.1 ovan). Biogeokemiska förhållanden som är involverade i dessa reaktioner kan eventuellt inte väl beskrivas av 1:a ordningens förlopp. Därtill föreligger osäkerheter/intervall i de fältmässiga halveringstider som anges i litteraturen.

4/ Alla lösliga föreningar (ursprunglig samt dess intermediärer) antas ha samma retardationskoefficient vilket innebär att de ansätts ha samma rörelsehastighet.

5/ 1:a ordningens nedbrytningskonstant ansätts som funktion av avståndet från källan i x-led men ansätts inte ha något sådant beroende i y- och z-led. Detta kan innebära att en specifik reaktionszon kan utbreda sig över hela den modellerade volymens y- och z-led.

6/ Modellen använder en konventionell advektion-dispersions ekvation och beaktar inte transient diffusion in i lågpermeabla plymzoner. Sådan diffusion (in i lågpermeabla dito) kan längre fram i tiden, då koncentrationsgradienterna är de motsatta, resultera i diffusion ut från denna zon vilket modellen inte beaktar.

7/ Transvers och vertikal dispersion approximeras med Domenico-ekvation. Det kan leda till att plymens modellerade utbredning inte blir exakt som i verkligheten, speciellt då stora dispersionskoefficienter används, se avsnitt 6.1 (not från US EPA) och figur 15.



Figur 15. Utfall från REMChlor (linjer) med exakt analytisk lösning (gråfärgat) för $\alpha_x = x/100$ (a); $\alpha_x = x/50$ (b); $\alpha_x = x/20$ (c) och $\alpha_x = x/10$ (d) då $\alpha_y = \alpha_x/10$ (US EPA, 2007b)

Förutom den till programmet tillhörande manualen kan ytterligare beskrivning av programmet och dess sätt att angripa olika frågeställningar erhållas i Falta (2007) och i Falta (2008).

REMChlor håller på att markant utvecklas med bl.a. sannolikhetsbaserad analys med riskbedömning (inkluderande Monte Carlo simuleringar, osäkerheter i hydrogeologin,

utfall av val av saneringsutförande, källtermens platsspecifika påverkan på halterna i plymen, riskfaktorer, kostnader m.m.), möjligheter att jämföra utfall med reella fall, etc. Beta-version, med dessa delar inkluderade, testas för närvarande och ny/vidareutvecklad version av programmet beräknas vara klar för gratis nedladdning på Internet senast 2010 (Falta, 2007; ESTCP, 2008).

Det kan i detta sammanhang nämnas att då man står inför beslut om aktiv sanering av hotspot kan därtill programmet SERDP DSS vara till hjälp (GSI, 2005; Newell m.fl., 2006; McDade m.fl. 2005). Det fokuserar dock inte direkt på modellering av NS (som är inkluderat i REMChlor) och tas därför inte vidare upp här.

5.1.2 BIOCHLOR v2.2

Det datorprogram som US EPA hittills främst har omnämnt i sina dokument för beräkning och prognostisering av NS av klorerade alifater är det datorbaserade (MS Excel) beräkningsprogrammet BIOCHLOR. Programmet kan kostnadsfritt laddas ned från deras hemsida (US EPA, 2002b).

Programmet har beräkningsmässiga likheter med delar av programmet REMChlor. BIOCHLOR är en analytisk transport modell, baserad på "Domenico"-ekvationer för beräkning av advektion-dispersion i en dimension.

Programmet innefattar även ekvationer för beräkning av 3-D dispersion, linjär adsorption, sekventiell biologisk nedbrytning av klorerade alifater via främst reduktiv deklorering samt en modul för beräkning/uppskattning av mass flux (för info om mass flux, se även programmet Mass Flux Tollkit i separat avsnitt nedan). Mass flux i BIOCHLOR kallas "Mass Rate".

I figur 16a - 16d ges bildexempel från programmets indata-sida och utdata-sidor.

Med BIOCHLOR kan man:

- uppskatta plymens utbredning, främst halt v.s. längd (avstånd från källa), vid önskad tidpunkt
- få förståelse av hur olika platsspecifika processer påverkar föroreningens öde i grundvattnet
- screena lämpligheten att applicera naturlig självrening i ett område
- ge underlag för den bevisföring som behövs för genomförande av KNS i ett område (se avsnitt 2.3 i bilagan "Grunder i NS-undersökning och KNS")
- simulera föroreningens öde i ett förorenat grundvatten innehållande dels källområde/källterm och dels löst förorening i grundvattenplymen.

BIOCHLOR kräver en hel del indata. Dessa är i huvudsak hydraulisk konduktivitet, hydraulisk gradient, effektiv porositet, dispersivitet, jordens bulkdensitet, andel organiskt kol i jorden, kemiska fördelningskoefficienter, biologisk nedbrytningskonstanter, simulerad tid, föroreningskällans/hotspots tjocklek i akvifären, föroreningshalter i hotspot samt totala halveringskonstanter. Observera att indata krävs för var och en av de klorerade alifater som finns i hotspot samt deras nedbrytningsprodukter.

BIOCHLOR Natural Attenuation Decision Support System
Version 1.0

Cape Canaveral Fire Training Area
Run Name: 115

TYPE OF CHLORINATED SOLVENT: Ethenes
1. **ADVECTION**
Seepage Velocity* Vs: 111.7 (ft/yr)
Hydraulic Conductivity K: 1.8E-02 (cm/sec)
Hydraulic Gradient i: 0.0012 (ft/ft)
Effective Porosity n: 0.2

2. **DISPERSION**
Alpha x Calc. Method (Alpha y) / (Alpha x) (Alpha z) / (Alpha x): 1.0
1.E-99

3. **ADSORPTION**
Retardation Factor* R: 2.9
Soil Bulk Density, rho: 1.6 (kg/L)
Fraction Organic Carbon, f_{oc}: 1.8E-3
Partition Coefficient K_{oc}: 7.1
TCE: 2.9
DCE: 2.8
VC: 1.4
ETH: 5.3

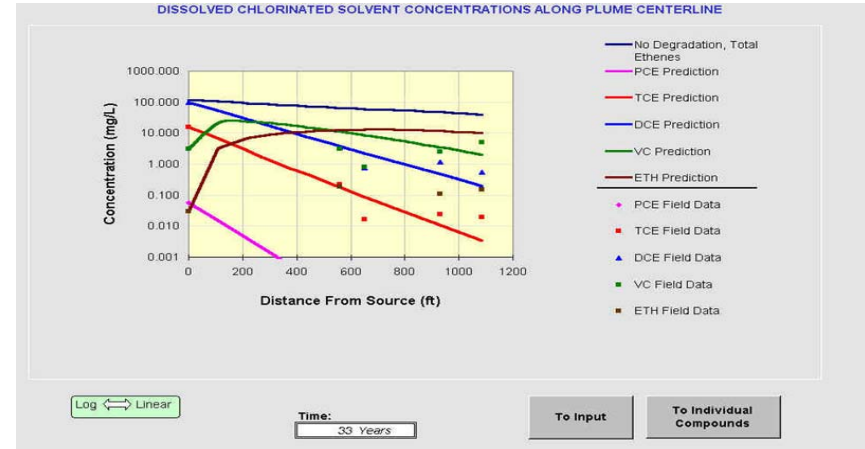
4. **BIOTRANSFORMATION**
Common R (used in model) = 2.9
Zone 1: PCE 2.00, TCE 1.00, DCE 0.70, VC 0.40, ETH 0.45
Zone 2: PCE 0.00, TCE 0.00, DCE 0.00, VC 0.00, ETH 0.00

5. **GENERAL**
Simulation Time: 33 (yr)
Modeled Area Width: 700 (ft)
Modeled Area Length: 1085 (ft)
Zone 1 Length: 1085 (ft)
Zone 2 Length: 0 (ft)

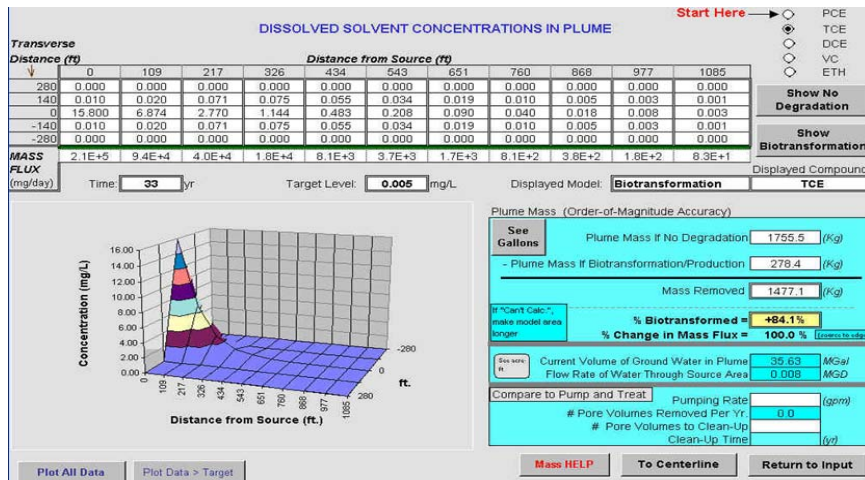
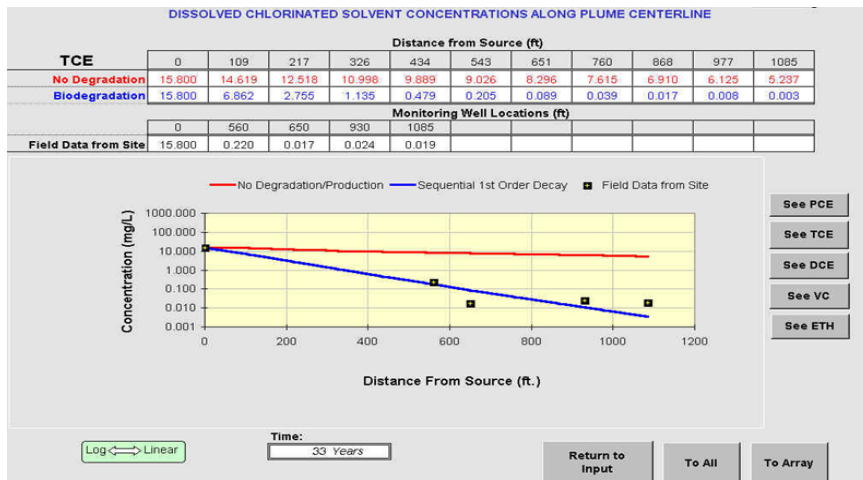
6. **SOURCE DATA**
TYPE: Spatially-Varying
Source Thickness in Sat. Zone: 56 (ft)
Width (ft): 105 175 298
Conc. (mg/L): C1: 0.056, C2: 0.070, C3: 0.001
PCE: 15.8, TCE: 98.5, VC: 3.08, ETH: 0.03

7. **FIELD DATA FOR COMPARISON**
PCE Conc. (mg/L): 0.056, 0.22, 0.017, 0.024, 0.019
TCE Conc. (mg/L): 98.5, 3.48, 7.76, 1.2, 5.95
DCE Conc. (mg/L): 3.1, 3.68, 7.97, 2.82, 5.024
VC Conc. (mg/L): 0.0, 1.88, 1.07, 15
ETH Conc. (mg/L): 0.0, 560, 650, 930, 1085
Dist. from Source (ft): 0, 560, 650, 930, 1085

8. **CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:**
RUN CENTERLINE, RUN ARRAY, Help, Restore Formulas, RESET, SEE OUTPUT, Paste Example Dataset

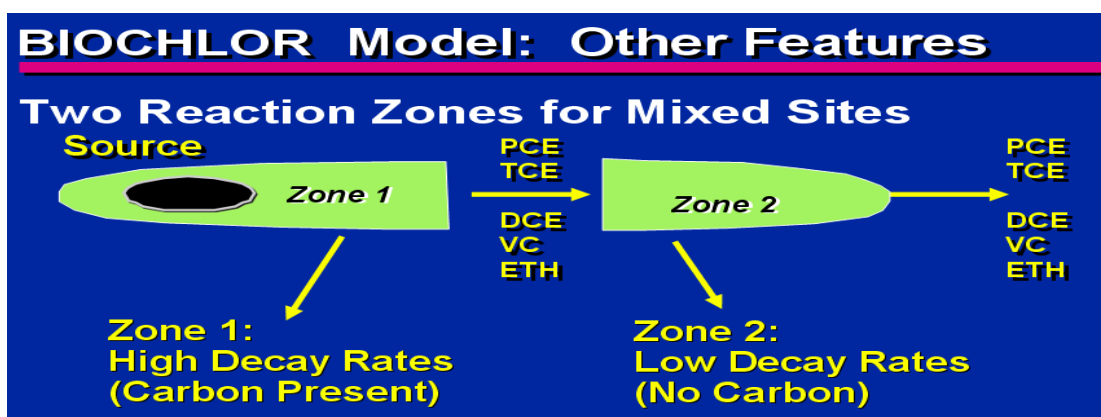


Figur 16a och b. Vänster: BIOCHLOR interface, sida för indata av parametrar. Höger: BIOCHLOR utdata 1 (halter v.s. avstånd från källa).



Figur 16c och d. Vänster: BIOCHLOR utdata 2. Individuella halter av kloralifater (ursprungsförening och intermediärer via reaktiv deklorering) jämfört med utan nedbrytning. Höger: BIOCHLOR utdata 3. 3D plym av vald förening samt massbalans (alla figurer från Aziz m.fl., 2000).

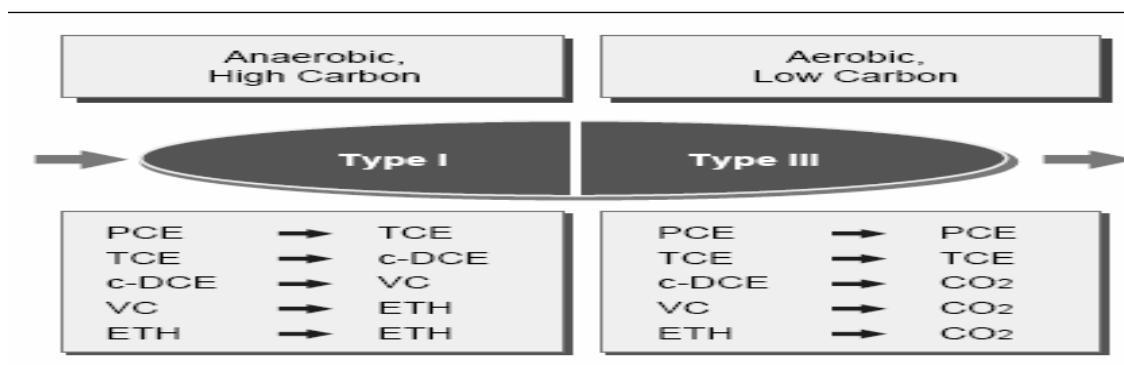
Om den förorenade plymen är i steady-state så kan BIOCHLOR användas för att modellera två-zoners plym, figur 17, med olika nedbrytningskonstanter för varje zon. BIOCHLOR är primärt designad för att modellera anaeroba zoner (anaerob nedbrytning) samt zoner utan nedbrytning. Modellen kan dock manipuleras (endast av kunniga modellerare) så att modellen även beräknar aerob nedbrytning i den andra zonen (går ej i första zonen). I de fall två-zons modellering utförs kan multipla simuleringar behövas (för ytterligare guidning, se manual till BIOCHLOR: EPA/600/R-00/008 som ingår i modellpaketet). I tabell 14 beskrivs olika scenario med olika plym-typer (dessa typer beskrivs i bilagan "Nedbrytning") och figur 18 exemplifierar scenario 3. Noteras bör att alla två-zoners simuleringar är begränsade till en fix longitudinell dispersivitet.



Figur 17. Aziz m.fl. 2000. BIOCHLOR kan simulera två olika bionedbrytningszoner för mixade plymer.

Tabell 14. Två-zons bionedbrytningsscenario som BIOCHLOR kan modellera (manual till BIOCHLOR: EPA/600/R-00/008, ingår i modellpaketet). Beskrivning av de tre olika plymtyperna ges i bilagan "Nedbrytning". Exempel på scenario 3 ges i figur 18.

Scenario	Zon 1	Zon 2
1	Typ 1 plym eller Typ 2 plym (anaeroba med höga nedbrytningshastigheter)	Typ 1 plym eller Typ 2 plym (anaerobt. låg / ingen nedbrytning/hastighet)
2	Ingen nedbrytning	Typ 1 plym eller Typ 2 plym
3	Typ 1 plym eller Typ 2 plym	Typ 3 plym



Figur 18. Förhållanden för mixad Plym 1 Typ / Plym 3 typ (manual till BIOCHLOR: EPA/600/R-00/008, ingår i modellpaketet).

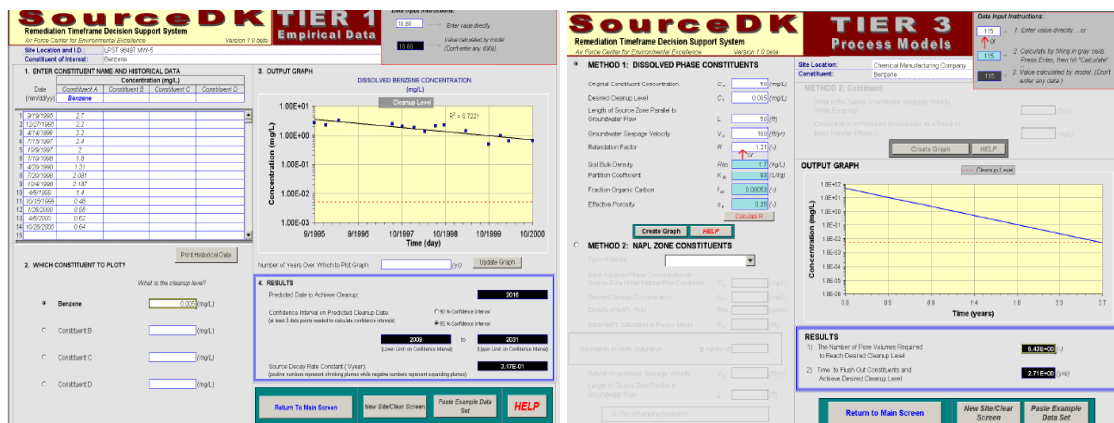
5.1.3 SourceDK

SourceDK är ett enkelt Excel-baserat beräkningsprogram för att uppskatta/prognostisera hur lång tid KNS kan komma att ta för att nå uppsatta haltnivåer i en förorenad plym av ursprungsförorening, samt ger de osäkerheter som är kopplade till i sådan prognos. Därtill tar programmet hänsyn till total reduktion av källan/hotspot. Programmet utför bl.a. en del av de beräkningar som beskrivs i kapitel 2 och kapitel 4 ovan.

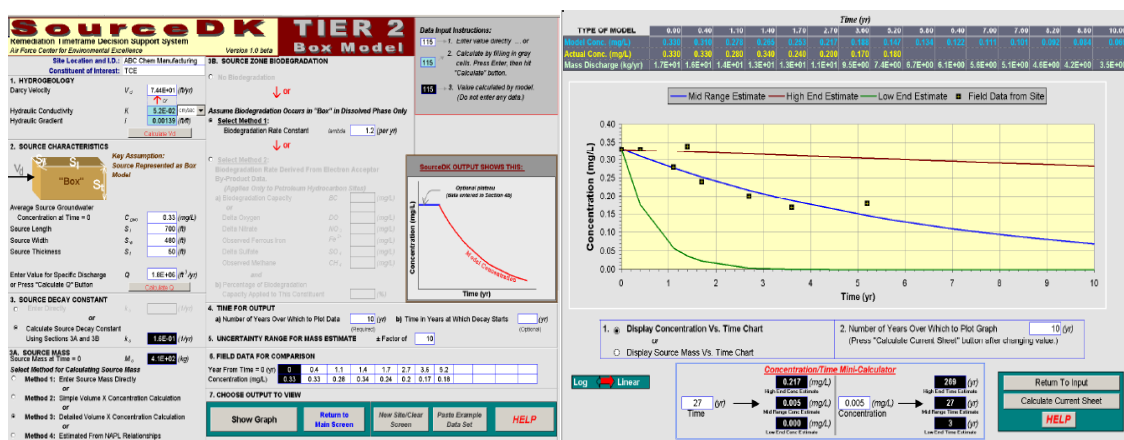
SourceDK kan gratis laddas ned från Internet (Farhat m. fl, 2004). Programmet är utvecklat av Groundwater Services, Inc. för AFCEE (Air Force Center for Environmental Excellence, USA).

SourceDK består av tre delar ("Tier"), i form av beräkningsblad i Excel. Dessa är:

- Tier 1: Empiriska data, figur 19, vänster
- Tier 2: Box modell, figur 20
- Tier 3: Processmodeller, figur 19, höger



Figur 19. Beräkningsblad i SourceDK. Vänster: Tier 1 indata och utdata. Höger: Tier 3 indata och utdata.



Figur 20. Beräkningsblad i SourceDK Vänster: Tier 2 indata. Höger: Tier 2 resultat/utdata.

Tier 1 utför enkel trendmodellering (log halt vs. tid med 90 %, 95 % konfidensintervall), figur 19, vänster. Tier 1 baseras på tidsberoende data av halter i grundvattnet och kan ge en uppskattning av tid tills viss halt nås i en provtagen punkt. I kapitel 2 ovan beskrivs metoder för att beräkna total reduktionskonstant baserad på tidsberoende halt-differenser. Dessa beräkningar kan enkelt överlätas till SourceDK i vilket det endast krävs indata för att med enkla knapptryckningar erhålla motsvarande utdata. Därtill beskrivs statistiska osäkerheter i dessa indata (främst baserat på s.k. Student t-test), t.ex. i form av 90 %- eller 95 %-konfidensintervall.

Tier 2 är s.k. box modellering (förbättrad variant av del i Bioscreen; modell för NS av petroleumprodukter) som främst fokuserar på uppskattning av föroreningsmassa i källan (inkl. mass flux och bionedbrytning) samt kvantifiering av osäkerheter i beräkningarna figur 20. Eftersom Tier 2 delvis bygger på delar av Bioscreen är den inte fullt ut lämpad för modellering av klorerade alifater, förutom om enbart resultat avseende moderförening, t.ex. PCE eller TCE, önskas. Den är lämpad att användas för moderförening då man vill veta den totala reduktionskonstanten av denna i själva källan/hotspot då den består av signifikant massa av förorening. Detta kräver att man känner till, eller kan ge en bra uppskattning av, moderföreningens massa i hotspot.

Exempel på begränsat användande av Tier 2 för att finna lämpliga dataintervall för klorerade alifater till modelleringsprogrammet BIOCHLOR (se separat avsnitt ovan) ges i Hausman och Rifai (2005). De gjorde en utvärdering av data från markundersökningar vid kemptvättanläggningar. Utvärderingen fokuserades på totala reduktionskonstanter och man fann att det inte räcker med att modellera reduktionskonstanter baserat på haltförändringar i plymen. Man måste också ta hänsyn till haltförändringar i hot-spot/källan för att erhålla relevanta ingångsdata till BIOCHLOR.

Tier 3 är en s.k. process modell, figur 19, höger. Den använder sig av fundamentala processbaserade ekvationer för att bestämma den tid och massa (eller mängd) av grundvattnet naturligt inflödande till ett förorenat område som krävs för att tvätta ut föroreningen från källan/hotspot.

Sammantaget kan sägas att SourceDK används bl.a. för att beräkna total reduktionskonstant för moderförening i källa/hotspot samt att finna max- eller min-värdesindata till mer sofistikerade beräkningsmodeller (t.ex. BIOCHLOR). Man kan alltså med SourceDK finna värdesintervall för totala reduktionskonstanten för ursprungsförening utifrån förvalda konfidensintervall eller osäkerhetsfaktorer. Gränsvärdena för sådant intervall kan med fördel sättas in som indata t.ex. i programmet BIOCHLOR för att underlätta, ge en mer förfinad, modellering.

Ytterligare information om hur man kan använda SourceDK ges bl.a. i Newell m.fl. (2006) och i Hausman och Rifai (2005).

5.1.4 Biobalance Toolkit v1.04

Biobalance Toolkit är ett Excel-baserat beräkningsprogram (dock fungerar ännu inte med det nya Excel 2007) som fokuserar på massbalanser av klorerade alifater och deras påverkan över tid på plymens innehåll och utbredning. Programmet är gratis tillgängligt för nedladdning från Internet (GSI, 2008).

Programmet innehar nya algoritmer för att beräkna massbalanser i källa och plym via i akvifären befintliga elektronacceptorer och elektrondonatorer samt för beräkning av plymens tidsberoende storlek. Därtill utför programmet integrering av olika källterms-modeller med plymmodeller så att massbalanser kan beräknas för hela systemet (både källa och plym).

Som angetts i bilagan ”Bakgrund och status” har beräkning av massbalanser numera kommit att bli ett viktigt nytt angreppssätt för att utvärdera NS och KNS för klorerade alifater. Med sådan beräkning kan man visa om en akvifär har kapaciteten att ta hand om det massflöde (mass flux) som kommer från källan/källtermen/hot spot. Därtill kan en detaljerad beräkning av massbalanser ge värdefull insikt i bl.a. vilka processer som bidrar till den totala reduktionskapaciteten, hur källan kan komma att ändras över tid samt hållbar den biologiska nedbrytningen kan komma att vara över tid.

De flesta numeriskt baserade beräkningsprogram (se nästa kapitel) har en nackdel i att de svårligen går att använda för massbalansberäkningar. De flesta numeriskt baserade program för modellering av klorerade alifater kan inte ge information om massflux data, inte heller skilja på massförluster orsakade av olika NS-processer. Biobalance Toolkit, som är ett analytiskt baserat program, utvecklades i avsikt att lösa dessa problem. Programmet består av fem moduler. Dessa är (exempel i figur 21):

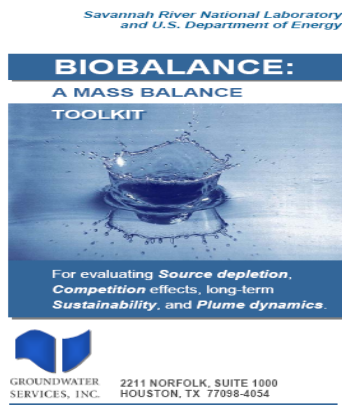
Källmodulen (“Source Module”): Denna används för att utföra enkla massbalansberäkningar och ger uppskattad total reduktion för en given reducerad massa i källan. Modulen kan visa vilken påverkan som ett antal olika saneringsstrategier kan ha m.a.p. massreduktion i källan. En fördel med programmet är här att källan i både mättad och omättad zon kan inkluderas.

Konkurrensmodul (“Competition Module”): Denna modul beräknar hur elektron donatorer och acceptorer påverka mass flux.

Donator modul (“Donor Module”): Med denna modul kan man beräkna hur länge källan kommer att läcka ut i grundvattnet. Stökiometri ligger till grund för beräkning av förhållandet mellan elektron donatorer och klorerade alifater i källan.

Plym modul (“Plume Module”): Denna modul används för att prognostisera och bedöma hur ett urval av aktiva saneringsåtgärder kan påverka plymlängden och massflödet (mass flux). Programmet utför vanliga plottningar såsom plymlängd vs. tid och mass flux vs. avstånd med hjälp av en analytisk grundvattenmodell. Det relativa bidraget från enskilda delfaktorer i NS (t.ex. dispersion, sorption, nedbrytning) samt reduktion av källans massa vs. mass flux, presenteras grafiskt.

Slutlig massbalans (“Final Mass Balance”): Denna modul integrerar massbalanser, egenskaper hos förorening, elektrondonatorer och elektronacceptorer (som kan konkurrera med de klorerade alifaterna) över tid (begränsat till den tid som programmet beräknar ska motsvara livstiden för källan). En del i denna beräkningsbas är data som hämtats in under lång tid från ett signifikant antal fullskale-/fältprojekt avseende klorerade alifater.



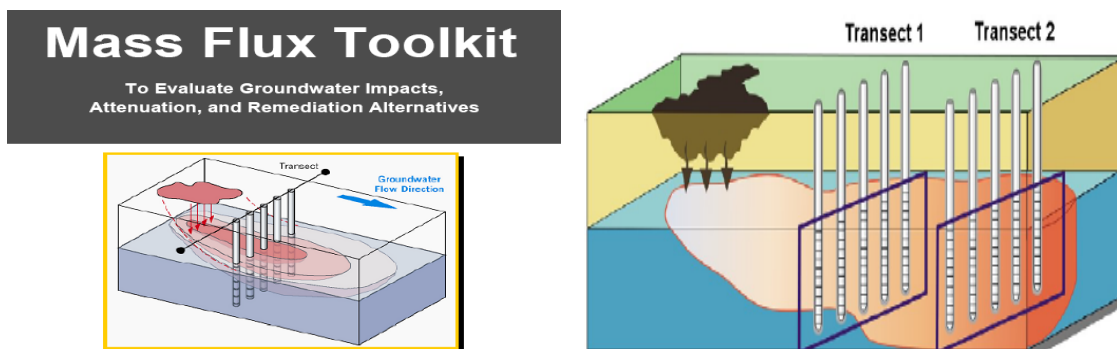
Figur 21. Höger: Ett av flera indatablad i Biobalans Toolkit v1.04.

Programmet har begränsningar. En del av dessa avser programmakarna att åtgärda framöver i nya versioner. Programmet beräknar plymens stabilitet utifrån halter av ursprungsföreningar. Även intermediärer beaktas men endast i form av bulkbalanser mellan elektronacceptorer och elektrondonatorer. Det tas inte hänsyn till eventuell haltökning av specifika dotterprodukter (intermediärer), som t.ex. vinylklorid och deras individuella bidrag på plymens totala längd och variation över tid. Därtill baserar programmet en hel del av sina beräkningar på, i litteraturen angivna, reduktionshastigheter och stökiometriska förhållanden. Detta sammantaget gör att modelleringsresultat med programmet endast ska användas som grova approximationer till reella och framtida förhållanden avseende NS och KNS av klorerade alifater.

5.1.5 Mass Flux Toolkit

Ett relativt lättanvänt program för att beräkna/uppskatta massflux och massan i en plym kan idag göras med det Excel-baserade dataprogrammet "Mass Flux ToolKit".

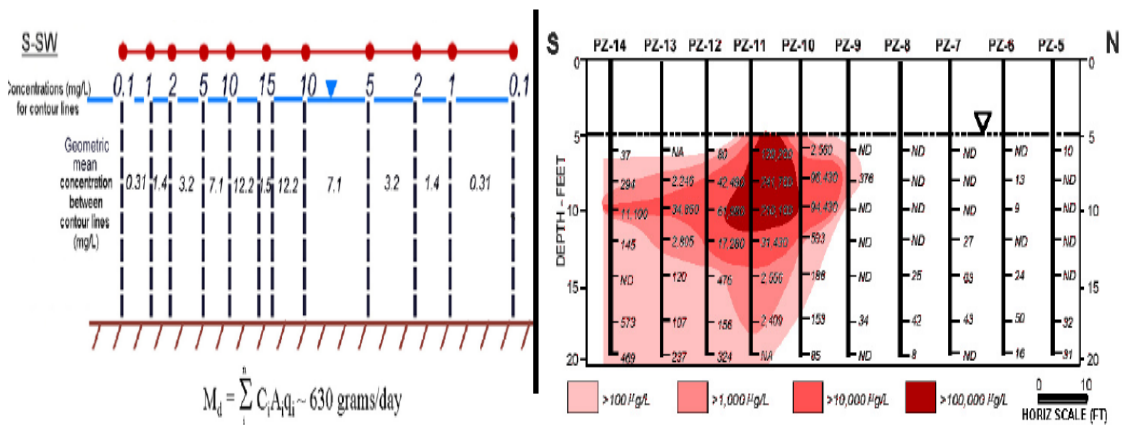
Programmet kräver mätningar i grundvattenrör placerade diagonalt i plymen (figur 22). Programmet, som är framtaget av Groundwater Services, Inc., i samarbete med amerikanska myndigheter, kan gratis laddas ned via US EPA Technology Innovation Program (US EPA, 2006).



Figur 22. Mass Flux Toolkit schematisk beskrivning av mass flux genom transekter (US EPA, 2006).

Programmet är indelat i tre moduler. Första modulen beräknar mass flux genom en eller flera transekter i en plym samt osäkerheten i beräknat värde samt plottar mass flux mot avståndet nedströms från förbestämd punkt. Programmet kan beräkna mass flux dels 2-, dels 3-dimensionellt, Figur 23.

Tre typer av osäkerhetsanalys ingår i programmet, dels osäkerheter orsakad av interpolation, dels orsakad av variation i indata och analyserad med Monte-Carlo liknande beräkningssätt, dels osäkerhetsanalys som visar hur beroendet av beräknat värde på mass flux är av indata från varje mätpunkt.



Figur 23. Exempel från Mass Flux Toolkit. Underlag för beräkning av 2-D eller 3-D mass flux. Vänster: Resultat från 12 grundvattenrör från ett stort vertikalt nivåintervall resulterande i 2-dimensionell beskrivning av haltvariation i en transekt. Höger: Multi-nivåprovtagning i 10 grundvattenrör resulterande i 3-dimensionell beskrivning av haltvariation i en transekt.

Andra modulen (indatablad i figur 24) beräknar utspädningseffekter i de fall plymen kommer in i vattendrag eller påverkas av brunnsuttag. Modulen kan även beräkna området/zonen runt en uttagsbrunn som kan bli påverkat av uttag samt i sådana fall ge förslag på placering/ dimensionering av transekt.

The screenshot shows the 'Receptor Impact Worksheet - Wells' software interface. It includes fields for 'Site Location and I.D.', 'Description', 'Constituent Concentration', and 'Capture Zone (Optional)'. A diagram on the right shows a well in a cross-section of a plume, with a 'Capture Zone' indicated around it. The interface also has buttons for 'Return To Main Screen', 'Exit Screen', 'Paste Example', 'Save File', 'Load File', 'Print', and 'HELP'.

Figur 24. Arbetsblad i Mass Flux Toolkit modul 2.

Den tredje modulen är i princip en informationsdatabas. I detta ingår bl.a. teoretisk beskrivning av olika mass flux metodberäkningar, olika sätt att beräkna osäkerheter i utdata samt peka på hur olika indata påverkar utdata, teori och metoder för att uppskatta mass flux utifrån pumpning av vatten från en brunn i kontakt med plymen samt hur metoder som t.ex. BIOCHLOR kan användas för att beräkna mass flux i olika delar av plymen. För ytterligare information, generellt avseende mass flux, kan eventuellt presentationer från TRIAD (2008) vara givande.

5.1.6 MAROS

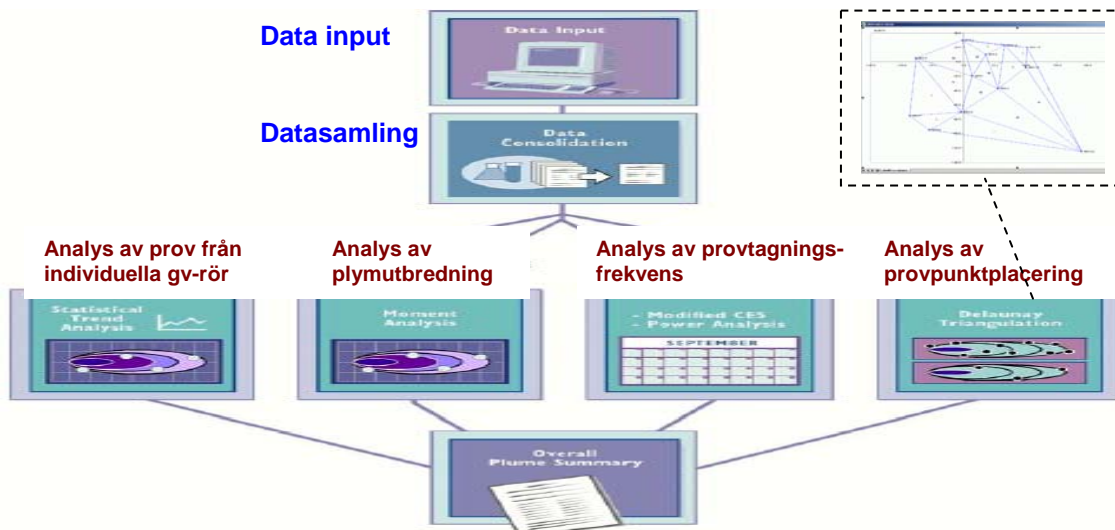
MAROS (Monitoring and Remediation Optimization System), figur 25, är ett beräkningsprogram som analyserar grundvattendata och gör omfattande utvärderingar. Programmet, som kan laddas ned gratis från MAROS (2006), är framtaget av AFCEE (Air Force Center for Environmental Excellence, USA). Programmet kräver Microsoft Access 2000, Microsoft Excel 2000 samt Windows 98 (eller senare versioner av dessa).



Figur 25. Startside i beräkningsprogrammet MAROS.

MAROS är även ett beslutsverktyg som visar hur varierande omfattning i beslutsunderlag ger olika statistiska säkerheter i utfallet samt hur önskad ökad säkerhet kan erhållas med ett minimum av ytterligare åtgärder. Exempelvis, halter i, och placering av, enskilda grundvattenrör kan i programmet bearbetas med Mann-Kendall statistisk och linjär regressionsanalys. Detta kan bl.a. ge information om eventuell statistiskt säkerställd förändring i plymens mittlinje över tid, plymens expansion eller retardation över tid, framtida intensitet i provtagning i enskilda gv-rör för enskilda föreningar, optimal placering och nödvändighet av ytterligare provpunkter etc.

En styrka med programmet är alltså att det kan ge förslag på framtida provtagningsfrekvens, var plymens mitt är från gång till annan, regressionsanalyserar data, behov av nya gv-rör och var de i så fall optimalt bör placeras, etc. Enkel skiss av programmets uppbyggnad ges i figur 26.



Figur 26. Flödesprincip i beräkningsprogrammet MAROS (2006). Uppe till höger: Ex. på modul som statistiskt analyserar, och ger förslag till optimal, placering av gv-rör.

I princip behöver programmet minst följande data:

Antal grundvattenrör: Minst fyra gv-rör med detekterbara halter av aktuellt ämne/ förening. Om fler rör provtagits kan mindre antal provtagningstillfällen accepteras.

Data per grundvattenrör: Minst fyra mätbara halter under minst sex provtagningstillfällen under den tid som är relevant att beakta i bedömningsunderlaget. För enskilt gv-rör så får data inte saknas från mer än två på varandra följande provtagningstillfällen. För att kunna få fram en relevant trend ska det under mer än ett år finnas data från kvartalsvis provtagning i minst fyra (eventuellt minst fem) grundvattenrör.

Ovan föreslagna minima av data gäller inte då det föreligger signifikanta variationer i grundvatteninnehållet över kortare tid än ett kvartal (orsakat av t.ex. variation i grundvattennivåer, variation i grundvattenriktning etc). I sådana fall måste antal provtagna gv-rör och provtagningsfrekvensen öka. För eventuellt bättre förståelse av hur sådana variationer kan påverka utfallet, se bilagan ”Egenskaper, provtagning, analys”.

Programmet beaktar inte några förändringar i hydrogeologiska förhållanden varför det kan krävas en slutlig professionell bedömning som kopplas till eventuella myndighetskrav och platsspecifika planmässiga begränsningar för att avgöra utfallet från programmet.

5.2 Numeriskt baserade modelleringsprogram

Numeriskt baserade program för modellering och bra visualisering (två- eller tredimensionellt) av NS av klorerade alifater är i de flesta fall kommersiella. Kostnaden för ett grundpaket brukar överstiga 10 000 SEK. Någon ingående beskrivning av dessa kommersiella program görs inte här. Istället hänvisas till en grundlig genomgång, utförd av von Brömssen m.fl. (2006), Gustavsson m.fl. (2006) och Gustafsson och Refsgaard (2007), alla framtagna inom kunskapsprogrammet Hållbar Sanering. De program som dessa referenser beskriver är inte alla lämpade för modellering av transport och nedbrytning av klorerade alifater men de ger grundläggande information om befintliga grundvattenmodeller.

De numeriskt baserade programmen är vanligtvis uppbyggda kring grundprogram för modellering av grundvatten. De flesta har ett/flera inbyggda tilläggsprogram som utför specifika beräkningar kopplade till processer för naturlig självrening av bl.a. klorerade alifater. Ett vanligt sådant tilläggsprogram är gratis och kallas RT3D. Detta beskrivs kortfattat nedan. För att utfallet från detta tilläggsprogram ska komma till sin rätt krävs någon programmessig plattform som visuellt visar resultaten. Det är främst kring detta, samt avancerad underliggande grundvattenmodellering (och modellering i omättad zon), som de kommersiella programmen bygger på.

I det följande listas några exempel på program och programpaket som kan numeriskt modellera NS av klorerade alifater.

- **Visual Modflow** (Waterloo Hydrogeologic), (SSG, 2008). www.flowpath.com
Pris ca €2500; kan kopplas till RT3Dv2.5 (ingår i paketet). Enbart **Modflow** eller ”Modflow-familjen” (t.ex. senaste version Modflow-2005) tillsammans med **RT3D** (beskrivs separat nedan) (US Geological Survey, US EPA) (SSG, 2008) kan gratis laddas ned här: <http://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/modflow.html>
http://water.usgs.gov/software/lists/ground_water
<http://www.modflow.com/>
- **Processing Modflow for Windows v5.3** alt. **PMWIN 5.3** (Wen-Hsing Chiang).
Programmet erhålls vid köp av bok (ca €200) men själva programmet samt hjälpfiler kan laddas ned gratis:
<http://www.pmwin.net/pmwin5.htm>
RT3D kan koppas, (<http://bioprocess.pnl.gov/rt3d.htm#whatis>),
eller eventuellt kommer att kunna koppas till programmet (enl.
<http://www.pmwin.net/programs/pmwin5/pmwin51.pdf>
finns inom kort tillgänglig som ”Add-On” fil till programmet).
- **Groundwater Vistas v5** (Environmental Simulations International).
Pris >€1200; Kan kopplas till RT3D, ingår i spec. paket).
<http://www.groundwater-vistas.com>
- **GMS v6.5** (US Army DOD & Brigham Young University) (Clement och Jones, 1998; SSG, 2008).
Pris >€1300; RT3D ingår i paketet.
http://www.ems-i.com/GMS/GMS_Overview/gms_overview.html.
- **Bioplume III/IV** (beskrivs separat nedan) (US EPA, USAF). Gratis tillgängligt:
<http://epa.gov/ada/csmos/models/bioplume3.html>

5.2.1 RT3D v2.5

Genomgående för de ovan nämnda numeriskt baserade modelleringsprogrammen, undantaget Bioplume, är att de inkluderar, eller kan kopplas till, RT3D-modul.

RT3D är en Fortran-90 baserad transportmodell som simulerar tre-dimensionell, fler-ämnes, reaktiva transport i grundvatten (Clement, 1997). Den senaste versionen kallas v2.5 och kan laddas ned från Internet (RT3D, 2008). Den innehåller bl.a. en sidomodul som kan utföra känslighetsanalys i utdata m.a.p. variation och osäkerheter i indata.

Vanligtvis krävs en parallell modellering med något kommersiellt program för 3-D/grafisk/visuell beskrivning/prognostisering av grundvattenflöde i upp till tre dimensioner samt för att bl.a. erhålla cell-till-cell information avseende grundvattnets transport. RT3D kopplas till detta för att modellera nedbrytning/omvandling av klorerade alifater via t.ex. sekventiell biokemisk reaktionsmodell i RT3D.

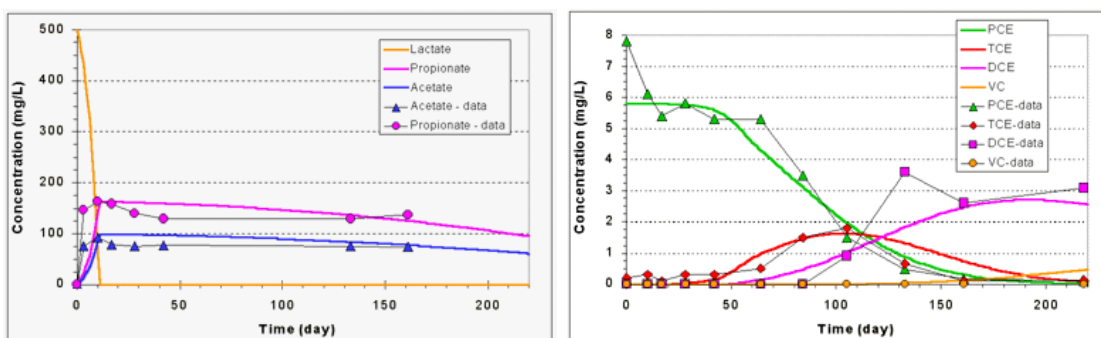
I RT3D:s grunddel finns bl.a.:

- Anaerob och aerob bionedbrytning av PCE/TCE/DCE/VC
- Sekventiella nedbrytningsreaktioner, t.ex. för reduktiv deklorering
- Dubbel-Monod kinetik
- Icke-jämvikts sorption/desorption
- Kemisk nedbrytning av t.ex. klorerade alifater

Därtill finns flertal applikationer för kolväten, främst BTEX, t.ex.:

- Direkt ("Instantaneous") nedbrytning av BTEX med multinyttjande av elektron-acceptorer
- Kinetik-begränsad nedbrytning av BTEX med multinyttjande av elektron-acceptorer

Exempel på modellering med enbart RT3D, jämfört med laborietest, ges i figur 27.



Figur 27. Jämförelse mellan laborierdata (punkter) och RT3D simulering (färgade linjer) där sediment, grundvatten, laktat (500 mg/l) och PCE kombinerades i en försluten mikrocösm studie. Vänster bild indikerar fullständigt nyttjande av laktat efter 12 dagars inkubation. Propionat (rosa punkter och linje) och acetat (blå dito) produceras mikrobiellt initialt varefter de långsamt konsumerades. Höger: Visar PCE deklorering med produktion av intermediärerna TCE och DCE. Figurerna visar att RT3D kan simulera deklorering och kopplad fermentering av laktat och propionat (RT3D, 2008).

I figur 1 (kapitel 1 av denna bilaga) ges exempel på olika reaktionsmoduler i RT3D som är kopplade till KNS och FNS av kloralifater samt vad dessa moduler baseras på. De blåmarkerade rutorna i nämnda figur anger olika reaktionsmoduler som finns i RT3D (US DOE, 2006e).

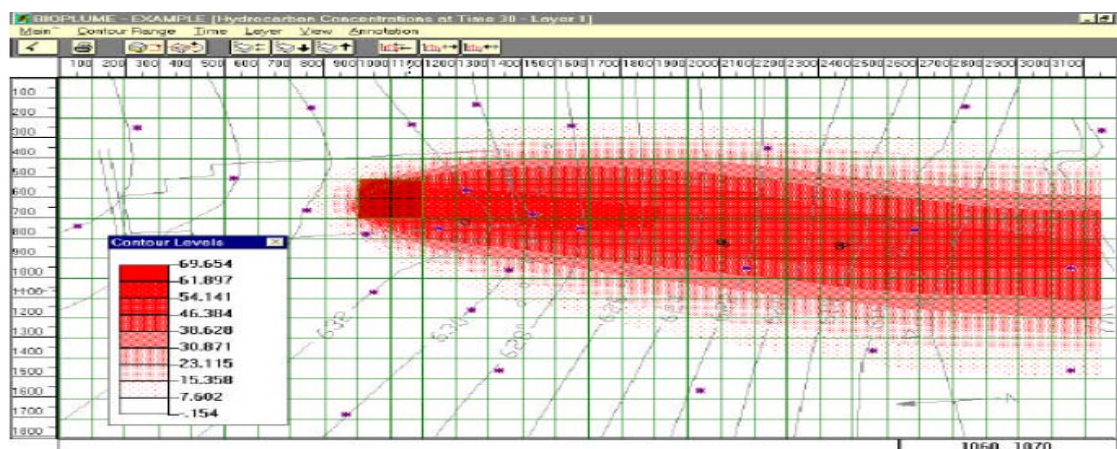
Som angetts inledningsvis ingår RT3D i flertal kommersiella grundpaket. Flera av dessa grundpaket modellerar, förutom bl.a. grundvattenflöde, även t.ex. scenario och tekniska simuleringar för olika aktiva saneringsstrategier för klorerade alifater (förstärkt naturlig självrening/FNS, air-sparging, bio-sparging, reaktiva barriärer etc.).

För den intresserade beskriver WSRC (2006e) framtagning av modelleringsverktyg, baserat på RT3D, specifikt för klorerade alifater. US DOE (2006f) och US DOE (2006e) ger en grundlig genomgång av hur man kan nyttja RT3D för att modellera både naturlig självrening (NS/KNS) och förstärkt naturlig självrening (FNS) av klorerade alifater. Enligt indikationer i dessa referenser, samt i RT3D (2008), ska det komma (eller har redan kommit) en betaversion av R3TD som är speciellt fokuserad på NS och KNS (programmet ska enligt referensen kallas RT3D-MNA).

5.2.2 Bioplume III/IV

Bioplume III är en 2-dimensionell finite differens modell för simulering av naturlig självrening av främst petroleumföreningar i grundvattnet. Exempel på utfall ges i figur 28. Det kan gratis laddas ned från Amerikanska naturvårdsverkets hemsida (US EPA, 2000). Programmet presenterades 1997. Modellering av nedbrytning av klorerade alifater är begränsad och fungerar tillfredställande för aerob och anaerob nedbrytning där det klorerade kolvätet agerar som elektronondonator.

Man har relativt nyligen börjat arbeta med att försöka utöka Bioplume konceptet till att det fullt ut ska kunna modellera klorerade alifater. Det nya programmet kommer att kallas Bioplume IV (US EPA, 2008). Enligt ESTCP (2007) finns en beta-version som håller på att testas. När detta kommer att färdigställas för allmänheten är oklart.



Figur 28. Exempel på 2-dimensionell presentation av resultat från modellering med Bioplume III.

6 BESLUTSVERKTYG

Som stöd i beslutsprocessen att välja efterbehandlingsåtgärd har Naturvårdsverket (NV, 2007) tagit fram ett förslag till vägledning från övergripande till mätbara åtgärds mål. Rapporten är (2008) på remiss. Slutlig version beräknas vara färdigställd 2009.

Vid Institutionen för Geologi och geoteknik vid CTH, under ledning av Professor Lars Rosén, arbetar man, via bl.a. kompetenscentrat FRIST och forskningsprogrammet DRICKS, med att utveckla beslutsystem och verktyg för sårbarhets-, risk- och kostnadsnytto analyser för vattenskydd och efterbehandling av förorenade områden (Rosén, 2008). I nämnda referens finns ett flertal länkar till nedladdningsbara publikationer i ämnet (t.ex. Rapport 5836 inom Naturvårdsverkets Hållbar sanering; ”Kostnadsnyttoanalys som verktyg för prioritering av efterbehandlingsinsatser”).

Geomatrix (2006) har tagit fram ett enkelt excel-baserat program som kan ge insikt och stöd i en beslutprocess avseende val av åtgärder (bl.a. KNS och FNS) för klorerade alifat förorenade områden. Programmet tar hänsyn till bl.a. markägares nuvarande, och framtida avsedda, nyttjande av det förorenade området. Programmet baseras bl.a. på ”Multi-Attribute Utility Analysis” (MAU) som är en typ av beslutanalys för problem där beslutsfattare måste göra avvägningar mellan flera motstridiga målsättningar (målkonflikter). Programmet är anpassat för amerikanska förhållanden (fokus på förorenade områden kopplade till Department of Energy, USA) men bör kunna vara till viss hjälp även i Sverige. Utöver information i den tillhörande manualen ges grundläggande information om programmet i form av OH-presentation i slutet av Looney m.fl. (2008).

Bilaga:
**Känslighetsanalys /
statistisk säkerhet**

Innehållsförteckning

1	KÄNSLIGHETSANALYS	3
2	TRENDANALYS OCH STATISTISK SÄKERHET	4
2.1	REGRESSIONSANALYS	4
2.2	MANN-KENDALL TEST	5
2.3	SEASONAL KENDALL	7
2.4	SENS METOD	7
2.5	BERÄKNINGSEXEMPEL	7
2.5.1	Regression	7
2.5.2	Mann-Kendall (M-K) analys.....	9
2.5.3	"Seasonal Kendall (S-K) analys", säsongsb beroende data	10
2.5.4	Mann-Kendall analys efter korrigering för årstidseffekter.....	10
2.6	HJÄLPMEDEL: LITTERATUR OCH DATORPROGRAM	11

BILAGA: Känslighetsanalys och statistisk säkerhet**Bilaga till vägledning: Naturlig självrening av klorerade alifater**

Referenser i denna bilaga ges listade i den separata bilagan ”Referenser”.

1 KÄNSLIGHETSANALYS

I manualen till programmet BIOCHLOR (se bilaga ”Verktyg...”) ges exempel på hur känslighetsanalys kan utföras för att bedöma parametrars påverkan på framtida föroreningsituation i en akvifär. Hausman och Rifai (2005) beskriver utfallet av sådan känslighetsanalys, exemplifierat för PCE i grundvatten. De utgår ifrån ett standardscenario och visar, via modellering i nämnda program, hur olika värden på viktiga parametrar påverkar slutresultatet. Utfallet ges i tabell 1.

Tabell 1. Känslighetsanalys för PCE som i tänkt scenario spillts i marken ned i akvifären (resulterande i 100 mg/l i hotspot) vid en kemtvättanläggning (baserat på text och diagram i Hausman och Rifai, 2005). Förutsättningar, faktorer och effekter gäller i akvifären, d.v.s. under grundvattenytan.

Faktor	Effekt
Grundvattenhastighet (Seepage velocity)	Ökad hastighet ökar plymens utbredning i nedströms riktning
Adsorption	Ökning av retardationskoefficienten (>1) ger liten/ringa minskning nära källan men >150 m från källan ger ökad adsorption en signifikant minskad utbredning av (och därmed minskning av halter i) plymen nedströms (p.g.a. minskad föroreningshastighet)
Longitudinell dispersivitet	Ökning av denna faktor minskar halten nedströms
Transvers dispersivitet	Minskning av denna faktor ökar halten nedströms
Vertikal dispersivitet	Ökning av denna faktor minskar halten nedströms
Källans/hotspots bredd	Minskning av källans bredd minskar plymens utbredning i längsled. Men för källa med bredd < ca 5 m så gör en minskning av bredden att halten minskar mer ned till ca 100 m i strömriktningen än om bredden av källan är > ca 5 m)
Källans/hotspots utbredning i djupled	Ju mindre utbredning i djupled desto mindre utbredning av plym nedströms och därmed desto lägre halter nedströms. Ökad halt i djupled ökar plymens utbredning i längsled (plymen utbreder sig längre nedströms)
Halt i hotspot/källområde	Generellt, ju mindre halt i gv i hotspot desto kortare plym
Biologisk halveringstid i plym	Förutsatt samma halt i hotspot: Plymens längd och halter (i given plympunkt nedanför hotspot) ökar med ökad halveringstid. Tjugo ggr längre halveringstid kan ge ca fem ggr längre plym
Total halveringstid av källan	Ändring av total reduktionshastighet av förorening i källområdet (d.v.s. ändring av hastigheten med vilken mängd förorening i hotspot minskar) ändrar inte markant plymens maximala utbredning, förutsatt att biologisk halveringstid (del i total reduktionskonstant) ej ändras. Detta indikerar att relevant modellering bör ta hänsyn till reduktionskonstant dels för källan, dels för plymen

Som indikeras i slutet av tabell 1 har Hausman och Rifai (2005) med hjälp av känslighetsanalys visat att man kan behöva reduktionskonstant för både källtermen/hotspot (består vanligtvis av enbart en klorerad alifat, t.ex. PCE eller TCE) och plymen nedströms hotspot (både för ursprungsförening och intermediärer). Kombinationen kan behövas för att modellera relevant tidsberoende förändring av föroreningsituationen i hela akvifären. Programmet SourceDK (se Bilaga ”Verktyg...”) kan härvid vara till hjälp för att få fram total reduktionskonstant för källan. Denna kan sättas i relation till total reduktion i plymen som manuellt kan ”ittereras” fram med programmet BIOCHLOR. Ett alternativ, som kan vara bättre, är programmet REMChlor (se nämnda bilaga) som i sin modellering tar hänsyn till reduktionshastigheter i både källa och plym.

2 TRENDANALYS OCH STATISTISK SÄKERHET

En viktig del i undersökning av naturlig självrening av klorerade alifater är att utföra prognos av föroreningsplymens framtida öde. Prognosen baseras på inhämtade data, bl.a. grundvattenhalter i olika punkter vid ett tillfälle eller bättre, över tid. Ett mått på säkerheten i prognosen kan fås genom trendanalys.

För att utvärdera om det finns en trend i en dataserie och även kunna beräkna storleken hos trenden (kan även ses som ett mått på säkerheten i trenden) finns ett antal olika metoder, varav några vanliga redovisas nedan. Dessa kan användas för att bedöma säkerheten i den trend som datavärdena ger.

2.1 Regressionsanalys

En trendanalys kan utföras genom en klassisk regressionsanalys och beräkning av den deterministiska konstanten R^2 , baserat på log-lin diagram. Denna konstant är kvadraten på korrelationskoefficienten R . I bilagan ”Verktyg för potential och prognos” gavs flera enkla exempel på hur reduktionskonstanter eller nedbrytningskonstanter (och halveringstider) kan räknas ut i Excel utifrån en dataserie (t.ex. figur 6 i nämnda bilaga). Värdet på R^2 , som alltid är positivt, kan ge information om hur väl trendlinjen och dess ekvation passar till angivna mätpunkter. Därmed fås också ett mått på säkerheten i därur beräknad nedbrytningskonstant (eller total reduktionskonstant) och halveringstid.

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) (WDNR, 2003b; DNR, 2007). Observera dock att detta förutsätter tillräckligt antal datapunkter.

I vissa fall, framför allt då man vill uppskatta ett grovt värde på total reduktionstid utifrån parallella mättester med fler än tre datapunkter, kan $R^2 > 0,36$, enligt WDNR, (2003b; DNR, (2007), 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 provtillfällen under minst 3 år för att få tillräckligt statistiskt signifikant värde på reduktionskonstanten (US EPA, 2002).

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 (se även avsnitt 2.2.1 nedan). 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 (Students 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, d.v.s. fem x- och y-värden) krävs att $R^2 > 0,92$ 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 $R^2 > 0,58$ 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. Lämpligt t-testvärde kan t.ex. fås i CSBSJU, 2008; Graphpad (2008); West (2008) eller i allmänna tabellverk.

Då tidsberoende reduktion av en förorening ska bestämmas med minsta kvadratmetoden är den statistiska konfidensen 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 beräkning av statistisk säkerhet i en prognos kan t.ex. programvara/mjukvara (baserad på Excel[®] eller MINTAB[®]), medföljande Levine m.fl., (2001), användas.

Angående ovan om regressionsanalys och t-test så kan det ännu en gång påpekas att loglin baserad regressionsanalys ska kopplas till konfidensintervall. Det är vanligtvis inte tillräckligt att presentera reduktions- och nedbrytningskonstanter och halveringstider baserade på regressionsanalys utan att samtidigt presentera statistisk utvärdering av det underliggande datasetet. Regressionsanalys enbart baserad på R^2 -värde ger alltså inte den statistiska signifikansen i dataunderlaget vilket behövs för bedömning av säkerheten i konstantvärdet (och därmed eventuell prognos). Då kan t.ex. Mann-Kendall test eller Seasonal Kendal (se separata avsnitt nedan) vara till hjälp. De kan användas för att bedöma om värdet på konstanten (princip lutningen på regressionslinjen) är statistiskt signifikant skilt från 0 vid förbestämd konfidensnivå. Denna nivå bör vara högre än 85 % (vanligtvis minst 90 %) för att konstanten ska vara tillräcklig säker (WSDE, 2005).

2.2 Mann-Kendall test

Det ska redan inledningsvis noteras att Mann-Kendall testet är ett s.k. icke-parametrisk test. Sådana test kan hjälpa till att kvalitativt, men inte kvantitativt, bedöma huruvida föroreningshalter i ett givet grundvattenrör över tid minskar, ökar eller är konstanta. Icke-parametriska test kan inte användas för att uppskatta / prognostisera tid tills vissa förbestämda halter kommer att nås eller att bestämma reduktions- och nedbrytningskonstanter eller halveringstider (förhållande mellan reduktions-/nedbrytningskonstanter och halveringstider avseende 1:a ordningens förlopp ges i bilaga ”Verktyg ...”).

Icke-parametriska tester kan vara användbara för att bedöma den statistiska säkerheten i trender i t.ex. halter över tid. Om man har ett dataset från ett grundvattenrör och dessa data visar med t.ex. Mann-Kendall test att man inte kan fastställa att det föreligger en trendminskning i halterna över tid så är det sannolikt så att dessa data inte heller kan användas för att beräkna halveringstider. Om det däremot indikeras en trendminskning så föreligger potential för regressionsanalys, se föregående avsnitt.

Slutsatser av resultat från Mann-Kendall test kan heller inte användas som något bevis på att naturlig självrening pågår i tillräcklig omfattning vid klorerade alifat förorenade akvifärer. Det är därtill viktigt att man vid bedömning av dataset från grundvattenrör tar hänsyn till säsongvariationer. Sådana kan göra att utfallet från t.ex. Mann-Kendall test bedöms felaktigt. Det är då bättre att använda s.k. ”Seasonal Kendall (S-K) analys”, beskrivs i separat avsnitt nedan, men det kräver att man vet hur prametervärdena är påverkade, d.v.s. att man från början kan dela in mätvärdena i grupper där varje grupps värden är påverkade av samma faktor, t.ex. väderrelaterat. Risk finns att indelningen inte blir objektiv vilket i så fall kan ha negativ effekt på utfallet (WDNR, 2003).

Det finns alltså flera olika statistiska metoder för att bedöma om föroreningshalten i ett grundvattenrör har en ökande, minskande eller stabil trend. En vanligt använd metod som är robust och enkelt är alltså Mann-Kendall testet (se t.ex. Gilbert 1987). Då testet är icke-parametriskt kan förhållandevis få mättillfällen utvärderas. Minst 4 mättillfällen krävs för att kunna genomföra testet, men i praktiken behövs ofta minst 6-7 tillfällen för att kunna få en förhållandevis säker trendanalys.

Mann-Kendall test tar hänsyn till en förändring (i vårt fall av en förändring av föroreningskoncentration) som en funktion av mätordningen (i vårt fall provtagningsdatum). Som indikeras ovan, andra parametrar som kan påverka uppmätt föroreningskoncentration i ett grundvattenrör är säsongberoende grundvattennivåer, skillnader i provtagningsmetoder, olika typer av analyser o.s.v., och dessa parametrar kan inte utvärderas med testet.

Om de analysdata som finns tillhanda bedöms vara påverkade av andra parametrar än nedbrytningen riskerar Mann-Kendall (M-K) att ge falska resultat. I NS-undersökningar bör därför analyserade data först granskas kvalitativt. I de fall det är rimligt att anta en haltförändring beror på nedbrytning som en funktion av tiden kan Mann-Kendall-testet användas. Storleken hos förändringen utvärderas inte med Mann-Kendall-testet, utan testet tar bara hänsyn till om resultaten från en mätning är större eller mindre än föregående mätningar. Utvärderingen går till på följande sätt (se t.ex. Gilbert, 1987).

1. Data (mätningar) listas ut efter tidsskalan: x_1, x_2, \dots, x_i , där i står för tidpunkten för mätningen.
2. Alla möjliga skillnader mellan observationer bestäms: $x_i - x_k$, där $j > k$
3. M-K statistik S beräknas. M-K statistik är summan av tecken av alla skillnader dvs. antalet positiva minus antalet negativa haltskillnader S .
4. Om S är ett stort positivt tal, finns indikationer på att halter ökar med tiden medan ett stort negativt S indikerar negativ trend.

S kan sedan jämföras med en Kendall-tabell (se t ex Gilbert, 1987, tabell A18) där sannolikheten (p -värdet) för testet kan avläsas. Om vi vill vara 90 % säkra på att nollhypotesen kan förkastas och att alternativhypotesen skall kunna antas (d.v.s. att det finns en

minskande eller ökande trend), måste p -värdet i tabell för givet antal mätningar n och beräknat S vara 0,1 eller lägre. Om vi vill vara 95 % säkra måste p -värdet vara 0,05 eller lägre o.s.v.

I det fall det finns ett större antal mättillfällen, fler än 10, kan ytterligare statistiska parametrar beräknas genom att införa normalfördelningsstatistik. Man antar då att data är approximativt normalfördelade och kan då, utöver S , även beräkna variansen för S och dessutom parametern Z . Z jämförs sedan med en kumulativ standard normalfördelningsfördelningstabell för att bedöma om nollhypotesen kan förkastas eller ej vid önskad signifikansgrad (Gilbert, 1987).

2.3 Seasonal Kendall

Om man misstänker att haltförändringar i mätdata är påverkade av årstidsbundna variationer bör en *Seasonal Kendall*-procedur användas vilken är en variant på M-K test.

I Seasonal Kendall-analys, räknar man fram S och samtidigt dess varians $VAR(S)$ separat för alla årstider (eller månader om månadsvis uppmätta data finns att tillgå) för mätningar gjorda under ett antal år. Därefter beräknas Z -statistik, där $Z=(S'-1)/[VAR(S')]^{0.5}$ och S' är summan av alla S . Z -statistik är en normaliserad normalfördelning - om det finns långa mätserier, kan signifikansen i testet räknas fram direkt från tabeller för standardiserad normalfördelning (se t.ex. Gilbert, 1987).

2.4 Sens metod

Mann-Kendall-testet ger inga värden på hur kraftig en ökande eller minskande trend är och därför inte användas för att prognostisera t ex när en viss halt uppnås i grundvattnet. Genom *Sens metod* (Gilbert, 1987) kan storleken på trenden och därmed hastigheten på haltförändringen utvärderas. Eventuellt härvid främräknat kvantitativt värde på själva hastigheten ska dock inte användas för prognos.

Sens metod är icke-parametrisk och använder en linjär modell för att beräkna storleken på trenden. En begränsning är att testet förutsätter att förändringen är linjär under den undersökta tidperioden. Även Sens metod kan användas vid olika konfidensgrader, t ex ett 95 % konfidensintervall.

2.5 Beräkningsexempel

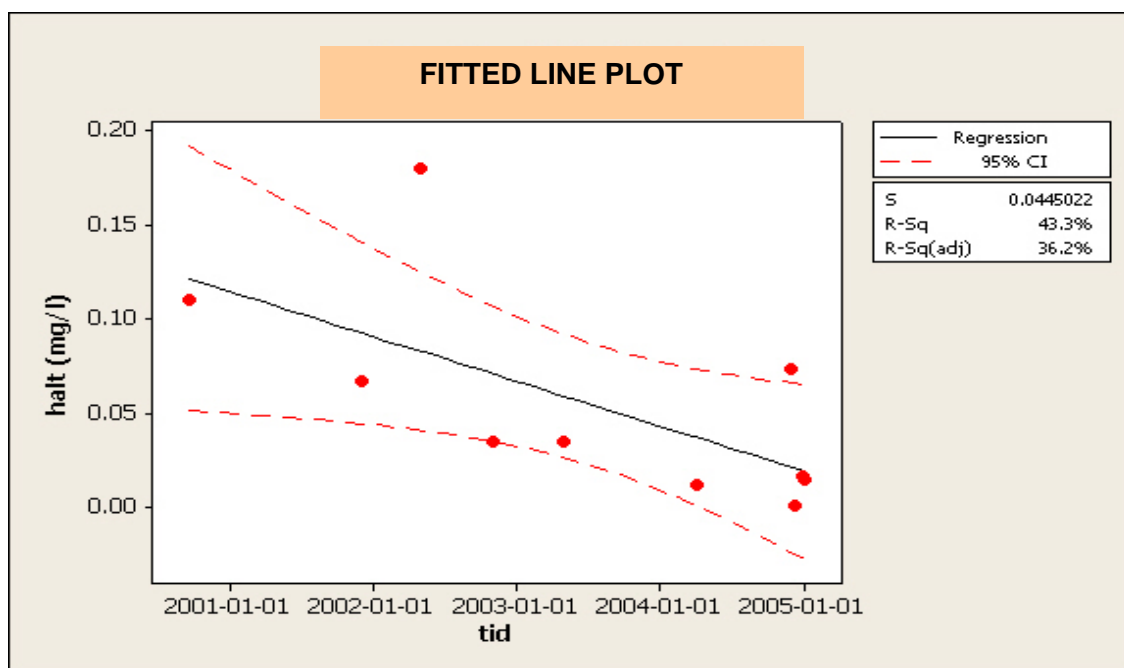
2.5.1 Regression

Peter Starzec genomförde ett demonstrationsexempel i en intern SGI-rapport (ej publicerad) som överskådligt visar hur en utvärdering av trend kan genomföras. Data, 10 mättillfällen, tabell 2, kommer från en sanering in-situ av ett förorenat grundvatten. De tabeller som redovisas i detta och efterföljande avsnitt är baserade på Starzecs arbete.

Tabell 2. Analyserade mätdata. Värden under detektionsnivå ($DN = 0,001 \text{ mg/l}$) tilldelades $DN/2 = 0,0005 \text{ mg/l}$.

Datum	Halt (mg/l)
00-09-19	0,11
01-12-01	0,0665
02-05-01	0,18
02-11-01	0,035
03-05-01	0,035
04-04-01	0,012
04-11-26	0,073
04-12-07	0,0005
04-12-29	0,016
05-01-03	0,014

Den mest vanliga trendanalysen är regressionsbaserad, exemplifierad i figur 1, utifrån data från tabell 2. Man utgår ifrån R^2 koefficient (*coefficient of determination*) som är en kvadrerad korrelationskoefficient.



Figur 1. Regressionsanalys för mätserien från tabell 1. Konfidensintervallet 95 % har beräknats.

En gängse accepterad regel är att om $R^2 > 0,5$ så är detta ett tecken på att det finns en trend i uppmätta data. Ytterst sällan görs en komplett regressionsanalys med framtagande av ett p -värde. p -värde är ett mått på hur bra data överensstämmer med den regressionsmodell som man valt för observationerna. p -värde kan räknas fram med t.ex. Mann-Kendall analys (beskrivs nedan). R^2 är oftast det enda redovisade måttet på regressions sambandets kvalitet men det anger endast hur stor del av den observerade variationen i uppmätta halter som kan tillskrivas den observerade variation på tidsskalan.

I vissa fall, även om R^2 är lägre än 0,5, kan ett signifikant regressions samband påvisas eftersom signifikansen i t.ex. ett ANOVA-test kan visa sig tillräckligt hög för att acceptera modellen. De mest vanliga felen som görs när regressionsanalys tillämpas för att studera trender är att man väljer en regressionsmodell (linjär i flesta fall) utan att undersöka om andra modeller bättre återskapar både observationer och de fysikokemiska processer som ett ämne genomgår i kontakt med grundvatten. Regressionsanalys förutsätter även att uppmätta data följer en normalfördelning vilket man sällan tar hänsyn till, inte heller görs en ordentlig analys av residualer för att verifiera lämpligheten av vald regressionsmodell (se t.ex. Levine m.fl., 2001)

2.5.2 Mann-Kendall (M-K) analys

Några av fördelarna med Mann-Kendall (M-K) analys är att data inte behöver följa en normalfördelning samt att analysen enkelt kan utföras i t.ex. Excel. I det följande ges exempel på hur beräkningarna kan utföras.

Utifrån de data som gavs i tabell 2 presenteras i tabell 3 en analysmatris och resultat. I varje kolumn, redovisas skillnaden mellan den aktuella observationen och föregående mätningar. Exempelvis i kolumn ”10”, första raden, hittar man tiden för mättillfälle, i andra raden redovisas uppmätt halt och i återstående nio rader alla skillnader mellan den aktuella observationen och observationer tagna vid de nio tidigare mättillfällen. I kolumn ”No of +” summeras antalet positiva haltskillnader och i nästa kolumn redovisas negativa skillnader. S står för summan av positiva och negativa skillnader. I detta exempel är $S = -24$ vilket initialt indikerar en tendens till negativ trend, d.v.s. minskande halt.

Tabell 3. M-K analys för exempeldata från tabell 1.

Mann-Kendall												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	No of +	No of -
Time	00-09-19	01-12-01	02-05-01	02-11-01	03-05-01	04-04-01	04-11-26	04-12-07	04-12-29	05-01-03		
Data	0.11	0.0665	0.18	0.035	0.035	0.012	0.073	0.0005	0.016	0.014		
		-0.0435	0.1135	-0.145	0	-0.023	0.061	-0.0725	0.0155	-0.002	3	5
			0.07	-0.0315	-0.145	-0.023	0.038	-0.0115	-0.057	0.0135	3	5
				-0.075	-0.0315	-0.168	0.038	-0.0345	0.004	-0.059	2	5
					-0.075	-0.0545	-0.107	-0.0345	-0.019	0.002	1	5
						-0.098	0.0065	-0.1795	-0.019	-0.021	1	4
							-0.037	-0.066	-0.164	-0.021	0	4
								-0.1095	-0.0505	-0.166	0	3
									-0.094	-0.0525	0	2
										-0.096	0	1
											0	0
									sum		10	34
									$S =$		-24	
									$p =$		0.02	

För att avgöra om $S = -24$ är tillräckligt för att dra en slutsats om en negativ trend måste signifikansnivån (p -värdet) räknas fram (erhålls ur tabellverk, se t.ex. Gilbert 1987, tabell A18). I detta fall ($n=10$ och $S=-24$) är $p=0,02$. Det innebär i praktiken att en nollhypotes, d.v.s. ”ingen trend”, kan förkastas med 2 % risk att den i verkligheten är sann, medan alternativ hypotes är att en trend existerar. Med andra ord, man kan konstatera att om 2 % risk att förkasta en sann hypotes är tillfredställande utifrån givna förutsättningar och eventuella konsekvenser m.a.p. plymökning, t.ex. spridning av förorening till en recipient, så skall statistiskt signifikant trend kunna påvisas.

Vanliga signifikansnivåer för att påvisa en trend är 95 %, 90 % eller 80 %, vilket innebär att p -värdet för nollhypotesen skall vara lägre än 0,05, 0,1 eller 0,2. En negativ trend verkar föreligga i ovanstående data, men $p=0,02$ innebär att det finns 2 % risk att vi felaktigt förkastar hypotesen om att ingen trend finns.

2.5.3 "Seasonal Kendall (S-K) analys", säsongsberoende data

I S-K analys delar man in mättillfällena i grupper med samma/liknande klimat, väderrelaterade, förhållanden som tros kan ha påverkat mätresultat. Det finns alltid risk att i situationer när få mätningar finns tillgängliga så kan indelningen bli något subjektiv och kan ha en effekt på analysresultatet.

I ovan givna data, tabell 2, kan man gruppera observationer i max tre grupper: vår, höst och vinter. Det finns inga mätningar utförda under sommarmånader. Detta glapp i årstidsrelaterade mätningar samt att det endast under 2004 finns en "täckning" över som mest tre årstider, orsakar att man inte kan göra en autokorrelationsanalys för att undersöka om det finns någon indikation på årstidsrelaterade effekter. Det fanns inte heller andra typer av klimatdata (nederbörd, grunvattenstånd, m.m.) som kunde användas för att stärka argument för att det kan finnas årstidseffekter. Härav gjordes S-K analysen **uteslutande under ett konceptuellt antagande** att årstidseffekt existerar och kan påverka trenddetektion. För varje årstid, "Season" i tabell 4, räknas antalet positiva och negativa skillnader mellan mätningar som sedan summeras i fält "Sum S". Inom varje grupp (season) räknas variansen fram (se Gilbert, 1987, för beräkningsformler) och summeras i fält "Tot VAR(S)".

Tabell 4. S-K-analys för exempeldata från tabell 1.

Seasonal Kendall Slope Estimator																
	Season 1				Sum +	Sum -	Season 3				Sum +	Sum -	Season 4		Sum +	Sum -
Year	2	3	4	5			0	2	4			1	4			
Data	0.18	0.035	0.012	0.014			0.11	0.035	0.073			0.0665	0.00825			
		-0.145	-0.023	0.002	1	2		-0.0375	0.019	1	1		-0.01942	0	1	
			-0.084	-0.0105	0	2			-0.00925	0	1					
			-0.05533		0	1										
S					-4							-1			-1	
n=	4						3					2				
VAR(S)	8.6666667						3.6666667					1				
Tot VAR(S)	13.3333333															
Sum S	-6															
Z=(S-1)/[VAR(S)] ^{1/2}																
p=0.08																

I nästa steg, räknar man fram Z-statistik och testets signifikans (p -värde). För våra data (tabell 1) är $p = 0,08$. Detta kan tolkas att nollhypotes gäller om ingen trend kan förkastas och med en 8 %-ig sannolikhet (risk) att man förkastar en sann hypotes, d.v.s. trenden är inte lika tydlig om man tar hänsyn till årstidsförändringen.

2.5.4 Mann-Kendall analys efter korrigering för årstidseffekter

Ett alternativt sätt att ta hänsyn till årstidseffekter i trendanalys är att först korrigera data (ta bort årstidsrelaterade bidraget) och sedan genomföra Mann-Kendall analys. Slutresultatet brukar skilja sig något från resultat av Seasonal Kendall analys. Att korrigera

först och sedan använda M-K rekommenderas bl a i US EPA (1989b) medan US EPA (1989a) föreslår S-K som en mer sofistikerad metod.

I tabell 5 redovisas observationer före ("uncorrected") och efter korrigeringen ("corrected") samt efterföljande M-K analys på korrigerade data. Korrigeringen utförs enligt enkla principer och går ut på att från varje uppmät halt subtraherar man medelhalten för en årstid ("season average") och därefter adderar man medelhalten från alla observationer ("Grand mean"). På så sätt korrigerar man för årstidsbundna effekter. I efterföljande M-K analys har man funnits att $S = -17$ och $p = 0,053$.

Tabell 5. M-K-analys för årstidskorrigerade data från tabell 1.

Correction for seasons																
uncorrected								corrected								
season	year	0	1	2	3	4	5	season average	season	year	0	1	2	3	4	5
1				0.18	0.035	0.012	0.014	0.06025	1				0.179056	0.034056	0.011056	0.013056
2									2							
3		0.11		0.035		0.073		0.072667	3		0.096639		0.021639		0.059639	
4			0.0665			0.00825		0.037375	4			0.088431			0.030181	
Grand mean		0.0593056														
Mann-Kendall (corrected for seasons)																
Time	1	2	3	4	5	6	7	8	9	No of +	No of -					
00-09-19	01-12-01	02-05-01	02-11-01	03-05-01	04-04-01	04-11-26	04-12-22	05-01-03								
0.0966389	0.088431	0.179056	0.021639	0.034056	0.011056	0.059639	0.030181	0.013056								
	-0.00821	0.090625	-0.15742	0.012417	-0.023	0.048583	-0.02946	-0.01713	3	5						
		0.082417	-0.06679	-0.145	-0.01058	0.025583	0.019125	-0.04658	3	4						
			-0.075	-0.05438	-0.168	0.038	-0.00388	0.002	2	4						
				-0.06258	-0.07738	-0.11942	0.008542	-0.021	1	4						
					-0.06558	-0.02879	-0.14888	-0.00858	0	4						
						-0.037	-0.05825	-0.166	0	3						
							-0.06646	-0.07538	0	2						
								-0.06358								
									Sum	9	26					
										$S =$	-17					
										$p =$	0.053					

Att test-signifikansen för S-K och M-K efter korrigering är lägre än signifikansen för M-K på rådata (obs! lägre p -värde innebär högre signifikans, d.v.s. större säkerhet att en trend föreligger) kan förklaras att det kan finnas en årstidsbunden effekt men detta påstående är svårt att validera. Snarare är det så att beräkningsprocedurerna mellan de tre olika metoderna inverkar på resultatet mer än vad årstidseffekten gör.

2.6 Hjälpmedel: Litteratur och datorprogram

Det finns ett stort utbud av litteratur inom detta område. Exempel på bra litteratur är Gilbert (1987), Gibbons (1994) och Draper och Smith (1998). Enklare översiktlig beskrivning ges i Wiedemeier m.fl. (2006) som ger exempel på Mann-Kendall beräkning, specifikt för TCE-förorenad plym.

Det finns ett antal olika enklare programvaror, ofta excelbaserade, som kan laddas ner gratis och användas för olika typer av trendutvärderingar. Ett exempel på gratisprogram som kan användas både till Mann-Kendall och Sens metod för årliga data är excel-programmet Makesens 1.0 (Mann-Kendall test for trend and Sen's slope estimates) från finska Meteorologiska institutet (EMEP, 2008). Minst 4 mättillfällen krävs för att genomföra en trendanalys enligt Mann-Kendall och minst 10 tillfällen för att kunna bedöma storleken hos trenden med Sens metod. Programet är ett excelblad som bygger på årliga

mätningar och kräver därför medelvärdesbildning över ett år. Kom även ihåg att detta program inte tar hänsyn till säsongsberoende data, man måste därför vara säker på att haltförändringarna är säsongsoberoende.

Noteras bör att i flera av de datorprogram som beskrivs i bilaga ”Verktyg för potential och prognos” ingår någon form av statistisk bearbetning av data, t.ex. i programmen MAROS och SourceDK.

På Wisconsin Department of Natural Resources, USA, hemsida (WDNR, 2001) kan beräkningsprogram för Mann-Kendall test samt instruktioner laddas ned gratis.

Exempel på beräkning med bl.a. Mann-Kendall test för naturlig självrening av klorerade alifater ges i WSRC (2004d).

Amerikanska Naturvårdsverket har nyligen gett ut två dokument som ger fullödig information om statistiska tester: US EPA (2006b) och US EPA (2006c).

Vidare, inom EU-projektet IMPACT har kostnadsfria statistiska beräkningsprogram tagits fram som kan laddas ned från SLU (2007).

Därtill finns studiematerial och beräkningsprogram från kurs i statistisk dataanalys framtaget av Rosén m.fl. (2008) inom Naturvårdsverkets Hållbar sanering (NV, 2009).

Lovanh m.fl. (2000) ger vägledning i hur inbyggda delar i Excel kan nyttjas för regressionsberäkning med önskat konfidensintervall och variansanalys ANOVA (analysis of variance) avseende bedömning av om förorenad grundvattenplym är i form av ”steady state” eller inte.

De flesta statistiska program som gratis finns att tillgå på Internet listas i Martindale (2007).

Utöver ovan angivna kostnadsfria program kan nämnas några kommersiella verktyg:

- ChemStat. Ett komplett paket för statistiska analyser med ANOVA test, M-K, Seasonal Kendall, CUSUM, Shewart mm.
- WQStat Plus. Ett paket med beskrivande statistikfunktioner, icke parametriska tester, trendanalys, CUSUM mm.
- Minitab. Ett mycket omfattande verktyg för olika statistiska procedurer, bl a tidsserieanalyser och control charts (t ex CUSUM).

I övrigt kan nämnas att enligt uppgift kommer Öberg (2008) under 2009 att utkomma med en svensk bok innehållande bl.a. sannolikhet och statistik samt metoder för att bl.a. beskriva osäkerheter (på hemsidan finns även länkar till dokument inom området som tagits fram inom Naturvårdsverkets Hållbar sanering).

Bilaga:
Referenser

BILAGA: REFERENSER**Bilaga till vägledning: Naturlig självrening av klorerade alifater**

REFERENSER

- ABC Miljö, 2006. Flödescell WMS 7030. <http://abc-miljo.dk/en-vasys.html>
<http://www.abc-miljo.dk/dkvasys.html>
- AFCEE, 1996. Overview of the technical protocol for natural attenuation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in ground water under development for the U.S. Air Force Centre for Environmental Excellence (AFCEE). OBS ! Dokumentet detsamma som: <http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/monitorednaturalattenuation/OverviewwMNA.pdf>
- AFCEE, 1997. Treatability study in support of remediation by natural attenuation (RNA) for CCFTA-2 (FT-17). Cape Canaveral Air Station. Draft 2000830 035. US Air Force Centre for Environmental Excellence. <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA381518&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf>
Dokumentet i referensbiblioteket kallat "Treatability.pdf".
- AFCEE, 1999. Natural attenuation of chlorinated solvents. Performance and cost results from multiple Air Force demonstration sites. Technology demonstration. Technology summary report. US Air Force Centre for Environmental Excellence. <http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/MonitoredNaturalAttenuation/chlorinate.pdf>
- AFCEE, 2000. Aqueous and mineral intrinsic bioremediation assessment (AMIBA) protocol. Prepared by Earth Science Services and Rowan University. <http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/monitorednaturalattenuation/amiba/mainmenu.pdf>
<http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/monitorednaturalattenuation/amiba/AMIBA%20Protocol.PDF>
- AFCEE, 2004. Principles and practices of enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents. Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE), Naval Facilities Engineering Service Center (NFESC), and the Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP). Prepared by the Parsons Corporation, Denver, Colorado. <http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/bioremediation/downloads/PrinciplesandPractices.pdf>
- AFCEE, 2005. Cost estimating tool for enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents. The Air Force Center for Engineering and the Environment, USA.
Alt.1: <http://www.afcee.af.mil/shared/media/document/AFD-071130-088.pdf>
<http://www.afcee.af.mil/shared/media/document/AFD-071130-090.xls>
<http://www.afcee.af.mil/shared/media/document/AFD-071130-091.pdf>
Alt. 2: <http://www.afcee.af.mil/resources/technologytransfer/programsandinitiatives/enhancedinsituanaerobicbioremediation/costestim/index.asp>

- AFCEE, 2007. Enhanced in situ anaerobic bioremediation: Technology Basics. The Air Force Center for Engineering and the Environment, USA.
www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/Bioremediation/BIOREMTechnology.asp
- AFCEE, 2007b. Protocol for in situ bioremediation of chlorinated solvents using edible oil. The Air Force Center for Engineering and the Environment, USA.
<http://www.clu-in.org/download/techdrct/Final-Edible-Oil-Protocol-October-2007.pdf>
- Alaska DEC, 2000. Guidance on the selection of natural attenuation as a cleanup alternative for restoration of soil and ground water at contaminated sites. Guidance No. SPAR 2000 -1. ALASKA Dept. of Environmental Conservation. Div. of Spill Prevention and response.
- ALcontrol, 2008. Ecoscope. <http://www.alcontrol.se/LinkedFiles/Ecoscope060127.pdf>
- ALS, 2006. Passiv provtagning – VOC. ALS Laboratory Group, ALS Scandinavia AB.
http://www.alsglobal.se/hem2005/sv/miljo/passiv_voc.asp
- Alsterhag E., 2005. Förslag till modell av kemikaliespridning i mark anpassad för användning vid räddningsinsats. Kemspill Mark 4.0. Examensarbete 20 p. Department of Earth Sciences, Uppsala Universitet, Sweden. ISSN 1401-5765.
http://www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn_nbn_se_uu_diva-8208-2_fulltext.pdf
- Amonette, J., Workman D., Kennedy D., Fruchter J., Gorby Y., 2000. Dechlorination of carbon tetrachloride by Fe(II) associated with goethite. Environ. Sci. Technol. Vol. 34, pp. 4606-4613.
- Anderson, M., Woessner W., 1992. Applied groundwater modeling - Simulation of flow and advective transport. Academic Press, New York.
- Aronson D., Howard P., 1997. Anaerobic biodegradation of organic chemicals in groundwater — A summary of field and laboratory studies: Final report prepared for the American petroleum Institute by Environmental Science Center, Syracuse Research Corporation, North Syracuse, N.Y. <http://syracuseresearch.net/pdfs/ratecon.pdf>
- 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.
- AVJ, 2001. Håndbog om undersøgelser af chlorerede stoffer i jord og grundvand. Teknik & Administration. Nr. 5, 2001. Amternes Videncenter for Jordforurening.
<http://www.avjinfo.dk/filer/udgivelser/rapporter/16/undersoegchlor.pdf>
- Aziz C., Newell C., Smith A., Gonzales J., Haas P., Sun Y., Clement T., 2000. BIOCHLOR. A screening level natural attenuation model and database for solvents.
http://hydrology.rice.edu/envi518/Handouts/Lisbon/06_Biochlor.ppt
- Barbaro J., Neupane P., 2006. Use of plume mapping data to estimate chlorinated solvent mass loss. Ground Water Monitoring & Remediation, Vol. 26, no 4, pp. 115-127.
- Barcelona M., Varljen M., Puls R., Kaminski D., 2005. Ground water purging and sampling methods: History vs. Hysteria. Ground Water Monitoring & Remediation 25. No. 1, pp. 52-62.
http://www.enviroequip.com/quipnotes/quipnotes/LowFlowSamplingSeminarPDF/012_Barcelona_et_al_2005_GWMR_Vol_25_No_1_Purging.pdf
- Bedient P., Rifai H., 1992. Groundwater contaminant modeling for bioremediation: A review. J. Hazard. Mat. Vol. 32, pp. 225-244.
- Bedient P., Rifai H., Newell C., 1999. Groundwater contamination - Transport and remediation. 2nd edition (September 8, 1999; 604 sidor). PTR Prentice Hall, New Jersey.

- BESST, 2006a. Barcad Multilevel Pump Systems.
http://www.besstinc.com/barcad_09302005.pdf
- Bekins B., Warren E., Godsy, E., 1998. A comparison of zero-order, first-order, and Monod biotransformation models. *Ground Water*, Vol. 36, No. 2, pp. 261-268.
- Betts K., 2007. Natural attenuation gets a boost. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, No. 1, p. 15.
<http://pubs.acs.org/subscribe/journals/esthag/41/i01/pdf/010107tech.pdf>
<http://pubs.acs.org/subscribe/journals/esthag/41/i01/html/010107tech.html>
- Blessing M., Schmidt T., Dinkel R., Haderlein S., 2009. Delineation of multiple chlorinated ethene sources in an industrialized area: A forensic field study using compound-specific isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 43, No 8, pp 2701–2707.
- Bockelmann A., Ptak T., Teutsch G., 2001. An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gasworks site. *J. Contam. Hydrol.* Vol. 53, pp. 429-453.
- Bockelmann A., Zamfirescu D., Ptak T., Grathwohl P., Teutsch G., 2003. Quantification of mass fluxes and natural attenuation rates at an industrial site with a limited monitoring network: a case study. *J. Contaminant Hydrol.*, Vol. 60, pp. 97-121.
- Bolton K., 2008. Reaktionskinetik. Undervisningsmateriel, Fysikalisk kemi, Chalmers T. H.
<http://fy.chalmers.se/~kim/FKkap1011.pdf>
<http://fy.chalmers.se/~kim/FK2ndorder.pdf>
<http://fy.chalmers.se/~kim/fyskem.htm>
- Borden R., Daniel R., LeBrun L., Davis C., 1997. Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer. *Water Resour. Res.*, Vol. 33, No 5, pp. 1105-1115.
- Borden R., Lieberman T., Lee M., Henry B., 2007. Protocol for in situ bioremediation of chlorinated solvents using edible oil. Headquarters US Air Force.
<http://www.afcee.af.mil/shared/media/document/AFD-070927-026.pdf>
- Bouchard D., 2007. Use of stable isotope analysis to assess biodegradation of volatile organic compounds in the unsaturated subsurface. PhD thesis, Faculty of Sciences of the University of Neuchâtel.
http://doc.rero.ch/lm.php?url=1000.40.4.20070228162911-CU/these_BouchardD.pdf
- Bradley P., 2003. History and ecology of chloroethene biodegradation - A review. *Bioremediation Journal*, Vol.7. No. 2, pp. 81-109.
- Bradley P., Chapelle F., 1996. Anaerobic mineralization of vinyl chloride in Fe(III)-reducing aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.*, Vol 30, pp. 2084-2086.
- Bradley P., Chapelle F., 1997. Kinetics of DCE and VC mineralization under methanogenic and Fe(III)-reducing conditions. *Environ. Sci. Technol.*, Vol.31, No 9, pp. 2692-2696.
- Bradley P., Chapelle F., 1998. Effect of contaminant concentration on aerobic microbial mineralization of DCE and VC in stream-bed sediments. *Environ. Sci. Technol.*, Vol, 32, No. 5, pp. 553-557.
- Bradley P., Chapelle F., 2000. Aerobic microbial mineralization of dichloroethene as sole carbon substrate. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, No 1, pp. 221-223.
- Bradley P., Chapelle F., 2000b. Acetogenic microbial degradation of vinyl chloride. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, pp. 2761-2763.
- Bradley P., Landmeyer J., Dinicola R., 1998. Anaerobic oxidation of [1,2-¹⁴C] dichloroethene under Mn (IV)-reducing conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 64, pp. 1560-1562.
<http://aem.asm.org/cgi/reprint/64/4/1560.pdf>
- Bradley P., Richmond S., Chapelle F., 2005. Chloroethene biodegradation in sediments at 4°C. *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 71, No. 10, pp. 6414–6417.
<http://aem.asm.org/cgi/reprint/71/10/6414>
- Brandon W., Nalipinski M., Ferrey M., Estuesta P., 1998. Measuring Mn⁺² in ground water natural attenuation studies. *Natural Attenuation: Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. G.B. Wickramanayake and R.E. Hinchee, eds. *Proceedings of The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Monterey, CA, May 18-21, 1998. Battelle Press, Columbus, OH. pp. 193-198.

- von Brömssen M., Gunnemyr L., Lindstrand O., Jonasson S., 2006. Modeller för transport och spridning av föroreningar – fas 1. Förstudie – Användning av numeriska beräkningsmodeller för beskrivning av transport och spridning av föroreningar i grundvatten. Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering. Rapport 5541. Naturvårdsverket.
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5541-0.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.
- Carey M., Finnamore J., Morrey M., Marsland P., 2000. Guidance on the assessment and monitoring of natural attenuation of contaminants in groundwater. R&D Publ. 95. Environment Agency R & D Dissemination Centre, Swindon, UK. Environment Agency of England and Wales, Bristol, England.
<http://publications.environment-agency.gov.uk/pdf/SR-DPUB95-e-e.pdf?lang=e>
- Carey G., VanGeel P., Wiedemeier T., McBean E., 2003. A modified radial diagram approach for evaluating natural attenuation trends for chlorinated solvents and inorganic redox Indicators. *Groundwater Monitoring and Remediation*, Vol. 23, No. 4, pp. 75-84.
- Chang H., Alvarez-Cohen L., 1996. Biodegradation of individual and multiple chlorinated aliphatic hydrocarbons by methane-oxidizing cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 62, pp. 3371-3377.
- Chapelle, F., Vroblesky, D., Woodward, J., Lovely, D., 1997. Practical considerations for measuring hydrogen concentrations in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 2873-2877.
- Chapelle F., Bradley P., 1999. Selecting remediation goals by assessing the natural attenuation capacity of ground water systems. *Biorem. J.*, Vol. 2, pp. 227-238.
I stort sett samma innehåll finns här: http://toxics.usgs.gov/pubs/wri99-4018/Volume3/keynote/3102_Chapelle/pdf/3102_Chapelle.pdf
- Chapelle F., Wilson J., Ludwig R., 2002. Redox processes for remediation of chlorinated hydrocarbons and methyl tert-butyl ether. *Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-water Restoration*. Ed. Richard Wilkin et al., pp. 67-77. EPA/600/R-01/002.
http://www.epa.gov/ada/download/reports/epa_600_r02_002.pdf
- Chen C., Puhakka J., Ferguson J., 1996. Transformations of 1,1,2,2-tetrachloroethane under methanogenic conditions. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, No. 2, pp.542-547.
- Cherry J., 1996. Conceptual models for chlorinated solvent plumes and their relevance to intrinsic bioremediation. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics In Ground Water. Dallas Tx. Sept. 11-13- 1996*. pp. 31-32. EPA/540/R-97/504. U.S. EPA.
<http://www.epa.gov/ordntrnt/ORD/WebPubs/natural/natural.pdf>
- Cichocka D., Richnow H-H, Nijenhuis I., 2007. High variability of carbon stable isotope fractionation of chlorinated ethenes during microbial reductive dechlorination. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 9, 01279, 2007.
- Clement T., 1997. A modular computer code for simulating reactive multispecies transport in 3-dimensional groundwater systems. PNNL-11720.
http://bioprocess.pnl.gov/publicitn/PNNL_11720_RT3Dv1_Manual.pdf
- Clement T., Jones N., 1998. RT3D tutorials for GMS users. PNNL-11805.
http://bioprocess.pnl.gov/publicitn/PNNL_11805_RT3D_Tutorial_for_GMS.pdf
- Clement, T., Johnson C., Sun Y., Klecka G., Bartlett C., 2000. Natural attenuation of chlorinated ethene compounds: model development and field-scale application at the Dover site. *J. Contaminant Hydrol.*, Vol 42, pp. 113-140.
- Clement T., Quezada C., 2002. ART3D (version 1.0beta). Analytical model for simulating reactive multi-species transport in 3-dimensional groundwater systems.
<http://www.dinooption.com/bk21geo/data/art3d.pdf>
- Clement T., Hansen C., Jones N., 2003. ART3D download page. A three-dimensional analytical modeling system for risk assessment at chlorinated solvent sites.
<http://www.et.byu.edu/~njones/share/art3d/>

- Corona, 2004. <http://www.shef.ac.uk/corona/>
<http://www.shef.ac.uk/corona/Projectoverview/overview.html>
<http://www.shef.ac.uk/corona/Dissemination/David1.ppt>
<http://www.shef.ac.uk/corona/Dissemination/Hans.pdf>
- Corona, 2004b. <http://www.shef.ac.uk/corona/Dissemination/Ryan2.ppt>
- Corona, 2005. <http://www.corona.group.shef.ac.uk/download.htm>
- Crumbling, D., 2008. Welcoming innovation through the Triad approach. EPA OSWER OSRTI TIFSD. Triad Conference –June 10, 2008. US EPA. Office of Research and Development. National Risk Management Research Laboratory, Ground Water and Ecosystems Restoration Division, Ada, Oklahoma.
http://www.umass.edu/tei/conferences/Triad_PDF/Flux_Workshop_2_Crumbling.pdf
- CSBSJU, 2008. College of Saint Benedict and Saint John's University.
<http://www.physics.csbsju.edu/stats/t-test.html>
- Cs-Umt-Edu, 2000. Lecture No 26. Chlorinated organics in groundwater. Dept. Geology, University of Montana, USA.
<http://www.cs.umt.edu/GEOLOGY/classes/Geol431/lectur26.htm>
- Culubret E., Luz M., Amils R., Sanz J., 2001. Biodegradation of 1,1,1,2-tetrachloroethane under methanogenic conditions. *Water Sci. Technol.*, Vol. 44, No. 4, pp. 117-122.
- DCC, 2006. Technology assessment for remediation at solvent contaminated drycleaner sites. U.S. Dryclean Coalition.
http://www.drycleancoalition.org/download/remediation_paper.pdf
- DeBruin W., Kotterman M., Posthumus M., Schraa G., Zehnder A., 1992. Complete biological reductive transformation of tetrachloroethene to ethane. *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 58, pp. 1996-2000.
- De Wildeman S., Diekert G., Van Langenhove H., Verstraete W., 2003. Stereoselective microbial dehalorespiration with vicinal dichlorinated alkanes. *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 69, No. 9, pp. 5643-5647.
<http://aem.asm.org/cgi/reprint/69/9/5643.pdf>
- Diekert G., 1999. Dehalorespiration. Reductive dechlorination of chlorinated hydrocarbons as a respiratory process in anaerobic bacteria. <http://www.gdiekert.de/sciencefr.htm>
- Dijkhuis J., van Bommel J., Henssen M., van Lotringen R., 2003. Protocol for the determination of the sustainability of the natural attenuation (S-NA) of chlorinated ethenes. SKB project SV-513. <http://www.skbodem.nl/index.asp?id=16031&page=inhoud.asp>
- DNR, 2006. Suction-lift pumps. Peristaltic pumps. Department of Natural Resources, Wisconsin, USA. <http://www.dnr.state.wi.us/> <http://dnr.wi.gov/>
- DNR, 2007. Guidance on natural attenuation for petroleum releases. Wisconsin Department of Natural Resources, USA. Se även referensen WDNR, 2003b.
<http://www.dnr.state.wi.us/org/aw/rr/archives/pubs/RR614.zip>
http://www.dnr.state.wi.us/org/aw/rr/archives/pub_index.html#15
- Domenico, 1987. An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. *J. Hydrology*, Vol. 91, pp. 49–58.
- Draper N., Smith H., 1998. Applied regression analysis. New York, Wiley.
- Drzyzga O., Gottschal J., 2001. Tetrachloroethene dehalorespiration and growth of *Desulfotobacterium frappieri* TCE1 in strict dependence on the activity of *Desulfovibrio fructosivorans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 68(2), pp. 642–649.
- Duhamel M., Wehr S., Yu L., Rizvi H., Seepersad D., Dworatzek S., Cox E., Edwards E., 2002. Comparison of anaerobic dechlorinating enrichment cultures maintained on tetrachloroethene, trichloroethene, cis-dichloroethene and vinyl chloride. *Water Research*, Vol. 36, No. 17, pp 4193-4202.
- Einarson M., Macay D., 2001. Predicting impacts of groundwater contamination. *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, No 3, pp. 66A-73A.
- Einarson M., Cherry J., 2002. A new multilevel ground water monitoring system using multichannel tubing. *GWMR*, vol. 22, no. 4, Fall 2002, pp. 52-65.

- Ejlskov P., 2008. MIP-Sondering. Beskrivelse og muligheder. Foredrag Renare mark, Malmö.
http://www.renaremark.se/filarkiv/malmo_maj2008/MIP-sonedering_Palle_Ejlskov_EjlskovAS.pdf
- EMEP, 2008. European Monitoring and Evaluation Programme.
<http://www.emep.int/assessment/tools.html>
http://www.emep.int/assessment/MAKESENS_1_0.xls
http://www.fmi.fi/kuvat/MAKESENS_MANUAL.pdf
- ENACT, 2008. Enhancing the natural attenuation toolbox for chlorinated solvents. SNOWMAN project. http://www.snowman-era.net/downloads/ENACT_Consoil2008_presentation_FVolkering.pdf
http://www.snowman-era.net/downloads/ENACT_project_sheet.pdf
- Engdahl D., 2007. Klorerade lösningsmedel – En svår utmaning. Presentation under Länsstyrelsernas utbildningsdagar om förorenade områden. Västerås 19—20 sept. 2007.
<http://www.u.lst.se/NR/ronlyres/934E367E-1850-489B-AC14-B02AF800AFD3/0/DavidEngdahl.pdf>
- Englöv P., Cox E., Durant N., Dall-Jepsen J., Höjbjerg-Jørgensen T., Nilsen J., Törneman N., 2007. Klorerade lösningsmedel. Identifiering och val av efterbehandlingsmetod. Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering, Naturvårdsverket. Rapport 5663. ISBN 91-620-5663-8.
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5663-8Del1.pdf>
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5663-8Del2.pdf>
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5663-8Del3.pdf>
- ESTCP, 2002. Evaluation of performance and costs associated with anaerobic dechlorination techniques. Revision 02Phase 1. Site survey. December 2002.
[http://www.estcp.org/documents/techdocs/Phase%20I%20Site%20Survey-Final%20Version%20\(3\).pdf](http://www.estcp.org/documents/techdocs/Phase%20I%20Site%20Survey-Final%20Version%20(3).pdf)
- ESTCP, 2005. Bioaugmentation for remediation of chlorinated solvents: Technology development, status, and research needs. Environmental Security Technology Certification Program, ESTCP, Arlington, Virginia.
<http://www.estcp.org/technology/upload/bioaugchlorinatedsol.pdf>
- ESTCP, 2006. Protocol for enhanced in situ bioremediation using emulsified edible oil. Department of Defence, USA. Prepared by Solutions-IES.
<http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA451205&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf>
<http://eosremediation.com/intranet/downloadManagerControl.php?mode=getFile&elementID=112&atomID=61&type=5>
Dokumentet i referensbiblioteket kallat "GetTRDDoc.pdf"
- ESTCP, 2007. Bioavailable Ferric Iron (BAFeIII) Assay. Cost & Performance Report. ESTCP Project: ER-0009 (BAFeIII Assay).
<http://www.estcp.org/viewfile.cfm?Doc=ER-0009-C%26P-FerricIron.pdf>
- ESTCP, 2008. Decision and management tools for DNAPL sites: Optimization of chlorinated solvent source and plume remediation considering uncertainty (ER-0704).
<http://www.estcp.org/Technology/ER-0704-Fact-Sheet.cfm>
- ESTCP, 2008b. Workshop on in situ biogeochemical transformation of chlorinated solvents.
<http://www.estcp.org/Technology/upload/In%20Situ%20Biogeochemical%20Transformation%20Workshop%20Report%204-22-08.pdf>

- EuroDemo, 2007. D6-2 Status report on technological reliability for demonstrated soil and groundwater management technologies with special focus on the situation in Europe (update on the bioremediation part only). State-Of-The-Art-Report: Enhanced In Situ Bioremediation Technologies CG 6 Technical Reliability. European Platform for Demonstration of Efficient Soil and Groundwater Remediation. Project no. (GOCE) 003985. Sixth Framework Programme 2002-2006. *På följande internetadress erhålls dokumentet i form av pdf-filen D6-2_bio_03.pdf :*
http://www.eurodemo.info/index.php?id=168&type=0&jumpurl=uploads%2Fmedia%2FD62_bio_03.pdf&juSecure=1&locationData=168:tt_content:897&juHash=1b15df0bf4
- Falta R., 2007. Mass conserving decision model for coupled source and plume remediation. Clemson University. USA.
<http://redox-tech.com/Power%20Point%20PDFs/Mass%20Conserving.pdf>
- Falta R., 2008. Flux-based remedial design and assessment tools. Triad Conference, 2008. Clemson University. USA.
http://www.umass.edu/tei/conferences/Triad_PDF/Flux_Workshop_4_Falta.pdf
- Falta R., Rao P., Basu N., 2005a. Assessing the impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones: I. Analytical modeling of source strength functions and plume response. *J. Contaminant Hydrology*, Vol. 78, pp. 259-280.
- Falta R., Basu N., Rao P., 2005b. Assessing the impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones: II. Coupling source strength functions to plume evolution. *J. Contaminant Hydrology*, Vol. 79, pp. 45-66.
- Farhat S., Blanc P., Newell C., Gonzales J., Perez J., 2004. SourceDK remediation time-frame decision support system user's manual: Version 1.0. Groundwater Services Inc, Huston, Texas.
http://www.gsi-net.com/Software/sourcedk_dl/main_sourcedk.asp
- Farr A., Houghtalen R., McWhorter D., 1990. Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media. *Ground Water*. Vol. 28, No. 1, pp. 48-56.
- Feild J., Dowd J., 2001. Evaluation of the Micropurge (Low-Flow) method to the packer method of groundwater sampling of fractures in crystalline bedrock of the North Georgia Piedmont. Proceedings of the 2001 Georgia Water Resources Conference. March 27-28 University of Georgia, USA.
<http://cms.ce.gatech.edu/gwri/uploads/proceedings/2001/FeildJ-DowdJ-01.pdf>
- Ferrey M., Wilkin R., Ford R., Wilson J., 2004. Nonbiological removal of *cis*-dichloroethylene and 1,1-dichloroethylene in aquifer sediment containing magnetite. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 38, pp. 1746-1752.
- Field J., 2006. Biodegradation of chlorinated solvents. Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Arizona, USA.
http://www.clu-in.org/conf/tio/dnapls4_012506/prez/NIEHS_DNAPLs4pdf.pdf
- Flute, 2006a. Groundwater sampling. Flexible Liner Underground Technologies Ltd.
http://www.flut.com/meth_2.htm
- Flute, 2006b. Purging 15 ports simultaneously. Flexible Liner Underground Technologies Ltd.
http://www.flut.com/sys_1.htm
- Flute, 2006c. Mini FLUTE. Flexible Liner Underground Technologies Ltd.
http://www.flut.com/sys_4.htm
- Flute, 2006d. NAPL FLUTE. Flexible Liner Underground Technologies Ltd.
http://www.flut.com/sys_3.htm
- Flynn S., Loffler F., Tiedje J., 2000. Microbial community changes associated with a shift from reductive dechlorination of PCE to reductive dechlorination of *cis*-DCE and VC. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, pp. 1056-1061.
- Freedman, D., Gossett J., 1989. Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. , pp. 2144-2151.
- FreshPatents, 2006. Fluid lifting system. US Patent 01/12/06 | #20060008371 | USPTO Class 417. Class: 417548000 (USPTO), (Intl Class). www.freshpatents.com.

- FRTR, 2006. Federal Remediation Technologies Roundtable. www.frtr.gov: [Bladder pump.htm](#); [Gear pump.htm](#); [Submersible helical-rotor pump.htm](#); [Gas-driven displacement pump.htm](#); [Gas-driven piston pump.htm](#); [Suction-lift pump \(peristaltic\).htm](#); [Submersible centri-fugal pump.htm](#); [Inertial-lift pump.htm](#); [Bailer.htm](#); [Pneumatic depth-specific sampler.htm](#); [Mechanical depth-specific sampler.htm](#).
- FRTR, 2007. Decision support tools (DST). Federal Remediation Technologies Roundtable. <http://www.frtr.gov/decisionsupport/>
- Geomatrix, 2008. Decision tool for groundwater cleanup of chlorinated solvent plumes at DOE sites. http://www.mnaeacvocs.com/Tools/cVOC_Decision_Tool_Users_Manual.pdf
<http://www.mnaeacvocs.com/DecisionAnalysis.htm>
- Gibbons R., 1994. Statistical methods for groundwater monitoring. John Wiley & Sons, Inc., New York. ISBN 0-471-58707-9.
- Gilbert R., 1987. Statistical methods for environmental pollution monitoring. John Wiley & Sons, Inc., New York. ISBN 0-471-28878-0.
- Gossett J., Zinder S., 1997. Microbiological aspects relevant to natural attenuation of chlorinated ethenes. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, Hyatt Regency Dallas, Dallas, TX, September 11-13, 1996*, EPA/540/R-97/504. U.S. EPA.
<http://www.epa.gov/ordntrnt/ORD/WebPubs/natural/natural.pdf>
- Graphpad, 2008. <http://www.graphpad.com/quickcalcs/ttest1.cfm>
- Grathwohl P., Ptak T., Rugner H., 2007. Natural attenuation working group. <http://www.uni-tuebingen.de/zag/natural-attenuation/seiten/naturalattenuation.html>
- Grosterm A., Edwards E., 2006. A 1,1,1-trichloroethane-degrading anaerobic mixed microbial culture enhances biotransformation of mixtures of chlorinated ethenes and ethanes. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 72, No. 12, pp. 7849–7856.
<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1694251>
- GS, 1997. Florida RBCA Planning Study: Impact of RBCA Policy. Options on LUST Site Remediation Costs, Houston, Texas. Groundwater Services, Inc.
http://www.gsi-net.com/Publications/FL_REPT.pdf
- GSI, 2005. SERDP – Source depletion decision support model. GSI Environmental Inc. USA.
http://www.gsi-net.com/Software/serdp_dl/serdp_exe.asp
http://www.gsi-net.com/Software/serdp_dss.asp
http://www.gsi-net.com/Software/serdp_dl/serdp_zip.asp
- GSI, 2008. Biobalance Toolkit version 1.04. GSI Environmental Inc. USA.
http://www.gsi-net.com/Software/biobal_dl/main_biobal.asp
http://www.gsi-net.com/Software/biobal_dl/bbsetup.exe
- GTS, 2005. Geostatistical Temporal/Spatial (GTS) algorithm software for optimization of long-term monitoring networks. GTS Version 0.6. HQ Air Force Center for Environmental Excellence, USA.
http://www.afcee.brooks.af.mil/products/rpo/docs/GTS_V0.6.exe
<http://www.afcee.brooks.af.mil/products/rpo/docs/GTSOverview.pdf>
<http://www.afcee.brooks.af.mil/products/rpo/docs/GTSOptPaper.pdf>
- Gustafsson L-G., Refsgaard A., Sabel U., 2006. Datormodeller för förorenings-spridning - fas 1. Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering. Rapport 5534. Naturvårdsverket.
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5534-8.pdf>
- Gustafsson L-G., Refsgaard A., 2007. Datormodeller för förorenings-spridning fas 2. Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering. Rapport 5676. Naturvårdsverket.
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5676-X.pdf>
- Guyonnet D. Neville C., 2004. Dimensionless analysis of two analytical solutions for 3-D solute transport in groundwater. *J. Contam. Hydrol.*, Vol. 75, pp. 141–153.
- Hardy L., Moeri E., Salvador M., 1999. Rapid intrinsic degradation of chlorinated solvents at a manufacturing site in Brazil. *I Natural Att. of Chlorinated Solvents, Petroleum Hydrocarbons, and other Organic Compounds*. Alleman, Leeson (Eds.). Fifth Int. In Situ and On-Site Biorem. Symp., San Diego. pp. 19-28.

- Harkness M., Bracco A., 1998. Practical issues in field sampling and analysis for natural attenuation assessments. *Natural Attenuation: Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. G.B. Wickramanayake and R.E. Hinchee, eds. Battelle Press, Columbus, OH. pp. 177-182.
- Hartmans S., de Bont J., 1992. Aerobic vinyl chloride metabolism in *Mycobacterium aurum* L1. *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 58, pp. 1220-1226.
- Hatfield K., Annable M., Kuhn S., Rao P., Campbell T., 2001. A new method for quantifying contaminant flux at hazardous waste sites. GQ2001 Conference, Sheffield, UK.
- Hatfield K., Annable M., Rao P., 2003. The passive flux meter. An in situ technology for measuring water and solute fluxes.
http://www.diffusionsampler.org/Documents/monterey_2003_hatfield_et_al_passive_flux_meter.pdf
- Hausman S., Rifai H., 2005. Modeling remediation time using natural attenuation at a dry-cleaner site. *Remediation*. Winter 2005. pp. 5-31.
- Held, T., 2005. Is monitored natural attenuation (MNA) a remediation option at sites contaminated with chlorinated volatile organic compounds? *Proceedings of the 9th International FZK/TNO Conference on Soil-Water Systems, ConSoil 2005, Bordeaux, France*. pp. 1389-1399.
http://www.kvvm.hu/szakmai/karmentes/egyeb/consoil_2005/07-Theme%20D%20p1373-2382.pdf
- Hendrickson E., Payne J., Young R., Starr M., Perry M., Fahnestock S., Ellis D., Ebersole R., 2002. Molecular analysis of *Dehalococcoides* 16S ribosomal DNA from chloroethene-contaminated sites throughout North America and Europe. *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 68, No. 2, pp. 485-495. <http://aem.asm.org/cgi/reprint/68/2/485.pdf>
- Holliger C., Wohlfarth G., Diekert G., 1999. Reductive dechlorination in the energy metabolism of anaerobic bacteria. *FEMS Microbiol. Rev.*, 22, pp. 383-398.
<http://www.gdiekert.de/sciencefr.htm>
- Hood E., Major D., Quinn J., Yoon W.-S., Gavaskar A., Edwards E., 2008. Demonstration of enhanced bioremediation in a TCE source area at Launch Complex 34, Cape Canaveral Air Force Station. *Ground Water Monitoring & Remediation*, Vol. 28 No. 2, pp. 98 – 107.
- Howard P., Boethling R., Jarvis W., Maylan W., Michalenko E., 1991. *Handbook of environmental degradation rates*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Huffman R., 2002. Comparison of passive diffusion bag samplers and submersible pump sampling methods for monitoring volatile organic compounds in ground water at Area 6, Naval Air Station Whidbey Island, Washington. USGS Report 02-4203. Water-Resources Investigations, U.S. Geological Survey. Report prepared in cooperation with the Department of the Navy, Engineering Field Activity, Northwest Naval Facilities Engineering Command. <http://pubs.usgs.gov/wri/wri024203/pdf/wri024203.pdf>
- Hunkeler D., Aravena R., Butler B., 1999. Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in ground water using compound-specific stable carbon isotope ratios - Microcosm and field studies, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 2733-2738.
- HWB, 2001. Use of low-flow and other non-traditional sampling techniques for RCRA compliant groundwater monitoring. Position Paper. Hazardous Waste Bureau, New Mexico Environ. Dept.
http://diffusionsampler.itrcweb.org/Documents/NM_lowflow_slideshow.pdf
http://diffusionsampler.itrcweb.org/Documents/NM_lowflow_guidance.pdf
- HydraSleeve, 2003. HydraSleeve. Diffusionsampler.org.
http://www.diffusionsampler.org/Documents/Cordry_2003_Monterey_HydraSleeve.pdf
- HydraSleeve, 2006. HydraSleeve. Simple by design. Field manual. Geosight Inc.
http://www.geosightonline.com/pdfs/HydraSleeve_No-Purge_manual_updated.pdf
- Ierents, 2006. Well Wizard Bladder Pumps.
<http://www.ierents.com/Manuals/Well%20Wizard%20Pumps.doc>

- Incore, 2001. Literature study. Natural attenuation of organic pollutants in groundwater. Final report. <http://www.umweltwirtschaft-uw.de/incore/doku/NA%20Literature%20Study.pdf>
- Incore, 2003. Integrated concept for groundwater remediation. Source/plume remediation. Natural Attenuation. Contract No. EVK1-CT-1999-00017. EU:s 5:te ramprogram. <http://www.umweltwirtschaft-uw.de/incore/doku/WP6a%20Natural%20attenuation.pdf>
- Incore, 2003b. Field study on the evaluation chlorinated hydrocarbons in fractured media. <http://www.umweltwirtschaft-uw.de/incore/doku/NA%20Field%20Study%20CHC.pdf>
- IO, 2000. Special ribbon signals, DNAPL presence. Initialives Online, Vol. 7, Spring 2000. <http://www.p2pays.org/ref/14/13973.htm>
- Isofrac, 2007. Background information on the ISOFRAC database. Umwelt Monitoring mit Isotopenanalysen. Isodetect. <http://www.isodetect.de/isofracdat.html>
- ITRC, 1999. Natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater: Principles and practices. Interstate Technology and Regulatory Work Group, USA. <http://clu-in.org/conf/itrc/natatt/p&p.pdf>
- ITRC, 2000. Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs): Review of emerging characterization and remediation technologies. <http://www.itrcweb.org/DNAPL-1.pdf>
- ITRC, 2002. DNAPL Source reduction: Facing the challenge. <http://www.itrcweb.org/user/DNAPL-2.pdf>
- ITRC, 2002b. Passive diffusion bag sampler. Frequently asked questions. <http://diffusionsampler.itrcweb.org/Documents/PDBFAQs2.pdf>
- ITRC, 2003. An introduction to characterizing sites contaminated with DNAPLs. <http://www.itrcweb.org/DNAPLS-4.pdf>
- ITRC, 2003b. ITRC`s Internet Training Course: Natural Attenuation. Interstate Technology and Regulatory Council, USA. <http://www.itrcweb.org/03-15-02natatt-pdf.pdf>
- ITRC, 2004. Strategies for monitoring the performance of DNAPL source zone remedies. <http://www.itrcweb.org/DNAPLS-5.pdf>
- ITRC, 2006. Diffusion sampler information center. Interstate Technology and Regulatory Council, USA <http://diffusionsampler.itrcweb.org/homepage.asp>
- ITRC, 2006b. Technology overview of passive sampler technologies. Interstate Technology and Regulatory Council, USA. http://www.itrcweb.org/Documents/DSP_4.pdf
- ITRC, 2008. Enhanced attenuation: Chlorinated organics. Technical and Regulatory Guidance. The Interstate Technology & Regulatory Council. <http://www.itrcweb.org/Documents/EACO-1.pdf>
- ITRC, 2008b. In situ bioremediation of chlorinated ethene: DNAPL source zones. Technical/Regulatory Guidance. The Interstate Technology & Regulatory Council. http://www.itrcweb.org/Documents/bioDNPL_Docs/BioDNAPL3.pdf
- ITRC, 2008c. In situ bioremediation of chlorinated ethene – DNAPL source zones. Web Seminar 2008. Not: Presentationen finns på nedan givna check-in sida. Där finns även möjlighet att ladda ned presentationen via java-skript som ppt-fil (itrc090908.ppt) http://www.clu-in.org/conf/itrc/bioDNAPL_090908/checkin_step1.cfm
- ITVA, 2004. Monitored Natural Attenuation. Technical Guidance. H1-12. ITVA Technical Committee H1-1. Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V., Germany. Scientific-Technical Association for Environmental Remediation and Brownfield Redevelopment. Engelsk version togs fram och publicerades 2007. http://www.itv-altlasten.de/fileadmin/user_upload/Downloads/MNA_Technical_Guidance_14-05-07.pdf
- Jeong H., Hayes K., 2007. Reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene by Mackinawite (FeS) in the presence of metals: Reaction rates. Environ. Sci. Technol., Vol. 41, No. 18, pp. 6390-6396.
- Jeong H., Kim H., Hayes K., 2007. Reductive dechlorination pathways of tetrachlorethylene and trichloroethylene and subsequent transformation of their dechlorination products by Mackinawite (FeS) in the presence of metals. Environ. Sci. Technol., Vol. 41, No. 22, pp. 7736-7743.

- Jonasson S, von Brömssen M., Gunnemyr L., Lindstrand O., 2007. Modeller för transport och spridning av föroreningar fas 2. Naturvårdsverket/Hållbar sanering. Rapport 5692.
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5692-1.pdf>
- Kampbell D., Chapelle F., 2002. Measurement of dissolved gases. *I* Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-water Restoration. Workshop Summary Dallas, Texas - April 25-27, 2000. EPA/600/R-02/002. pp. 101-103.
http://www.epa.gov/ada/download/reports/epa_600_r02_002.pdf
- Keller C., 2006. Locating DNAPLs with Flexible Liners.
<http://www.containment.fsu.edu/cd/content/pdf/202.pdf>
- Kennedy L., Everett J., Ware K., Parsons R., Green V., 1999. Iron and sulphur mineral analysis methods for natural attenuation assessments. *Bioremediation Journal*, Vol. 2, pp. 259-276.
- Kim Y., Arp D., Semprini L., 2002. Kinetic and inhibition studies for the aerobic co-metabolism of 1,1,1-trichloroethane, 1,1-dichloroethylene, and 1,1-dichloroethane by a butane-grown mixed culture. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 80, pp. 498-508.
- Kinner N., Harvey R., Kazmierkiewicz-Tabaka M., 1997. Effect of flagellates on free-living bacterial abundance in an organically contaminated aquifer. *FEMS Microbiol Rev.*, Vol. 20, No.3-4, pp. 249-59.
Se även sedan 15 i följande: <http://pubs.usgs.gov/circ/circ1195/pdf/nrpact.pdf>
- Klier N., West R., Donberg P., 1998. Aerobic biodegradation of dichloroethylenes in surface and subsurface soils. *Chemosphere*, Vol. 38, No 5, pp. 1175-1188.
- KORA, 2007. KORA: "Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden". Bundesministerium für Bildung und Forschung. <http://www.natural-attenuation.de>
<http://www.natural-attenuation.de/content.php?pageId=2205&lang=de>
- Krug T., 2005. Emulsified zero-valent nano-scale iron treatment of chlorinated solvent DNAPL source areas. <http://www.estcp.org/Technology/ER-Chlorinated-Solvents.cfm>
<http://www.estcp.org/projects/cleanup/cu-0431.cfm>
Se även Krug m.fl., 2008.
- Krug T., O'Hara S., Watling M., Quinn J., Ruiz N., Su C., Puls R., 2008. Field evaluation of the treatment of DNAPL using emulsified zero-valent iron (EZVI).
<http://e2s2.ndia.org/schedule/Documents/8164.pdf>
- Larsson L., Forsman M., Lindmark P., 1994. Biologiska metoder för sanering av förorenade markområden. AFR Rapport 55. Avfallsforskningsrådet.
- Larsson L., Lind B., 2001. Biologiska metoder för in situ sanering av organiska markföroreningar – En kunskapssammanställning, "State of the Art". SGI Varia 499.
<http://www.swedgeo.se/upload/publikationer/Varia/pdf/SGI-V499.pdf>
- Larsson L., Lind B., 2004. Naturlig självrening av petroleumförorenade markområden. Vägledning. SGI Varia 541-1. Statens geotekniska institut.
<http://www.swedgeo.se/upload/publikationer/Varia/pdf/SGI-V541-1.pdf>
- Lee I.-S., Bae J.-H., McCarty P., 2007. Comparison between acetate and hydrogen as electron donors and implications for the reductive dehalogenation of PCE and TCE. *J. Contaminant Hydrol.*, Vol. 94, pp. 76-85.
- Lerner D., 2005. Confidence in forecasting of natural attenuation as a risk-based groundwater remediation strategy.
<http://www.corona.group.shef.ac.uk/presentations.htm>
- Lerner D., Bjerg P., Datel J., Gargini A., Gratwohl P., Holliger C., Morgan P., Ptak T., Schotting R., Slenders H., Thornton S., 2005. CORONA - Confidence in forecasting of natural attenuation as a risk-based groundwater remediation strategy, Final report of the EU research project EVK1-2001-00087. University of Sheffield, UK.
http://www.corona.group.shef.ac.uk/mainproject/Public_dissemination/D1/CORONA_final_publishable_report.pdf
- 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.

- Lewis M., 2001. Installing continuous multi-chamber tubing using sonic drilling. *Water Well Journal*, July 2001, pp 16-17. www.NGWA.org
- LIU, 2007. Kemisk reaktionskinetik. Lektion 1. NKEB09. Fysikalisk kemi, spektroskopi. Linköpings Universitet. IFM - Department of Physics, Chemistry and Biology. http://www.ifm.liu.se/physchem/courses/NKEB09/info/Kinetik_Lecture_1.pdf
- Looney B., Kaback D., Newell C., Kamath R., Truex M., 2008. Natural attenuation of chlorinated solvents: Recent developments and practical tools. Savannah River National Laboratory. http://www.mnaeacvoc.com/Battelle_SC_slides.pdf
- Loss R. 2003. Atomic weights of the elements 2001. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 75, No. 8, pp. 1107-1122.
- Lovanh N., Zhang Y.-K., Heatcote R., Alvarez P., 2000. Guidelines to determine site-specific parameters for modeling the fate and transport of monoaromatic hydrocarbons in groundwater. Iowa Comprehensive Petroleum Underground Storage Tank Fund Board. <http://www.iowadnr.gov/land/ust/technicalresources/documents/monohydrocarbons.pdf>
- Lst Dalarna, 2005. Inventering av förorenade områden i Dalarna län. Kemtvättar. Miljöförvaldsenheten 2005:5. ISSN 1403-3127. <http://www.w.lst.se/upload/8555/Rapport%20-%20pdf.doc>
- Lundegard P., Mudford B., 1998. LNAPL volume calculation: Parameter estimation by nonlinear regression of saturation profiles. *Ground Water Monitoring & Remediation*, Vol. 18, No. 3, pp. 88-93.
- Lutes C., Frizzell A., Suthersan S., 2004. Summary data from 50 field applications of enhanced reductive dechlorination. Paper 3D-05, in: A.R. Gavaskar and A.S.C. Chen (Eds.), *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2004. Proceedings of the Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Monterey, CA; May 2004). ISBN 1-57477-145-0, published by Battelle Press, Columbus, OH.
- Ma X., Novak P., Ferguson J., Sadowsky M., LaPara T., Semmens M., Hozalski R., 2007. The impact of H₂ addition on dechlorinating microbial communities. *Bioremediation Journal*, Vol. 11, No 2., pp 45 – 55. http://pdfserve.informaworld.com/926641_779484324.pdf
- Mahaffey W., 1997. Muntlig kommunikation. Pelorus EnBiotech Corp., USA.
- Mark L., Kram M., Keller A., Rossabi J., Everett L., 2001. DNAPL characterization methods and approaches. Part 1: Performance comparisons. *Groundwater Monitoring and Research*, GWMR Fall 2001, pp. 109-123. http://www.qedenv.com/resources/technical_papers/remediation/GWMR%20DNAPL%20Part%20I.pdf
- Mark L., Kram M., Keller A., Rossabi J., Everett L., 2002. DNAPL characterization methods and approaches. Part 2: Cost comparisons. *Groundwater Monitoring and Research*, GWMR Winter 2002, pp. 46-61. http://www.qedenv.com/resources/technical_papers/remediation/GWMR%20DNAPL%20Part%20II.pdf
- MAROS, 2006. Monitoring and remediation optimization system (MAROS). Version 2.2. HQ Air Force Center for Environmental Excellence, USA. <http://www.gsi-net.com/software/Maros.htm> <http://www.afcee.brooks.af.mil/products/rpo/docs/LTM%20Newell%2003.pdf>
- Martin-Hayden J., Robbins G., 1997. Plume distortion and apparent attenuation due to concentration averaging in monitoring wells. *Ground Water*, Vol. 35, No. 2, pp. 339–346.
- Martindale, 2007. <http://www.martindalecenter.com/Calculators2A.html>
- McCarty P., 1997. Biotic and abiotic transformations of chlorinated solvents in ground water. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, Hyatt Regency Dallas, Dallas, TX, September 11-13, 1996*. EPA/540/R-97/504. U.S. EPA. <http://www.epa.gov/ordntrnt/ORD/WebPubs/natural/natural.pdf>
- McCarty P., Chu M., Kitanidis P., in press. Electron donor and pH relationships for biologically enhanced dissolution of chlorinated solvent DNAPL in groundwater. *European Journal of Soil Biology*. doi:10.1016/j.ejsobi.2007.03.004.

- McDade J., McGuire T., Newell C., 2005. Analysis of DNAPL source-depletion costs at 36 field sites. *Remediation*, Spring 2005, pp. 9-18.
http://www.gsi-net.com/Publications/McDade_DNAPLDepletion_pa.pdf
- Meckenstock R., Morasch B., Grienler C., ow H., 2004. Stable isotop fraction analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *J. Contam. Hydrol.*, Vol. 75, No 3-4, pp. 215-255.
- Meza L., Cutright T., El-Zahab B., Wang P., 2003. Aerobic biodegradation of trichloroethylene using a consortium of five bacterial strains. *Biotechnology Letters*. Volume 25, No. 22, pp. 1925-1932.
- Middeldorp P., m.fl., 1999. Anaerobic microbial reductive dehalogenation of chlorinated ethenes. *Biorem. J.*, Vol. 3, No. 3, pp. 151-169.
- Miljøstyrelsen, 2002. Guidelines on remediation of contaminated sites. *Environmental Guidelines No. 7 2002*. Vejledning fra Miljøstyrelsen.
<http://www.miljoindflydelse.dk/udgiv/publications/2002/87-7972-280-6/pdf/87-7972-281-4.pdf>
- Miljøstyrelsen, 2007. "Natural attenuation".
<http://www.mst.dk/Common/soeg.htm?SearchTerm=natural+attenuation>
- Molz F., Boman G., 1996. Site characterization tools: Using a borehole flowmeter to locate and characterize the transmissive zones of an aquifer. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, Dallas, TX, Sept. 11-13, 1996*, pp. 33-36. EPA/540/R-97/504. U.S. EPA.
<http://www.epa.gov/ordntrnt/ORD/WebPubs/natural/natural.pdf>
- Morrill P., Sleep B., Slater G., Edwards E., Sherwood-Lollar B., 2006. Evaluation of isotopic enrichment factors for the biodegradation of chlorinated ethenes using a parameter estimation model: Toward an improved quantification of biodegradation. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, No. 12, pp. 3886-3892.
- MPCA, 1998. Risk based guidance for the soil leaching pathway. User's guide. Draft guidelines. Minnesota Pollution Control Agency.
<http://www.pca.state.mn.us/cleanup/pubs/user0598.pdf>
<http://www.pca.state.mn.us/cleanup/pubs/fssoille.pdf>
<http://www.pca.state.mn.us/publications/risk-slv.xls>
- MPCA, 1999. Guidelines. Natural attenuation of chlorinated solvents in ground water. Minnesota Pollution Control Agency.
<http://www.pca.state.mn.us/cleanup/pubs/natatten.pdf>
- MPCA, 2000. Evaluation of natural attenuation of chlorinated solvents in ground water at the Twin Cities Army Ammunition Plant – Site A. Minnesota Pollution Control Agency. <http://www.pca.state.mn.us/water/pubs/na-casestudy-tcaap.pdf>
- MPCA, 2006. Guidelines. Natural attenuation of chlorinated solvents in ground water. Rev. 2006. Minnesota Pollution Control Agency, Site Remediation Section.
<http://www.pca.state.mn.us/publications/c-s4-05.pdf>
- NASA, 2005. Operable Unit 3. NAS7.10361. Draft.
<http://cercla.jpl.nasa.gov/NMOWeb/AdminRecord/docs/NAS710361A.pdf>
- NAVFAC, 1999. Three-dimensional site characterization technologies for DNAPL contaminated sites. Naval Facilities Engineering Command, USA.
http://enviro.nfesc.navy.mil/erb/erb_a/restoration/technologies/invest/geo_phys/tds-2072.pdf
- NAVFAC, 1999b. Natural attenuation general data guide. User's guide UG-2035-ENV. Naval Facilities Engineering Command, USA.
- NAVFAC, 2001. A Demonstration of the Continuous Multichannel Tubing System. TDS-2073-ENV. Naval Facilities Engineering Service Center, USA.
http://costperformance.org/monitoring/pdf/multichannel_2.pdf

- NAVFAC, 2003. DCE/VC stall at natural attenuation sites. Strategies for mitigation during natural attenuation or bioremediation of chlorinated ethenes. RITS Fall 2003. Naval Facilities Engineering Command, USA.
https://portal.navy.mil/pls/portal/docs/PAGE/NAVFAC/NAVFAC_WW_PP/NAVFAC_NFESC_PP/ENVIRONMENTAL/ERB/RESOURCEERB/2003-10-DCE.PDF
- NAVFAC, 2005. Cost and performance report of dissolved hydrogen analyzer. Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP). Contract report CR-005-001-ENV. ESTCP Project Number 200009.
http://costperformance.org/monitoring/pdf/dissolved_hydrogen_analyzer_cr-05-001-env.pdf
- NAVFAC, 2007. DNAPL management overview. Naval Facilities Engineering Command, USA. http://www.ert2.org/ert2portal/uploads/t2_tool--dnapl_management_overview_fnl_April07.pdf
- NCDWM, 2000. Guidance on developing a monitored natural attenuation remedial proposal for chlorinated organics in ground water. North Carolina Division of Waste Management, Hazardous Waste Section. Final Draft October 4, 2000
<http://www.wastenotnc.org/hwhome/guidance/pdf/MNA-GID.FIN.pdf>
- NJDEP, 2005. Field Sampling Procedures Manual. New Jersey Department of Environmental Protection August 2005.
<http://www.state.nj.us/dep/srp/guidance/fspm/pdf/fsmp2005.pdf>
- Newall J., 1995. Groundwater Monitoring with the Waterra Inertial Pump.
<http://www.environmental-expert.com/resultEachArticle.aspx?cid=9112&codi=6611&idproducttype=6&level=0>
- Newell J., Aziz C., 2004. Long-term sustainability of reductive dechlorination reactions at chlorinated solvents sites. *Biodegradation*, Vol. 15., pp. 387-394.
- Newell C., McGuire T., Cowie I., McDade J., Adamson D., Sale T., McNab, Jr. W., 2006. Source Longevity: Data mining and models. SERDP.
<http://www.rtdf.org/public/napl/minutes/020806/Attachment%20E--NAPL%20Source%20Zone%20Longevity.pdf>
- Newell C., Cowie I., McGuire T., McNab Jr. W., 2006b. Multiyear temporal changes in chlorinated solvent concentrations at 23 monitored natural attenuation sites. *J. Envir. Engrg.* Vol. 132, No. 6, pp. 653-663.
http://www.gsi-net.com/Publications/Newell_MNA_23_sites.pdf
- Newman W., Barr K., Pelle R., Crisman D., 2005. An improved method for injection of emulsified edible oils. *Paper D-11, in: B.C. Alleman and M.E. Kelley (Conference Chairs), In Situ and On-Site Bioremediation—2005. Proceedings of the Eighth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium (Baltimore, Maryland; June 6–9, 2005). ISBN 1-57477-152-3, published by Battelle Press, Columbus, OH.*
http://www.masinc.com/fck_files/File/2005D-11.pdf
- NFCSE, 1998. Technical guidelines for evaluating monitored natural attenuation of petroleum hydrocarbons and chlorinated solvents in ground water at Naval and Marine Corps facilities. Naval Facilities Centre Engineering Service Center, Dept of the Navy, USA.
http://enviro.nfesc.navy.mil/erb/erb_a/support/wrk_grp/artt/mna1198.pdf
- NFCSE, 2004. Strategies for addressing DCE stall. RPM News. Naval Facilities Centre Engineering Service Centre, Dept of the Navy, USA.
http://enviro.nfesc.navy.mil/erb/erb_a/outreach/newsltr/rpmnews/2004su.pdf
- Nicole, 1999. Monitored natural attenuation: Review of existing guidelines and protocol.
<http://www.nicole.org/news/downloads/RAPPORT%2099-313%20COMPLEET+KAFT.PDF>
- Nijenhuis I., Andert J., Beck K., Kastner M., Diekert G., Richnow H-H., 2005. Stable isotope fractionation of tetrachloroethene during reductive dechlorination by *Sulfurospirillum multivorans* and *Desulfitobacterium* sp. strain PCE-S and abiotic reactions with cyanocobalamin. *Appl., Environ. Microbiol.*, Vol. 71, No. 7, pp. 3413-3419.
<http://www.pubmedcentral.nih.gov/picrender.fcgi?artid=1169044&blobtype=pdf>

- Ptak T., Teutsch G., 2000. Development and application of an integral investigation method for characterizing groundwater contamination, In: Contaminated Soil (ConSoil), Thomas Telford, Leipzig, Germany, pp. 198-205.
- Puls, R., Barcelona M., 1996. Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures. U.S. EPA, Ground Water Issue, Publication Number EPA/540/S-95/504, April 1996
http://www.enviroequip.com/quipnotes/quipnotes/LowFlowSamplingSeminarPDF/010_EPA%20540S%2095-504,%20Low%20Flow%20GW%20Sampling.pdf
- Puls R., Paul C., 1998. Discrete-level ground-water monitoring system for containment and remedial performance assessment objectives. J. Envir. Eng., June 1998, pp. 549-553.
http://www.enviroequip.com/quipnotes/quipnotes/LowFlowSamplingSeminarPDF/006_Puls%20and%20Paul%201998,%20Discrete%20Level%20%20JEE.pdf
- QED, 2006. Pump alternatives for landfill and remediation sites.
<http://www.submersiblepumpguide.com/> <http://www.qedenv.com/>
- Rahm N., 2008. Sonicborring. Föredrag Renare Mark, Malmö, 2008.
http://www.renaremark.se/filarkiv/malmo_maj2008/Sonicborring_RNils_Rahm_Golder.pdf
- Reeves H., Lough K., Goni M., 1996. An experimental investigation of organic solvent infiltration into a natural clay. Proceedings of the Fourth Great Lakes Geotechnical and Geoenvironmental Conference: In-Situ Remediation of Contaminated Sites, Edited by K.R. Reddy, The University of Illinois at Chicago, 1996.
- Reinhard, M., Goodman N., Barker J., 1984. Occurrence and distribution of organic chemicals in two landfill leachate plumes. ES&T. vol. 18, pp. 953-961.
- Riis, C., Christensen A., Jakobsen R., Bjerg P., Dahlstrøm K., Hansen A., Larsen, T., 2000. Redox characterization for natural attenuation of chlorinated ethenes and BTEX. In: Wickramanayake, G., Gavaskar, A. & Kelley, M. (eds.): Natural attenuation considerations and case studies. Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. 2nd Int. Conf. on Rem. of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, May 22-25, pp. 9-16. Battelle Press, Columbus, OH.
- Robertson, W., Cherry J., Sudicky E., 1991. Ground water contamination from two small septic systems on sand aquifers. GroundWater, Vol. 29, no 1, pp. 182-192.
- Rosén, L., 2008. Lars Rosén.
<http://www.chalmers.se/cee/SV/avdelningar/geologi-och-geoteknik/personal/lars-rosen>
- Rosén L., Norrman J., Norberg T., 2009. Kurs i statistisk dataanalys och tolkning av resultat: Tillämpningar inom förorenad mark. Hållbar Sanering. Naturvårdsverket. Se NV, 2009; alternativt:
http://www.naturvardsverket.se/upload/07_verksamheter_med_miljopaverkan/efterbehandling/hallbar%20sanering/Kurs_statistisk_dataanalys.pdf
http://www.naturvardsverket.se/upload/07_verksamheter_med_miljopaverkan/efterbehandling/hallbar%20sanering/Berakningsverktyg_statistisk_dataanalys.xls
- RT3D, 2008. Downloadable RT3D Files.
<http://bioprocess.pnl.gov/rt3d.htm>
http://bioprocess.pnl.gov/rt3d_down.htm
- RTDF, 1997. Natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater: Principles and practices. Version 3.0. Prepared by the Industrial Members of the Bioremediation of Chlorinated Solvents Consortium of the Remediation Technologies Development Forum (RTDF). http://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/airwaste/wm/remserv/biotreat/P_Pman.pdf
- Rügge, K., Bjerg, P., Christensen, T., 1998. Natural attenuation of aromatic and chlorinated aliphatic compounds: Comparison of field and laboratory experiments. In: Groundwater Quality: Remediation and Protection. *Proceedings of the GQ '98 Conference, Tübingen, Germany, 21-25 September, pp. 205-211.* IAHS Press, Wallingford, Oxfordshire.

- Rügner H., Teutsch, G., 2002. Aktualisierung geltender Handlungsempfehlungen zur Untersuchung im Hinblick auf eine effektive Nutzung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse bei der Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg"- Bericht des Lehrstuhls für Angewandte Geologie an die Umweltverwaltung Baden-Württemberg; Nov. 2002.
- SADA, 2004. Spatial analysis and decision assistance. Version 4.0. University of Tennessee, USA. <http://www.tiem.utk.edu/~sada/>
- SANDIA, 1999. Site screening and technical guidance for monitored natural attenuation at DOE. Sandia National Laboratories, USA. <http://www.sandia.gov/eeselector/gc/gc/na/mnattoolbox.pdf>
- SANDIA, 2001. MNA toolbox. <http://www.sandia.gov/eeselector/gc/gc/na/mnahome.html>
- Scheutz C., deDurant N., Dennis P., Heisterberg Hansen M., Jörgensen T., Jakobsen R., Cox E., Bjerg P., 2008. Concurrent ethene generation and growth of Dehalococcoides containing vinyl chloride reductive dehalogenase genes during an enhanced reductive dechlorination field demonstration. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, No. 24, pp. 9302-9309.
- Schwille F., Bertsch W., Linke R., Reif W., Zauter S., 1991. Dense chlorinated solvents in porous and fractured media. Model experiments. Third Printing 1991. Lewis Publishers. ISBN 0-87371-121-1. http://cgr.ebs.ogi.edu/schwillebook/SCHWILLE_PANKOW_1988.pdf
- Seagren E., Smets B., Hollander D., Stahl D., Rittmann B. 1998. Total alkalinity as a bioremediation tool. *Natural Attenuation: Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. G.B. Wickramanayake and R.E. Hinchee, Eds. *Proceedings of The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Monterey, CA, May 18-21, 1998. Battelle Press, Columbus, OH. pp. 117-122.
- Semprini L., Kitanidis P., Kampbell D., Wilson J., 1995. Anaerobic transformation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in a sand aquifer based on spatial chemical distributions. *Water Resour. Res.*, Vol. 31, No. 4, pp. 1051-1062.
- Sevee J., White C., Maher D., 2000. An analysis of low-flow groundwater sampling methodology. *Groundwater Monitoring & Research*, Spring 2000, pp. 87-93.
- Shim H., Ryoo D., Barberi P., Wood T., 2001. Aerobic degradation of mixtures of tetrachloroethylene, trichloroethylene, dichloroethylenes and vinyl chloride by toluene-o-xylene monooxygenase of *Pseudomonas stutzeri* OX1. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol. 56, pp. 265-269.
- Sinke A., 2001. Monitored natural attenuation; Moving toward to consensus. http://www.clarinet.at/library/epp_papers/k.pdf
- Sinke A., Heimovaara T., Tonnaer H., v.Veen J., 1998. Decision support system. Natural attenuation. Phase 1. CURNOBIS report 97-1-02. http://www.skbodem.nl/cont_tempstyle01.asp?L=2&id=6444
- Sinke A., leHecho I., 1999. Monitored natural attenuation: review of existing guidelines and protocols. TNO-Nicole report. TNO-MEP R99/313.
- Sinke m.fl., 2001. Decision support model for natural attenuation - Phase 2. Project number 98-1-21. NOBIS-SKB. http://www.skbodem.nl/cont_tempstyle01.asp?L=2&id=6392
- Slater G., Lollar B., Sleep B., Edwards E., 2001. Variability in carbon isotopic fractionation during biodegradation of chlorinated ethenes — Implications for field applications. *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 35, pp. 901-907.
- SLB, 2006a. Schlumberger Inc. www.slb.com.
- SLB, 2006b. Discrete sampling. <http://www.slb.com/media/services/additional/water/equipment/westbay/dissampl.pdf>
- SLB, 2006c. VB Westbay System for multilevel groundwater monitoring. www.slb.com
- SLB, 2006d. Multi-level well completions. Completions in cased wells. Backfilled Completions. www.slb.com

- SLU, 2007. The partial Mann-Kendall test for detection of trend in the presence of covariates. Unit of Applied Statistics and Mathematics. SLU, Sweden.
http://www.etsm.slu.se/ShowPage.cfm?OrgenhetSida_ID=8144
- SNH, 1999. Guidelines for selection of natural attenuation for groundwater restoration. State of New Hampshire, Dept. of Environmental Services, Waste Management Division.
<http://des.state.nh.us/orcb/doclist/na-gw.pdf>
- Solist, 2002. Waterloo System. <http://www.solinst.com/Prod/401/401b.html>
- Solinst, 2006a. CMT Multilevel System. <http://www.solinst.com/Prod/403/403.html>
- Solinst, 2006b. CMT Multilevel System Assembly Manual.
<http://www.solinst.com/Downloads/Inst/403cmt/403cmtManual.pdf>
- Solinst 2006c. Model 408M. Micro Double Valve Pump.
<http://www.solinst.com/Prod/Data/408M.pdf>
- Solinst 2006d. Operating instructions. Model 408M Micro DVP.
<http://www.solinst.com/Prod/408M/408MInst/408MicroDVPInst.pdf>
- Solinst 2006e. CMT Multilevel System. Model 403 Data Sheet.
<http://www.solinst.com/Prod/Data/403.pdf>
- Solinst 2006f. Waterloo System. Model 401 Data Sheet.
<http://www.solinst.com/Prod/Data/401.pdf>
- Solinst, 2006g. WaTerra pump, model 404 Data sheet.
<http://www.solinst.com/Prod/Data/404.pdf>
- Solinst 2006h. <http://www.solinst.com/Prod/Lines/MultilevelSystemsFlash.html>
- Solinst, 2006i. <http://www.solinst.com/Prod/403/403d12.html>
- Solinst, 2006j. High quality groundwater & surface water monitoring instrumentation.
<http://www.solinst.com/Prod/Data/general.pdf>
- Sorenson K., Peterson L., Hinchee R., Ely R., 2000. An estimation of aerobic trichloroethene attenuation using first-order rate estimation. *Bioremediation Journal*, Vol. 4, No 4, pp. 337-357.
- SSG, 2008. GMS - Groundwater modeling system, MODFLOW, MODPATH, MT3D and many other groundwater models. <http://www.geology-software.com/gms-3m-model.html>
- Stein C., Brandon W., McTigue D., 2005. Arsenic behavior under sulfate-reducing conditions: Beware of the “Danger Zone”. SCI Forum, USA.
http://www.epa.gov/sciforum/2005/pdfs/regionposter/Stein_Regions29.pdf
- Stelzer N., Weber S., Nijenhuis I., Gehre M., Kästner M., Richnow H., 2005. Monitoring of in situ biodegradation of groundwater contaminants using a test system (BACTRAP) with ¹³C-labelled substrates.
http://www.bgc.mpg.de/service/iso_gas_lab/gasir2005/presentations/GASIR_Vortrag_2005_FINAL.pdf
- Suarez M., Rifai H., 1999. Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. *Bioremediation Journal*. No 3, pp. 337-362.
- Surfer, 2007. Surfer 8. <http://www.goldensoftware.com/products/surfer/surfer.shtml>
- Suthersan S., Divine C., Potter S., 2009. Remediating large plumes: Overcoming the scale challenge. *Ground Water Monitoring & Remediation*, Vol. 29, No. 1, pp 45-50.
- Taraszki M., Mery C., Mitchell G., 2002. Groundwater quality evaluation using Westbay monitoring well systems, former Fort Ord, California. Draft. Harding ESE, Inc. Proceedings of the National Monitoring Conference, 2002: Washington, DC, USA, National Water Quality Monitoring Council.
- Tibui A., 2006. Biodegradation of aliphatic chlorinated hydrocarbon (PCE, TCE and DCE) in contaminated soil. Undergraduate thesis D-level 20 p. Linköping University, The Tema Institute. URI: urn:nbn:se:liu:diva-7908. ISRN: LIU-TEMA/ES-D-06/05-SE.
http://www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn_nbn_se_liu_diva-7908-1_fulltext.pdf
- TMS, 2002. Seismic reflection technology for the detection of DNAPLs. The National Energy Technology Laboratory, in cooperation with Univ. South Carolina, USA.
<http://www.netl.doe.gov/products/em/IndUnivProg/pdf/2306.pdf>

- TNO, 2003. CORONA at the Brabant Site. Introduction and first results. TNO Environment, Energy and Process Innovation. Knowledge Exchange Meeting Gent 2003.
- Torin L., Rahm N., 2008. Kemptvättarnas och verkstadsindustriernas föroreningar: Gamla synder leder till teknikutveckling för miljöundersökningar. Bygg & Teknik, Nr 1, pp. 83-87.
- Triad, 2008. New Approaches and Innovative Strategies. Advanced Triad concepts. Session 3: Flux-based site management. TRIAD Conference 2008.
http://www.umass.edu/tei/conferences/Triad_PDF/Flux_Workshop_1_Wood.pdf
http://www.umass.edu/tei/conferences/Triad_PDF/Flux_Workshop_2_Crumbling.pdf
http://www.umass.edu/tei/conferences/Triad_PDF/Flux_Workshop_3_Rao.pdf
http://www.umass.edu/tei/conferences/Triad_PDF/Flux_Workshop_4_Falta.pdf
http://www.umass.edu/tei/conferences/Triad_PDF/Flux_Workshop_5_Brooks.pdf
http://www.umass.edu/tei/conferences/Triad_PDF/Flux_Workshop_6_Rao.pdf
- Tuomi P., Vaajasaari K., 2004. Användning av kontrollerad naturlig självrening (NS) vid sanering av förorenade områden. Miljön i Finland 681. Finlands Miljöcentral (SYKE). <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=21426&lan=fi>
- Törneman N., Karlsson L., Englov P., Cox E., Aziz C., Durant N., våren 2009 (denna rapport var ännu ej publicerad vid pressläggning av föreliggande vägledning. Enligt NV:s hemsida ska den utkomma våren 2009, oklart vilka författarna kommer att vara, de angivna antas ingå). Övervakad naturlig självrening av förorenade områden. Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering, Rapport 5893.
<http://www.naturvardsverket.se/sv/Verksamheter-med-miljopaverkan/Efterbehandling-av-fororenade-omraden/Hallbar-Sanering--kunskapsprogram/Rapportsammanfattningar-Hallbar-Sanering/Overvakad-naturlig-sjalvrening-av-fororenade-omraden/>
- UCRL, 1998. Petroleum hydrocarbon cleanup demonstration program final report: Risk-informed decision making at petroleum contaminated sites. Appendix E (Section E-3). A critique of a steady-state analytical method for estimating contaminant degradation rates. UCRL-AR-131771. Department of Defense. Environmental Protection Department. Environmental Restoration Division. Lawrence Livermore National Laboratory. University of California, Livermore, California 94551. <http://www-erd.llnl.gov/library/AR-131771.pdf>
- UFZ, 2006. Anaerobic biodegradation of chlorinated solvents. Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Germany. <http://www.ufz.de/index.php?de=10537>
- UK Environment Agency, 2003. An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface. R&D Publication 133. ISBN : 1844320669.
http://www.clu-in.org/conf/itrc/dnaplpa/dnapl_handbook_final.pdf
- UK Environment Agency, 2004. Mobilising nature's armoury: Monitored Natural Attenuation – dealing with pollution using natural processes.
<http://publications.environment-agency.gov.uk/pdf/SCHO0104BHTD-e-e.pdf?lang=e>
- US DOE, 2000. Ribbon NAPL Sampler. DOE/EM-0522. OST/TMS ID 2238. U.S. Department of Energy. <http://apps.em.doe.gov/ost/pubs/itsrs/itsr2238.pdf>
- US DOE, 2004. Natural attenuation monitor. Issue 2. US Department of Energy.
<http://www.srs.gov/general/pubs/nam.pdf>
- US DOE, 2005. Natural attenuation monitor. Issue 4. US Department of Energy.
http://www.srs.gov/general/pubs/nam_august_05.pdf
- US DOE, 2006. Enhanced attenuation: A reference guide on approaches to increase the natural treatment capacity of a system. Prepared for the U.S. Department of Energy by Westinghouse Savannah River Company. WSRC-TR-2005-00198, Rev.0.
http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/tce/DOE_EA_doc.pdf
- US DOE, 2006b. Enhanced attenuation: A reference guide on approaches to increase the natural treatment capacity of a system. Prepared for the U.S. Department of Energy by Westinghouse Savannah River Company. WSRC-STI-2006-00083, Rev.1.
<http://sti.srs.gov/fulltext/WSRC-STI-2006-00083.pdf>

- US DOE, 2006c. Mass balance: A key to advancing monitored and enhanced attenuation for chlorinated solvents. *Prepared for the U.S. Department of Energy by Westinghouse Savannah River Company. WSRC-STI-2006-00082, Rev. 0.*
<http://sti.srs.gov/fulltext/WSRC-STI-2006-00082.pdf>
- US DOE, 2006d. Characterization and monitoring of natural attenuation of chlorinated solvents in ground water: A systems approach. *Prepared for the U.S. Department of Energy by Westinghouse Savannah River Company. WSRC-STI-2006-00084, Rev. 1.*
<http://sti.srs.gov/fulltext/WSRC-STI-2006-00084.pdf>
- US DOE, 2006e. RT3D reaction modules for natural and enhanced attenuation of chloroethanes, chloroethenes, chloromethanes, and daughter products. Prepared by Pacific Northwest National Laboratory. Publication: PNNL-15938.
http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-15938.pdf
- US DOE, 2006f. Natural and enhanced attenuation of chlorinated solvents using RT3D. Prepared by Pacific Northwest National Laboratory. Publication: PNNL-15937.
http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-15937.pdf
- US EPA, 1989a. Statistical analysis of ground-water monitoring data at RCRA facilities. Interim final guidance. Office of Solid Waste Management Division, Washington D.C.
- US EPA, 1989b. An evaluation of trend detection techniques for use in water quality monitoring programs. Environmental Research Laboratory. Office of Research and Development. U.S. EPA, Corvallis, OR.
- US EPA, 1991. Ground Water Issue. Dense Nonaqueous Phase Liquids. EPA/540/4-91-002. <http://www.epa.gov/ahaazvuc/download/issue/issue8.pdf>
- US EPA, 1992. Estimating potential for occurrence of DNAPL at Superfund sites. Publication: 9355.4-07FS. <http://www.hanford.gov/dqo/project/level5/edn.pdf>
- US EPA, 1995a. Ground Water Issue. Light Nonaqueous Phase Liquids. EPA/540/S-95/500. <http://www.epa.gov/ahaazvuc/download/issue/lnapl.pdf>
- US EPA, 1995b. Nonaqueous phase liquids compatibility with materials used in well construction, sampling, and remediation. EPA/540/S-95/503
<http://www.epa.gov/ada/download/issue/napl.pdf>
- US EPA, 1996. Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures. EPA/540/S-95/504. <http://www.epa.gov/ada/download/issue/lwflw2a.pdf>
- US EPA, 1996b. Soil screening guidance: Technical background document (flera deldokument samlade på samma internetsida)
<http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/toc.htm>
- US EPA, 1997. Bioscreen. Hemsida 2007:
<http://www.epa.gov/ada/csmos/models/bioscrn.html>
- US EPA, 1998. Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington DC, EPA/600/R-98/128.
<http://www.epa.gov/ada/download/reports/protocol.pdf>
- US EPA, 1999. Use of monitored natural attenuation at Superfund, RCRA Corrective action, and Underground Storage Tank sites. OSWER Directive 9200.4-17P. April 21, 1999.
- US EPA, 1999a. Use of monitored natural attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and underground storage tank sites. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, OSWER Directive 9200.4-17P, April 1999 (draft issued December 1997).
<http://www.epa.gov/tio/download/reg/d9200417.pdf>
- US EPA, 1999b. Draft EPA Region 4 suggested practices for evaluation of a site for Natural attenuation (biological degradation) of chlorinated solvents. Version 3.1. United States Environmental Protection Agency, Region 4, November 1999.
<http://www.epa.gov/region4/waste/ots/protoexp.pdf>
- US EPA, 1999c. Monitored natural attenuation of chlorinated solvents. U.S. EPA Remedial Technology Fact Sheet. EPA/600/F-98/022.
<http://www.epa.gov/ada/download/fact/chl-solv.pdf>

- US EPA, 1999d. Microbial processes affecting monitored natural attenuation of contaminants in the subsurface. Ground Water Issue. EPA/540/S-99/001
<http://www.epa.gov/ada/download/issue/microbial.pdf>
- US EPA, 2000. Bioplume III. Version 1.0 - September 1997. Ground Water and Ecosystems Restoration Research. US Environmental Protection Agency, USA
<http://epa.gov/ada/csmos/models/bioplume3.html>
- US EPA, 2001. Evaluation of the protocol for natural attenuation of chlorinated solvents: Case study at the Twin Cities Army Ammunition Plant. EPA/600/R-01/025.
http://www.epa.gov/ada/download/reports/epa_600_r01_025.pdf
- US EPA, 2001b. Treatment technologies for site cleanup: Annual status report (Tenth edition), EPA-542-R-01-004.
- 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. Version 2.2 från år 2002. BIOCHLOR för Excel 97 och för Excel 2000:
<http://www.epa.gov/ada/csmos/models/biochlor.html>
Obs! Se not som lagts ut av US EPA, 2007, om BIOCHLOR på sidan
<http://www.epa.gov/ada/csmos/domenico.html>
- US EPA, 2003. OnSite online tools for site assessment. Modelling subsurface transport of petroleum hydrocarbons. <http://www.epa.gov/athens/onsite/index.html>
- US EPA, 2003b. <http://www.epa.gov/ATHENS/learn2model/part-two/onsite/uncertainty02.htm>
- US EPA, 2003c. Modeling subsurface transport of petroleum hydrocarbons: Simulations & calculators. <http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/index.html>
- US EPA, 2004. Characterization and monitoring. Technology tools. (databas, senast uppdaterad mars 2004). US Environmental Protection Agency.
http://www.clu-in.org/char1_tech.cfm
- US EPA, 2004b. Performance monitoring of MNA remedies for VOCs in ground water. EPA/600/R-04/027.
<http://www.epa.gov/ada/download/reports/600R04027/600R04027.pdf>
- US EPA, 2004c. Site characterization technologies for DNAPL investigations. Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G). EPA 542-R-04-017.
<http://www.epa.gov/tio/download/char/542r04017.pdf>
- US EPA, 2004d. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: A guide for corrective action plan reviewers (EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007; and EPA 510-R-04-002). Chapter IX - Monitored Natural Attenuation, EPA 510-R-04-002. http://www.epa.gov/OUST/pubs/tum_ch9.pdf
- US EPA, 2006. Mass Flux Toolkit. v. 1.0. Excelbaserat dataprogram som kan laddas ned via
<http://www.clu-in.org/software/>
Direktlänk: <http://www.gsi-net.com/Software/massfluxtoolkit.asp>
Alternativt 1: http://www.gsi-net.com/Software/massflx_dl/main_massflx.asp
Alternativ 2: http://www.gsi-net.com/Software/massflx_dl/MassFluxToolkit.zip
- US EPA, 2006b. Data quality assessment: Statistical methods for practitioners. EPA QA/G-9S. EPA/240/B-06/003.
<http://www.epa.gov/quality/qs-docs/g9s-final.pdf>
- US EPA, 2006c. Data quality assessment: A reviewer's guide. EPA QA/G-9R. EPA/240/B-06/002. <http://www.epa.gov/quality/qs-docs/g9r-final.pdf>
- US EPA, 2006d. Evaluation of the role of Dehalococcoides organisms in the natural attenuation of chlorinated ethylenes in ground water. EPA/600/R-06/029.
<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/600R06029/600R06029.pdf>
- US EPA, 2007. CSMoS comments on the potential limitations of the Domenico-based fate and transport models. <http://www.epa.gov/ada/csmos/domenico.html>
- US EPA, 2007b. REMChlor, Version 1.0 – 2007.
<http://www.epa.gov/ada/csmos/models/remchlor.html>

- US EPA, 2008. Development of Bioplume4 model for fuels and chlorinated solvent biodegradation. US Environmental Protection Agency.
<http://nsdl.org/resource/2200/20061123113509976T>
http://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=155947
http://oaspub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p_download_id=486199
- USGS, 1997. Natural attenuation of chlorinated organic compounds in a freshwater tidal wetland, Aberdeen Proving Ground, Maryland.
<http://www.diffusionsampler.org/Documents/WRIR-97-4171.pdf>
- USGS, 2000. Natural attenuation of chlorinated volatile organic compounds in ground water at Area 6, Naval Air Station Whidbey Island, Washington.
U.S. Geological Survey / US Naval Command.
http://water.usgs.gov/pubs/wri/wri004060/pdf/wrir00_4060_Report.pdf
- USGS, 2001. Monitored natural attenuation (MNA): Assessment, prediction, and verification.
U.S. Geological Survey / US Naval Command.
http://enviro.nfesc.navy.mil/erb/erb_a/support/rits/presentations/2001-3-mna.pdf
- USGS, 2001b. Users guide for polyethylene-based passive diffusion bag samplers. Report 01-4060; Report 01-4061. U.S. Geological Survey.
<http://www.diffusionsampler.org/Documents/Vrobesky%202001%20Part1%20Deploy%20Recov%20DataInterp%20Quality.pdf>
- USGS, 2002. Natural attenuation of chlorinated volatile organic compounds in ground water at operable Unit 1, Naval Undersea Warfare Centre, Division Keyport, Washington. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
<http://water.usgs.gov/pubs/wri/wri024119/pdf/WRIR024119.pdf>
- USGS, 2002b. National field manual for the collection of water-quality data. Book 9; Chapter A2. Selection of equipment for water sampling. US Geological Survey.
http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter2/Chapter2_V2uncompressed.pdf
- USGS, 2003. Methodology for estimating times of remediation associated with monitored natural attenuation. U.S. Geological Survey / US Naval Command. *Water-Resources Investigations Report 03-4057*.
<http://water.usgs.gov/pubs/wri/wri034057/pdf/WRIR-03-4057.pdf>
- USGS, 2006. Description, properties, and degradation of selected volatile organic compounds detected in ground water — A review of selected literature. Open-File Report 2006-1338. U.S. Geological Survey. <http://pubs.usgs.gov/of/2006/1338/pdf/ofr2006-1338.pdf>
- USGS, 2006a. U.S. Geological Survey. <http://toxics.usgs.gov/highlights/bat3/index.html>
- USGS, 2006b. U.S. Geological Survey. http://toxics.usgs.gov/photo_gallery/bat3.html
- VanEekert M., m.fl., 1998. Degradation and fate of carbon tetrachloride in unadapted methanogenic granular sludge. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64(7), pp 2350-2356.
- van der Kamp G., Luba L., Cherry J., Maathuis H., 1994. Field study of a long and very narrow contaminant plume. *Ground Water*. Vol. 32, no. 6, pp 1008-1016.
- van Dijk, 2005. Groundwater samples and monitoring wells.
http://www.iet-pub.com/pdf/iet/2005/09/iet200509_050.pdf
- Vogel, T., McCarty P., 1987. Abiotic and biotic transformation of 1,1,1-trichloroethane under methanogenic conditions. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 21, No. 12, pp. 1208-1213.
- Vrobesky D., Chapelle F., 2002. Hydrogen measurements and redox dynamics in ground-water systems. I Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-water Restoration Workshop Summary Dallas, Texas - April 25-27, 2000. EPA/600/R-02/002. pp. 19-20. http://www.epa.gov/ada/download/reports/epa_600_r02_002.pdf
- Wallenberg R., 2008. Funktionella material. Nanotillämpningar 2. Undervisningsmaterial. The National Center for HREM, Lund University.
http://www.materialkemi.lth.se/for_students/courses/course_documents/material_o_polymer/Nanotillamp%202.pdf
- Wang J., Cutright T., 2001. Aerobic whole-cell and enzymatic degradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene for waste minimization. Great Lakes Civil Engineering Graduate Student Research Symposium, 2001.
<http://ecivwww.cwru.edu/civil/aaj2/2001abs/WangandCutright.htm>

- Waterra, 2006a. Inertial pumps. User Guide.
<http://www.waterra.com/pages/productpages/inertial.html>
- WaterraUK, 2006. CMT Multilevel System. <http://www.waterrauk.com/PDF/CMT7.pdf>
- WaterraUK, 2006b. Waterra inertial pumps.
<http://www.waterrauk.com/pages/InertialPumps.asp>
- WDNR, 2001. Mann-Kendall statistical test. Wisconsin Department of Natural Resources.
<http://www.dnr.state.wi.us/org/aw/rr/archives/pubs/4400-215.zip>
- WDNR, 2003. Understanding chlorinated hydrocarbon behaviour in groundwater: Investigation, assessment and limitations of monitored natural attenuation. Wisconsin Department of Natural Resources. RR699.
<http://www.dnr.state.wi.us/org/aw/rr/archives/pubs/RR699.pdf>
- WDNR, 2003b. Guidance on natural attenuation for petroleum releases. Wisconsin Department of Natural Resources. PUB-RR-614. Se även referensen DNR, 2007.
<http://www.dnr.state.wi.us/org/aw/rr/archives/pubs/RR614.pdf>
- Weaver J., Wilson J., Kampbell D., 1997. Extraction of degradation rate constants from the St. Joseph, Michigan, trichloroethene site. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, Hyatt Regency Dallas, Dallas, TX, September 11-13, 1996*, EPA/540/R-97/504. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC.
<http://www.epa.gov/ordntrnt/ORD/WebPubs/natural/natural.pdf>
- Weaver J., Tebes-Stevens C., Wolfe K., 2002. Uncertainty in model predictions – Plausible outcomes from estimates of input ranges. *Presented at Brownfields 2002, Charlotte, North Carolina, Nov 13-15, 2002*. <http://www.epa.gov/ATHENS/learn2model/part-two/onsite/doc/UncertaintyInModelPredictions.pdf>
- Weiss J., Cozzarelli I., 2008. Biodegradation in contaminated aquifers: Incorporating microbial/molecular methods. *Ground Water*, Vol. 46 No. 2, pp.305-322.
- West M., Kueper B., Unger M., 2007. On the use and error of approximation in the Domenico (1987) solution. *Ground Water*, Vol. 45, No 2, pp. 126–135.
- West W., 2008. Internet resources for statistical education. Internetsida med Java-baserade statistikprogram. <http://www.stat.tamu.edu/~west/>
- Wiedemeier T., Swanson M., Moutoux D., Gordon K., Wilson J., Wilson B., Kampbell D., Hansen J., Haas P., Chapelle F., 1996. Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater. AFCEE, Texas.
- Wiedemeier T., Swanson M., Moutoux D., Wilson J., Kampbell D., Hansen J., Haas P., 1997. Overview of the technical protocol for natural attenuation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in ground water under development for the U.S. Air Force Center for Environmental Excellence. *Proceedings of the Symp on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, Dallas, TX, Sept 11-13, 1996*, EPA/540/R-97/504. U.S. EPA. <http://www.epa.gov/ordntrnt/ORD/WebPubs/natural/natural.pdf>
- Wiedemeier T., Chapelle F., 1998. Technical guidelines for evaluating monitored natural attenuation of petroleum hydrocarbons and chlorinated solvents in ground water at Naval and Marine Corps facilities: Internal report prepared for South-west Division Naval Facilities Engineering Command, Southern Division Naval facilities Engineering Command, and Engineering Field Activity, NW.
- Wiedemeier T., Rifai H., Newell C., Wilson, J., 1999. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley and Sons, Inc. ISBN 0471197491.
- Wiedemeier T., Wilson J., Kampbell D., Miller R., Hansen J., 1999b. 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.
- Wiedemeier T., Lukas M., Haas P., 2000. Designing monitoring programs to effectively evaluate the performance of natural attenuation. I Wiedemeier, T., and Haas, P.: *Ground Water Monitoring and Remediation*, Vol. 22, No. 3. Artikeln är en kort version av följande: <http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/MonitoredNaturalAttenuation/ltn.pdf>

- Wiedemeier, T., 2000b. Natural attenuation of chlorinated solvents - Performance and cost results from multiple air force demonstration sites.
<http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/MonitoredNaturalAttenuation/chlorinated.ppt>
- Wiedemeier T., Barden M., Haas P., Dickson Z., 2006. Designing monitoring programs to effectively evaluate the performance of natural attenuation. *Practical Handbook of Environmental Site Characterization and Ground-Water Monitoring*. 2:nd Ed. Edited by David M. Nielsen. <http://www.thwiedemeier.com/pdf/Long-Term%20Monitoring/LTM%20Book%20Chapter.pdf>
- Wilson J., Kampbell D., Weaver J., 1996. Environmental chemistry and the kinetics of biotransformation of chlorinated organic compounds in ground water. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, Dallas, Tx, Sept 11-13, 1996*, pp. 133-136. EPA/540/R-97/504. U.S. EPA.
<http://www.epa.gov/ordntrnt/ORD/WebPubs/natural/natural.pdf>
- Wilson B., Wilson J., Luce D., 1996b. Design and interpretation of microcosm studies for chlorinated compounds. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, Dallas, TX, Sept. 11-13, 1996*, pp. 21-28.
<http://www.epa.gov/ordntrnt/ORD/WebPubs/natural/natural.pdf>
- Wilson, J., 2002. Current state of practice for evaluation of oxidation reduction processes important to the biological and chemical destruction of chlorinated organic compounds in ground water. I Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-water Restoration Workshop Summary Dallas, Texas - April 25-27, 2000. EPA/600/R-02/002. pp. 29-34.
http://www.epa.gov/ada/download/reports/epa_600_r02_002.pdf
- Wood R., 2005. Modeling application of hydrogen release compound to effect in situ bioremediation of chlorinated solvent contaminated groundwater. Thesis. AFIT/GEM/ENV/05M-14. Air Force Institute of Technology. Wright-Patterson Air Force Base, Ohio. USA.
<http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA434317&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf>
Dokumentet i referensbiblioteket kallar "Wood R 2005.pdf"
- Wrenn B., 2004. Enhanced reductive dechlorination through biological interactions with Zero-Valent Iron. Environmental Engineering Science Program Civil Engineering Department Washington University St. Louis, MO. FRTR Meeting 9 June 2004.
http://www.frtr.gov/pdf/meetings/j--wrenn_09jun04.pdf
- WRHSRC, 2003. Field Studies of Cometabolism. Western Region Hazardous Substance Research Center. http://wrhsrc.oregonstate.edu/briefs/brief_3.htm
- WSDE, 2005. Guidance on remediation of petroleum-contaminated ground water by natural attenuation. Washington State Dept. of Ecology.
<http://www.ecy.wa.gov/pubs/0509091.pdf>
- WSRC, 2000. Gaining regulator acceptance of natural attenuation as a remediation tool. WSRC-MS-2000-00455. <http://sti.srs.gov/fulltext/ms2000455/ms2000455.html>
- WSRC, 2003. Historical and retrospective survey of monitored natural attenuation: A line of inquiry supporting monitored natural attenuation and enhanced passive remediation of chlorinated solvents. Westinghouse Savannah River Company Savannah River Site, Aiken, SC 29808. WSRC-TR-2003-00333.
<http://sti.srs.gov/fulltext/tr2003333/tr2003333.pdf>
Marginellt uppdaterad 2004, se WSRC, 2004c.
- WSRC, 2004a. Baseline natural attenuation processes: Lines of inquiry supporting monitored natural attenuation of chlorinated solvents. Westinghouse Savannah River Company Savannah River Site, Aiken, SC 29808. WSRC-TR-2003-00329.
<http://sti.srs.gov/fulltext/tr2003329/tr2003329.pdf>
- WSRC, 2004b. Compatibility of alternative chlorinated solvent source treatment strategies with monitored natural attenuation. Westinghouse Savannah River Company. WSRC-MS-2004-00236. <http://sti.srs.gov/fulltext/ms2004236/ms2004236.pdf>

- WSRC, 2004c. Historical and retrospective survey of monitored natural attenuation: A line of inquiry supporting monitored natural attenuation and enhanced passive remediation of chlorinated solvents. Westinghouse Savannah River Company Savannah River Site, Aiken, SC 29808. WSRC-TR-2003-00333 r1.
<http://sti.srs.gov/fulltext/tr2003333r1/tr2003333r1.pdf>
- WSRC, 2004d. Multiple lines of evidence used to evaluate natural attenuation and enhanced remediation of chlorinated solvents. Westinghouse Savannah River Company Savannah River Site, Aiken, SC 29808. WSRC-TR-2003-00331.
<http://sti.srs.gov/fulltext/tr2003331/tr2003331.pdf>
- WSRC, 2006. Monitored natural attenuation of chlorinated solvents – Moving beyond reductive dechlorination. Washington Savannah River Company. WSRC-MS-2006-00201.
<http://sti.srs.gov/fulltext/2006/MS2006201.pdf>
- WSRC, 2006b. Advancing the science of natural and enhanced attenuation for chlorinated solvents. Final technical document for the monitored natural attenuation and enhanced attenuation for chlorinated solvents project. Washington Savannah River Company, Savannah River National Laboratory. WSRC-STI-2006-00377, Final.
<http://www.mnaecvocs.com/KeyTechnicalDocuments/WSRC-STI-2006-00377%20final.pdf>
- WSRC, 2006c. Scenarios evaluation tool for chlorinated solvent MNA. A research study of the monitored natural attenuation/enhanced attenuation for chlorinated solvents technology alternative project. Washington Savannah River Company, Savannah River National Laboratory. WSRC-STI-2006-00096, Rev. 0.
<http://sti.srs.gov/fulltext/WSRC-STI-2006-00096.pdf>
- WSRC, 2006d. Enhanced attenuation: A reference guide on approaches to increase the natural treatment capacity of a system. WSRC-STI-2006-00083, Rev.1. Washington Savannah River Company, Savannah River National Laboratory.
http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/dnapl/Treatment_Technologies/EA-Ref-Guide-2006.pdf
- Denna ref. är i princip densamma som US DOE, 2006b.
- WSRC, 2006e. Developing an MNA Modeling Tool based on RT3D: 3 Reports.
1/ Natural and Enhanced Attenuation of Chlorinated Solvents Using RT3D
2/ RT3D Reaction Modules for Natural and Enhanced Attenuation of Chloroethanes, Chloroethenes, Chloromethanes, and Daughter Products
3/ rtFlux: RT3D Flux Plane Utility.
WSRC-STI-2006-00174, Rev. 0. Washington Savannah River Company, Savannah River National Laboratory.
<http://sti.srs.gov/fulltext/WSRC-STI-2006-00174.pdf>
- Wymore R., Hope Lee M., Keener W., Miller A., Colwell F., Watwood M., Sorenson Jr K., 2007. Field evidence for intrinsic aerobic chlorinated ethene cometabolism by Methanotrophs expressing soluble methane monooxygenase. *Biorem. J.*, Vol. 11, No. 3, pp. 125-139.
- Xu M., Eckstein Y., 1995. Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and scale. *J. Ground Water*, Vol. 33, No. 6, pp 905-908.
- Yang Y., Pesaro M., Sigler W., Zeyer J., 2005. Identification of microorganisms involved in reductive dehalogenation of chlorinated ethenes in an anaerobic microbial community. *Water Res.*, Vol. 39, No. 16, pp. 3954-3966.
- Young H., 2001. Quantitative validation of a model of chlorinated ethene natural attenuation. Thesis. AFIT/GEE/ENV/01M-25. Air Force Institute of Technology. Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA.
https://www.afresearch.org/skins/rims/q_mod_be0e99f3-fc56-4ccb-8dfe-670c0822a153/q_act_downloadpaper/q_obj_e6c1c080-3511-498b-b672-f485e22bffc3/display.aspx?rs=enginespage

- Zhang J., Joslyn A., Chiu P., 2006. 1,1-Dichloroethene as a predominant intermediate of microbial trichloroethene reduction. Environ. Sci. Technol., Vol. 40, No. 6, pp. 1830-1836.
- Zinder S., 2000. Reductive dechlorination – overview. Dept. Microbiol, Cornell Univ. USA. <http://www.hgl.com/Serdp/technicl.htm>
- Öberg T., 2008. <http://www.tomasoberg.com/>



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