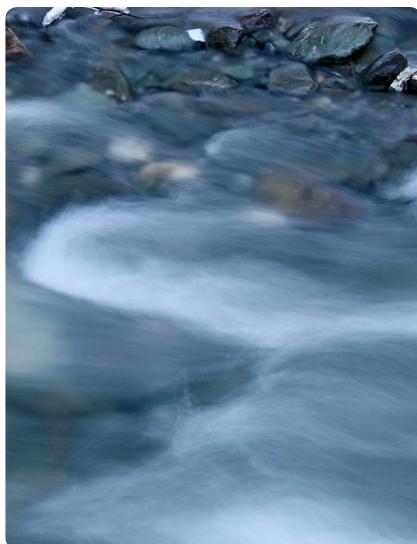


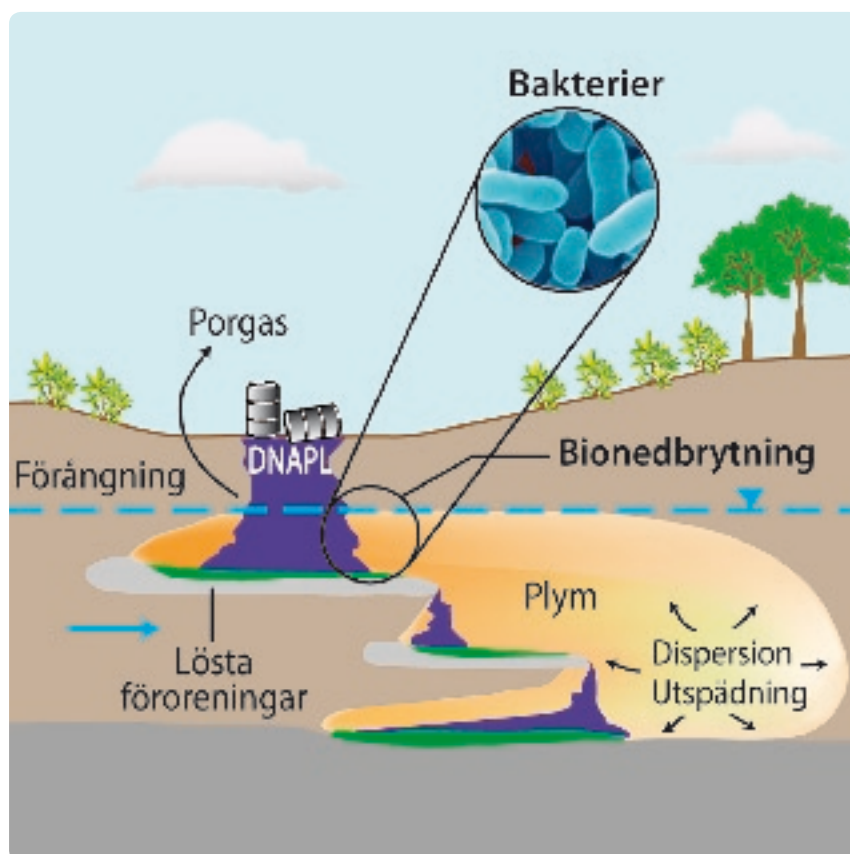
Övervakad Naturlig Självrening som åtgärdsstrategi på förorenade områden

RAPPORT 5893 • APRIL 2009



Kunskapsprogrammet

**HÅLLBAR
SANERING**



Övervakad Naturlig Självrening som åtgärdsstrategi på förorenade områden

Niklas Törneman, SWECO Environmental AB

Lars Karlsson, SWECO Environmental AB

Peter Englov, SWECO Environmental AB

Evan E. Cox, GeoSyntec

Neal D. Durant, GeoSyntec

Carol Azziz, GeoSyntec

Jarl Dall-Jepsen, COWI

Torben Højbjerg Jørgensen, COWI

Beställningar

Ordertel: 08-505 933 40

Orderfax: 08-505 933 99

E-post: natur@cm.se

Postadress: CM Gruppen AB, Box 110 93, 161 11 Bromma

Internet: www.naturvardsverket.se/bokhandeln

Naturvårdsverket

Tel 08-698 10 00, fax 08-20 29 25

E-post: registrator@naturvardsverket.se

Postadress: Naturvårdsverket, SE-106 48 Stockholm

Internet: www.naturvardsverket.se

ISBN 978-91-620-5893-7.pdf

ISSN 0282-7298

Elektronisk publikation

© Naturvårdsverket 2009

Tryck: CM Gruppen AB, Bromma 2009

Illustration: SWECO Environment AB, 2008 och Geosyntec Consultants, 2006

Förord

Ett av riksdagens miljömål är Giftfri miljö, och i detta mål ingår att efterbehandla och sanera förorenade områden. Brist på kunskap om risker med förorenade områden och hur de bör hanteras har identifierats som hinder för ett effektivt saneringsarbete. Naturvårdsverket har därför initierat kunskapsprogrammet Hållbar Sanering.

Föreliggande rapport redovisar projektet ”Övervakad naturlig självrening” som har genomförts inom Hållbar Sanering. Denna rapport är avsedd att ge en introduktion till användandet av Övervakad Naturlig Självrening (ÖNS) som en åtgärdsmetod vid efterbehandling av förorenat grundvatten. Rapporten är riktad till berörda problemägare, myndigheter, konsulter och entreprenörer.

Rapporten innehåller en översikt över de viktigaste naturliga självreningsprocesserna för de vanligaste grupperna av organiska och oorganiska ämnen samt en genomgång av metoder för att utvärdera om ÖNS kan beaktas som en tillämplig åtgärdsmetod. De flesta metoder och modeller som redovisas har utvecklats i Nordamerika där användningen av ÖNS är vanlig. Några av angreppssätten tillämpas idag ställvis i Västeuropa. Utvecklingen av både teoretiska och analytiska ÖNS-metoder har skett snabbt under de två senaste decennierna och en förhållandevis intensiv utveckling pågår fortfarande.

I rapporten redovisas vidare en arbetsgång för att utvärdera om ÖNS är en tillämplig åtgärdsmetod för ett givet efterbehandlingsobjekt. Rapporten innehåller också en fallstudie för att exemplifiera hela arbetsgången samt (i bilagor) flera fallstudier som exemplifierar viktiga delar av arbetsgången vid efterbehandlingsprojekt i USA och Danmark.

Det är viktigt att framhålla att denna rapport inte kan nyttjas som enda underlag för att genomföra ett ÖNS-projekt. Detta måste baseras på många platsspecifika faktorer. Behandlingstester erfordras ofta, och expertis bör involveras i det slutliga ställningstagandet om ÖNS kan användas eller ej. Det bör dessutom framhållas att den redovisade arbetsgången inte nödvändigtvis passar i alla situationer.

Rapporten har tagits fram av SWECO Environment AB (tidigare SWECO VIAK AB) i samverkan med konsultföretagen GeoSyntec, USA/Canada. Även COWI A/S, Danmark har medverkat med exempel på hur ÖNS används i Danmark. De personer som har deltagit i arbetet är Niklas Törneman (projektledare), Lars Karlsson och Peter Englov, SWECO Environment AB, Evan E. Cox, Neal D. Durant, Carol Azziz, GeoSyntec samt Jarl Dall-Jepsen och Torben Højbjerg Jørgensen, COWI. Kontaktperson för Hållbar Sanering har varit Bo Svensson vid Linköpings universitet.

Naturvårdsverket har inte tagit ställning till innehållet i rapporten. Författarna svarar ensamma för innehåll, slutsatser och eventuella rekommendationer.

Naturvårdsverket april 2009

Innehåll

SAMMANFATTNING	9
SUMMARY	13
1 INLEDNING	16
1.1 Bakgrund	16
1.2 Syfte	17
1.3 Avgränsningar	19
1.4 Läsanvisning	19
1.5 Referenser	22
2 EN INTRODUKTION TILL ÖNS	23
2.1 Vad är ÖNS?	23
2.2 Viktiga naturliga självreningsprocesser	23
2.3 När är ÖNS tillämpligt?	24
2.4 Gynnsamma miljöfaktorer för ÖNS	24
2.5 Verktyg och modeller	25
2.6 Metodik för genomförande av ÖNS.	26
2.6.1 Inledande utvärdering	26
2.6.2 Fördjupad utvärdering	27
2.7 Referenser	30
3 NATURLIGA SJÄLVRENINGSPROCESSER	31
3.1 Naturliga självreningsmekanismer – en översikt	31
3.2 Biologiska självreningsmekanismer	40
3.2.1 Grundläggande mikrobiologi	40
3.2.2 Biologiska nedbrytningsmekanismer	42
3.2.3 Geokemiska indikatorer på biologisk aktivitet	44
3.3 Kemiska självreningsmekanismer	45
3.3.1 Hydrolys	45
3.3.2 Substitution och eliminationsreaktioner	46
3.3.3 Järnbaserade reaktioner	47
3.3.4 Kemisk fällning	48
3.3.5 Sorption	48
3.4 Fysikaliska självreningsmekanismer	51
3.4.1 Retardation	51
3.4.2 Dispersion	52
3.4.3 Utspädning	53
3.4.4 Förångning	53
3.5 Referenser	54

4 SJÄLVRENINGSMÖNSTER	56
4.1 Biologisk nedbrytning	56
4.1.1 Aerob oxidation	56
4.1.2 Anaerob oxidation	60
4.1.3 Reduktiv deklorinering	63
4.1.4 Sekventiella biologiska nedbrytningsmönster	66
4.2 Abiotisk nedbrytning	71
4.2.1 Kemiska självreningsreaktioner	71
4.2.2 Fysikalisk självrening	73
4.3 Viktiga frågor att överväga när ÖNS-mönster utvärderas	76
4.4 Referenser	77
5 ÖNS-VERKTYG OCH MODELLER	79
5.1 Screeningmodeller	79
5.1.1 BIOSCREEN	79
5.1.2 BIOCHLOR	82
5.1.3 CoronaScreen	84
5.1.4 DeMoNA	86
5.1.5 NAS	87
5.1.6 SourceDK	89
5.1.7 Biobalance	90
5.1.8 Sammanfattning om screeningmodeller	92
5.2 Numeriska flödes- och transportmodeller	94
5.2.1 MODFLOW	94
5.2.2 MT3DMS	95
5.2.3 RT3D	96
5.2.4 BIOPLUME III	96
5.3 Geokemiska modeller	98
5.3.1 PHREEQC	98
5.3.2 The Geochemist's Workbench®	98
5.4 Verktyg för visualisering	99
5.4.1 Diagramtyper i Excel	99
5.4.2 Geografiska InformationsSystem (GIS)	100
5.4.3 SEQUENCE	100
5.5 Verktyg för utvärdering av kontrollprogram	101
5.5.1 MAROS	102
5.5.2 GTS	102
5.6 Referenser	102
6 TILLÄMPNINGAR	104
6.1 USA	104
6.2 Danmark	106
6.2.1 Myndigheters ansvar och styrande rekommendationer	106
6.2.2 Vilken metodik används i Danmark?	106
6.2.3 Tillämpning av ÖNS i Danmark	108

6.3	Sverige	109
6.4	Referenser	110
7	METODIK FÖR UTVÄRDERING	113
7.1	Steg 1. Fastställande av åtgärds mål	115
7.2	Steg 2: Inledande analys	115
7.3	Steg 3: Upprättande av konceptuell modell	117
7.3.1	Preliminär konceptuell modell	117
7.3.2	Slutlig konceptuell modell	119
7.3.3	Insamling av ytterligare data	119
7.4	Steg 4: Detaljerad utvärdering	121
7.4.1	Första bevisvägen – Minskar föroreningskoncentrationen?	121
7.4.2	Andra bevisvägen (geokemiska mönster och självreningshastigheter)	124
7.4.3	Den tredje bevisvägen	126
7.5	Steg 5: ÖNS-beräkningar och -modellering	127
7.5.1	Beräkningar innan användandet av modeller	127
7.5.2	Simulering av naturlig självrening med hjälp av en Screeningmodell	132
7.5.3	Simulering av naturlig självrening med en numerisk modell	133
7.6	Steg 6: Exponeringsanalys	133
7.7	Steg 7: Godkännande från lagstiftande myndighet och andra intressenter?	134
7.8	Steg 8: Långsiktig övervakning	134
7.9	Referenser	137
8	EXEMPEL PÅ ÖNS-UTVÄRDERING	140
8.1	Platsbeskrivning	140
8.1.1	Historia och nulägesbeskrivning	140
8.1.2	Geologi, hydrologi och hydrogeologi	141
8.1.3	Föroreningssituation	143
8.2	Utvärderingsprocessen	146
8.2.1	Steg 1 - Fastställande av åtgärds mål	146
8.2.2	Steg 2 – Utvärdera tillgängliga data och utför en inledande utvärdering.	146
8.2.3	Steg 3 – Detaljerad utvärdering	148
8.2.4	Steg 4 – Detaljerad ÖNS-utvärdering	151
8.2.5	Steg 5 - Modellering av naturlig självrening	159
8.2.6	Steg 6 – Exponeringsanalys	166
8.2.7	Steg 7 – Godkännande från ansvariga myndigheter och andra intressenter	166
8.2.8	Steg 8 – Långsiktigt kontrollprogram	167
BILAGA 1 - PROJEKTEXEMPEL FRÅN DANMARK		169
	Projektexempel med bränslekolväten	170
	Bakgrund och undersökningar	170
	Tolkning och utvärdering	172
	Projektexempel med klorerade lösningsmedel	172
	Projektexempel från deponi	175
	Referenser	179

BILAGA 2 - PROJEKTEXEMPEL FRÅN USA	181
Bakgrund	182
Platsbeskrivning	182
Bevisväg 1, massreduktion av 1,2-DCA	183
Bevisväg 2, geokemiska bevis	184
Bevisväg 3, direkta bevis	186
Reduktiv dihaloeliminering av 1,2-DCA	186
Anaerob oxidation av 1,2-DCA under nitratreducerande förhållanden	187
Aerob oxidation av 1,2-DCA	188
Slutsatser	189
Referenser	190
BILAGA 3 - STATISTISKA METODER	191
Regression	192
Mann-Kendall analys	193
Referenser	195

Sammanfattning

Det finns en rad metoder tillgängliga för att sanera förorenat grundvatten varav flertalet baseras på en aktiv insats, där man påskyndar och stimulerar den kemiska eller biologiska nedbrytningen av föroreningar i grundvatten antingen direkt i akvifären eller vid uppumpning och behandling. Dessa metoder kräver ofta påtagliga insatser vilket är motiverat när tydliga exponeringsrisker föreligger.

En alternativ strategi när mindre tydliga exponeringsrisker föreligger är att utnyttja naturliga självreningsprocesser för riskreduktion. Dessa processer definieras som alla kombinationer av fysiska, kemiska eller biologiska processer, som utan mänsklig inverkan reducerar massa, toxicitet, mobilitet, volym eller koncentration av föroreningar i jord eller grundvatten. Övervakad naturlig självrening (ÖNS) innebär att dessa självreningsprocesser utvärderas och övervakas för att utreda om den riskreduktion som kan uppnås är tillräcklig för att ÖNS ska vara ett lämpligt åtgärdsalternativ. Det är därmed en riskbaserad metodik där det ställs krav på att åtgärds målen uppfylls inom en specificerad tidsram.

De största fördelarna med ÖNS är dels att det vanligtvis är en betydligt mindre kostsam strategi jämfört med aktiva saneringsåtgärder och dels att den lokala miljöstörningen till stora delar utblir jämfört med aktiva metoder.

De naturliga s.k. *in-situ* självreningsprocesserna (d.v.s. processer som förekommer direkt i miljön) som ingår i ÖNS-begreppet innefattar biologisk nedbrytning, abiotisk nedbrytning, kemisk fällning, sorption, förångning samt dispersion. Av dessa är biologisk nedbrytning den absolut viktigaste självreningsprocessen, medan dispersion (som endast orsakar spädning) i de flesta fall inte kan anses vara en acceptabel självreningsprocess.

Det finns ett antal platsspecifika icke miljömässiga faktorer, som kan göra ÖNS lämpligt som åtgärdsalternativ. Detta kan exempelvis vara få eller inga skyddsobjekt i närheten, att utsläppet är av begränsad omfattning, att tidsramen för saneringen inte begränsas av ekonomiska eller administrativa faktorer samt förekomsten av aktiv källkontroll vilket bidrar till en minskning av plymens utbredning.

Eftersom biologisk nedbrytning är den absolut viktigaste självreningsprocessen inom ÖNS så bör platsspecifika miljöförhållanden gynnsamma för biologisk nedbrytning beaktas. Dessa inbegriper bl.a. tillräcklig tillgång på elektrongivare och/eller elektronacceptorer, en gynnsam redoxpotential, förekomst av lämpliga mikroorganismer samt tillräcklig tillgång på kväve, fosfor och essentiella spårämnen.

För att kunna kvantifiera naturliga självreningsprocesser, utvärdera om ÖNS är tillämpligt samt kontrollera att ÖNS fungerar finns en rad mjukvaruverktyg att tillgå, av vilka flera är fritt tillgängliga.

Screeningmodeller är mjukvaruverktyg som främst används för att bedöma om platsspecifika förhållanden är lämpliga för ÖNS och huruvida olika självrenande mekanismer kan leda till att de uppställda åtgärds målen nås. Till skillnad från mer sofistikerade modeller (där varje modellkörning kräver stora insatser) gör screeningmodeller det möjligt för användaren att genomföra en mängd separata

modellkörningar för olika förhållanden inom en relativt kort tidsrymd. Detta är särskilt användbart vid begränsad tillgång på platsspecifika data eller vid större osäkerheter i någon av de parametrar som beskriver platsen.

Vid tillräcklig tillgång på data kan numeriska flödes- och transportmodeller användas för att avgöra om föroreningsplymen är stabil, krympande eller ökande i omfattning samt om övervakad naturlig självrening kan förväntas möta de uppställda åtgärdsmålen. Numeriska modeller tillåter ofta användaren att visualisera och modellera plymen i tre dimensioner. De kan också omfatta parametrar som varierar rumsligt i miljön, t.ex. hydraulisk konduktivitet eller förorenings nedbrytningshastighet. Numeriska modeller kräver mer indata än screeningmodeller samtidigt som de levererar bättre förutsägelser så länge data är av tillräckligt hög kvalitet. Visualiseringsverktyg kan vara användbara för att åskådliggöra t.ex. rumsliga trender och tidstrender för geokemiska parametrar samt föroreningsparametrar.

Om naturlig självrening väljs som en åtgärdsmetod krävs övervakning för att bekräfta att uppsatta åtgärds mål nås och därvidlag kan speciella mjukvaror användas för att utvärdera samt planera övervakningen.

I rapporten redovisas en metodik för att utvärdera samt implementera ÖNS. Denna baseras på gängse metodik i Nordamerika, men har till stora delar anpassats till svenska förhållanden. Metoden inbegriper följande komponenter:

Inledande utvärdering

Inledningsvis görs en generell bedömning av i vilken grad ÖNS kan användas eller om ÖNS inte är lämpligt. Därigenom kan detaljerade och kostsamma ÖNS-utvärderingar undvikas i ett tidigt skede. Detta moment inbegriper en bedömning av tillämpligheten av ÖNS genom att ett antal frågor besvaras. Om svaret är ja på fråga 1 – 3 eller nej på fråga 4 så är ÖNS tillämpligt i det aktuella efterbehandlingsprojektet:

- 1) Är föroreningen lämplig för naturlig självrening?
- 2) Är de hydrogeologiska och geokemiska förhållandena lämpliga för naturlig självrening?
- 3) Kan ÖNS accepteras av ansvariga myndigheter och andra intressenter?
- 4) Sker det en oacceptabel påverkan på skyddsobjektet eller kan en sådan påverkan förväntas inom en snar framtid (< 5 år)?

Fördjupad utvärdering

I den fördjupade utvärderingen görs en rad tekniska analyser med ökande detaljeringsgrad. I varje steg finns en möjlighet att avsluta ÖNS-utvärderingen innan mer kostsamma utredningar påbörjas.

Först tas en platsspecifik konceptuell modell fram baserad på befintliga data om geologiska och geohydrologiska förhållanden, föroreningsförhållanden samt skyddsobjekt. Modellen används för att bedöma i vilken grad tillgängliga data från platsen indikerar att naturlig självrening pågår samt peka på luckor i datamaterialet, som kräver ytterligare undersökningar

Långsiktigt kontrollprogram

Om ÖNS väljs som saneringsmetod bör ett långsiktigt kontrollprogram tas fram för att övervaka och dokumentera att den naturliga självreningen verkligen fortgår med den hastighet som krävs för att uppnå de åtgärds mål som ställts upp. Detta kontrollprogram ska i princip fortgå ända tills dess att åtgärds målen är uppfyllda. I praktiken är det dock vanligt att provtagningsprogrammet modifieras efterhand. Detta kan exempelvis innebära en neddragning i provtagningen om vissa delar av området efterhand visar sig vara opåverkade eller det kan vara utökningar om oväntad utveckling sker.

Summary

There are a number of approaches and methods available for the treatment of contaminated groundwater. Many of these are based on active efforts where chemical and/or biological degradation of groundwater contaminants is augmented either directly in the saturated zone or in a pump and treat system.

An alternative approach when there are no urgent risks present is to use natural attenuation processes to reduce risks. These processes are defined as the combination of all physical, chemical and biological processes, that without anthropogenic influence reduces the mass, toxicity, mobility, volume or concentration of contaminants in soil, sediment and groundwater. The term monitored natural attenuation (MNA) reflects a methodology where these processes are evaluated and monitored to investigate whether the achieved risk reduction is sufficient for MNA to be an appropriate course of action. Consequently this is a risk based methodology which demands that set remediation goals are reached within a specified time limit.

The major advantages of MNA are partly that this as a less costly approach compared to active remediation measures and partly that local (environmental) disturbance is minimized.

The natural attenuation processes that are part of the MNA concept include biological degradation, chemical (abiotic) degradation, precipitation, sorption, evaporation and dispersion. Biological degradation is definitely the most important of these while dispersion (which only results in dilution) is not an acceptable risk reduction process in most cases.

There are a number of non-environmental site specific aspects that may support the choice of MNA as a treatment strategy. These include the acceptable exposure risks for human and ecological receptors, a limited extent of pollution, a time frame for reaching remediation goals that is not restricted by economical and/or political concerns and active source removal.

As biological degradation is the most important MNA process emphasis should be placed on site specific conditions that are favourable for microbial processes leading to pollutant degradation. These include a sufficient supply of electron donors and/or electron acceptors, favourable redox conditions, the presence of appropriate micro-organisms/enzyme systems and an adequate supply of nitrogen, phosphorous and essential trace elements.

In order to quantify MNA processes in advance, evaluate the appropriateness of MNA and to control whether MNA is functioning as forecasted there are a number of software tools available.

Screenings models are software tools primarily used to evaluate whether site specific conditions are appropriate for MNA and whether different attenuation mechanisms can lead to a sufficient reduction of contaminants so that remedial action objective can be attained. As opposed to more sophisticated models, the relative simplicity of the screenings models makes it possible to run a number of scenarios without spending a major effort. This is especially valuable if there is a lack of site specific data or where there are major uncertainties regarding important environmental parameters.

When sufficient data is available numeric hydrogeological/chemical transport models can be used to evaluate whether the plume is stable, shrinking or expanding and, in detail, whether MNA is able to reach desirable remedial action objectives. These commonly allow a 3D visualization of the plume and they are also able to model spatially variable environmental parameters such as hydraulic conductivity and rate of biodegradation. Numeric models require more site specific data compared to screening models while at the same time providing better predictions as long as the site specific data is of sufficient quality. Stand alone visualization software tools can be used for the visualization of spatial and temporal trends in geochemical and pollutant parameters.

If MNA is chosen as a remediation strategy monitoring of the plume will be needed to ensure that remediation objectives are achieved. To support this, there are software tools that can assist in the evaluation and planning of such monitoring programs.

In this report, a stepwise methodology for evaluating and implementing MNA is presented. This methodology is based on a standard approach used in the USA, although it has been modified to be more suitable for the Swedish approach when addressing contaminated groundwater. The method consists of the following elements:

Initial MNA assessment

An initial assessment is conducted to evaluate whether MNA is appropriate or not. This step ensures that detailed and costly MNA evaluations are avoided at an early stage by considering a number of questions. If the answer to question 4 is *no* or if the answers to the other questions are *yes* it is deemed that MNA is an appropriate remediation strategy:

- 1) Is the contaminant in question usually affected by natural attenuation processes?
- 2) Are the geochemical and hydrogeological conditions appropriate for MNA?
- 3) Is MNA accepted as a treatment strategy by the authorities?
- 4) Does the presence of the contaminant pose unacceptable risks now or in the near future (< 5 years)?

Detailed MNA assessment

The continued investigation focuses on technical analyses with increasing level of detail. At each step it is possible to end the MNA evaluation before continuing with more costly investigations.

A site specific conceptual model is constructed based on available data which describes the geological and hydrogeological conditions, contaminant conditions as well as the presence of human and ecological receptors that may be affected by the contaminants(s). The conceptual model is used at this stage to determine whether data from the site indicates ongoing MNA processes and to identify gaps in the data that require further investigations.

In the next step various lines of evidence supporting natural attenuation should be considered. The first line of evidence is whether the concentration or mass of the contaminants of concern are decreasing. The second line of evidence is the identification of the natural attenuation processes active at the site, generally through assessment of the site geochemical data or through the estimation of attenuation rates. The third line of evidence is typically direct evidence from laboratory treatability studies or field pilot tests. The degree to which evidence supports that MNA is occurring is dependent on site specific conditions. One important principle is that demands on the evidence should be proportional to how severe present and future risks are.

Modelling

Theoretical modelling is used to support the lines of evidence using either screening models or numerical models. The choice between these is dependent on available resources in the project, complexity of the hydrogeological situation and the seriousness of the problem. Initial estimates are often needed to provide modelling parameters, such as groundwater flow velocity, hydraulic gradient, porosity, retardation, dispersivity and biodegradation. The degree to which standard values are used as opposed to modelling and measurements is dependent on the available resources in the project.

Exposure analysis and approval

Remedial action objectives are usually accompanied by remedial action target levels which are the measurement endpoints used to confirm that the objectives are met. The exposure analysis in the MNA process answers the following question:

Are the natural attenuation processes sufficient to reach the remedial action objectives within an acceptable time frame?

If the answer is yes, the site in question will be a good candidate for MNA. If the answer is no, MNA alone will not be sufficient. MNA may however be used to reduce groundwater concentrations after active source removal technologies have been applied.

The results from the detailed MNA assessment, modelling (when applicable) and exposure analysis are presented to the authorities and problem owners. Given that both problem owners and authorities approve MNA, long term monitoring is initiated.

Long term monitoring

A long term monitoring programme is developed and initiated whose objective is to demonstrate that natural attenuation is continuing at a rate sufficient to reach remedial action target levels within the specified time frame. Although the long term monitoring should continue until the target levels are reached it is commonly adjusted as time goes by. This may for instance entail a decreased sampling intensity in areas with low concentrations or a decreased sampling intensity due to unforeseen circumstances.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Det finns en rad metoder tillgängliga för att sanera jord, sediment och grundvatten som är belastade av miljö- och hälsofarliga ämnen. Det absoluta flertalet av dessa baseras på en aktiv insats, där man gräver upp och behandlar eller deponerar förorenad jord eller påskyndar och stimulerar den kemiska eller biologiska nedbrytningen av föroreningar i grundvatten. Andra metoder innebär t.ex. förhindrande av spridning via olika typer av vertikala eller horisontella barriärer. Dessa aktiva metoder kräver ofta påtagliga insatser motiverat tydliga exponeringsrisker föreligger eller när föroreningen är oläglig av andra skäl.

En alternativ strategi när akuta exponeringsrisker inte förekommer är övervakad naturlig självrening (ÖNS). Naturlig självrening definieras här som de processer i jord, sediment och grundvatten som utan mänskligt ingripande reducerar massa, toxicitet, mobilitet eller koncentration av föroreningar i dessa matriser. Benämningen övervakad naturlig självrening anger således en åtgärds metod där man övervakar dessa naturliga processer för att säkerställa att uppsatta efterbehandlingsmål uppnås.

De största fördelarna med ÖNS är dels att det vanligtvis är en betydligt mindre kostsam strategi jämfört med aktiva saneringsåtgärder och dels att den lokala miljöstörningen till stora delar utblir jämfört med aktiva metoder där t.ex. lastbilar, schaktmaskiner, pumpar m.m. måste användas.

Trots detta har naturlig självrening inte nyttjats i någon nämnvärd utsträckning i Sverige. Detta kan härledas till flera orsaker:

- I Sverige har fokus varit vid efterbehandling av jord och inte grundvatten. Eftersom ÖNS av praktiska skäl främst tillämpas vid efterbehandling av grundvatten har det alltså inte funnits något stort behov av att använda ÖNS.
- Det har inte funnits någon vägledning som täcker in alla aspekter av utvärdering och tillämpning av ÖNS som strategi för efterbehandling av viktigare ämnesgrupper.
- Det kan vara svårt att få acceptans för en metod som innebär att föroreningar kvarlämnas en längre tid trots att ett saneringsbehov föreligger. Det bör nämnas att detta problem gradvis har minskat i USA, där ÖNS är en mycket vanlig efterbehandlingsstrategi (National Research Council 2000).
- Av tradition har inte de som arbetar med efterbehandling alltid haft de kunskaper i biogeokemi, mikrobiologi eller miljökemi som behövs för att kunna genomföra ÖNS projekt.

Acceptansen för ÖNS, som trots allt är en metod där föroreningar kvarlämnas utan aktiv åtgärd, kommer förhoppningsvis att öka när vägledningar såsom denna

publiceras. Samtidigt är det också mycket viktigt att ÖNS-projekt initieras, t.ex. i de av Naturvårdsverket finansierade efterbehandlingsprojekten, för att påvisa metodikens användbarhet. Det finns ett flertal ytterligare skäl till att användningen av ÖNS kan öka i Sverige:

- Det finns klara vetenskapliga belägg för att naturliga processer kan reducera risker med vissa typer av grundvattenföroreningar.
- Behovet av att åtgärda förorenat grundvatten kommer troligtvis att öka eftersom EUs nya vattendirektiv (200/60/EG) och det åtföljande dotterdirektivet om grundvatten innebär ett ökat fokus på att haltgränser för ett antal ämnen inte överstigs. För en del av dessa ämnen passar dessutom ÖNS som åtgärdsstrategi.
- I många länder har fokus på grundvatten delvis styrts av insikten att flyktiga grundvattenföroreningar (främst klorerade lösningsmedel) kan utgöra allvarliga problem för inomhusmiljön.
- Många potentiella föroreningskällor till grundvattenföroreningar har identifierats vid regionala och lokala kartläggningar av förorenade områden. Vid en sådan inventering identifierades endast i Malmö Stad ca 100 platser där tvätterverksamhet bedrivits varav minst hälften hade hanterat organiska lösningsmedel (främst tetrakloreten) (Malmö Stad, 2005).
- ÖNS är främst tillämplig där inga akuta exponeringsrisker förekommer (se kapitel 7.2) men där man ändå vill säkerställa grundvattnets kvalitet på lång sikt (typiskt 5-25 år). I Sverige med många förorenade områden i glesbygden kan därför ÖNS vara en särskilt lämplig efterbehandlingsstrategi.
- Givet det stora antalet förorenade objekt som finns i landet krävs det ett optimalt utnyttjande av de begränsade finansiella resurser som finns tillgängliga. Eftersom ÖNS är ett kostandseffektivt alternativ, är metodiken intressant i detta perspektiv.
- ÖNS har fått mycket god acceptans från både sakägare och myndigheter i Nordamerika. Vissa delstater anger att detta skall beaktas som ett första alternativ vid alla grundvattensaneringar. I USA har ÖNS applicerats på 17 000 objekt med läckande underjordiska tankar, som förorenat grundvatten (US EPA 2002).

1.2 Syfte

Syftet och målsättningen med denna rapport är:

- att beskriva de naturliga självreningsprocesser som utgör grunden för ÖNS och hur dessa självreningsprocesser kan mätas och kvantifieras

- att ge olika intressenter (problemägare, myndigheter och konsulter) möjlighet att införskaffa den kunskap som krävs för att förstå ÖNS
- att tillhandahålla praktisk kunskap om under vilka förhållanden och för vilka ämnen som ÖNS är tillämpligt
- att beskriva en systematisk arbetsgång, som kan tillämpas av dem som genomför efterbehandlingsåtgärder (oftast konsulter) för att genomföra ett ÖNS-projekt
- att tillhandahålla kunskap om vilka fritt tillgängliga mjukvaruverktyg som kan användas för att genomföra ett ÖNS-projekt

Rapporten är främst ämnad att användas som underlag och hjälpmedel i fasen huvudstudie (punkt Åtgärdsförslag) i ett efterbehandlingsprojekt (figur 1.1). Det bör dock poängteras att ÖNS inte direkt passar in i den gängse arbetsgången för efterbehandlingsprojekt eftersom den aktiva åtgärden inte genomförs samtidigt som ett ytterligare steg i form av långsiktig miljökontroll tillkommer. ÖNS arbetet bör möjligtvis ses som en betydligt utökad del av åtgärdsutredningen.



Figur 1.1. Arbetsgång i ett efterbehandlingsprojekt (Naturvårdsverket 1997).

1.3 Avgränsningar

Denna rapport fokuserar huvudsakligen på ÖNS i förorenat grundvatten. Naturlig självrening sker naturligtvis även i omättad jord och i sediment, men traditionellt används metoden mestadels i grundvatten. Orsakerna är flera:

- Biologiska och kemiska naturliga självreningsprocesser är oftast (men inte alltid) betydligt långsammare i den omättade zonen jämfört med den mättade.
- Förorenat grundvatten är ofta svårt och kostsamt att behandla (Englöv 2007) jämfört med t.ex. jord, varför ÖNS är en mer attraktiv metod för förorenat grundvatten.
- ÖNS är ofta en långsam metod. Det finns ibland en acceptans för att efterbehandling av förorenat grundvatten får pågå under lång tid innan efterbehandlingsmål nås. Detta gäller t.ex. när inga tydliga exponeringsrisker föreligger i nuläget, men där sådana kan förekomma i framtiden när föroreningsplymen sprids (National Research Council 2000).
- Jämfört med omättad jord och sediment så är det lättare att prediktivt bedöma om ÖNS är en lämplig metodik om föroreningar finns i grundvatten.

Rapporten innefattar i princip alla ämnesgrupper som vanligtvis förorenar grundvatten i Sverige och den metodik som presenteras i kapitel 7 är följaktligen giltig för dessa.

För att hålla nere omfånget och öka läsbarheten är dock metodiken som beskrivs förhållandevis generell vilket innebär att skillnader i hur man genomför ett ÖNS-projekt beroende på om föroreningen är t.ex. ett klorerat lösningsmedel eller en metall inte direkt framkommer. Andra delar av rapporten beskriver dock i större detalj naturliga självreningsprocesser för olika ämnesgrupper tillsammans med ett stort antal teoretiska och tillämpade referenser om ÖNS-tillämpningar för olika ämnen.

1.4 Läsanvisning

Vissa delar av rapporten (främst delar av kapitel 3) förstås lättare om läsaren har en del förkunskaper i miljökemi. Det underlättar också om läsaren har viss förståelse för hur efterbehandlingsarbete och miljötekniska undersökningar genomförs i Sverige. Utöver inledningen (kapitel 1) omfattar rapporten sju kapitel:

- Kapitel 2 består av en kortfattad syntes av vad ÖNS är, när ÖNS är tillämpligt, vilka modeller och verktyg som kan användas samt en kortfattad beskrivning av den metodik som tagits fram för att genomföra ett ÖNS-projekt.

- Kapitel 3 beskriver i detalj biologiska, kemiska samt fysikaliska självreningsprocesser.
- Kapitel 4 beskriver i detalj de olika geokemiska mönster som återfinns i grundvattenplymer som ett resultat av naturliga självreningsprocesser.
- I kapitel 5 görs en genomgång av ett antal, mestadels fritt tillgängliga, mjukvaruverktyg, som behövs för att genomföra ÖNS-projekt.
- I kapitel 6 redovisas ÖNS tillämpningar och statistik över ÖNS-projekt i USA och Danmark. Därefter följer några korta avsnitt om möjligheten att tillämpa ÖNS i Sverige.
- I kapitel 7 redovisas en strukturerad metodik för att tillämpa ÖNS.
- Användandet av denna metodik på ett faktiskt efterbehandlingsprojekt i USA redovisas sedan i kapitel 8.

Rapporten innehåller tre bilagor:

- I Bilaga 1 redovisas tre stycken efterbehandlingsprojekt i Danmark, där ÖNS använts/används för bränslekolväten, klorerade lösningsmedel samt bekämpningsmedel.
- I Bilaga 2 redovisas ett amerikanskt efterbehandlingsprojekt där ÖNS använts för 1,2-diklorethan.
- I Bilaga 3 beskrivs olika statistiska metoder för att bedöma om föroreningshalter i en plym avtar längs med en flödeslinje eller över tiden.

Referenser och länkar (Internet-hyperlänkar) anges i slutet av varje kapitel och bilaga.

Efterbehandlingsbranschen i Sverige präglas av ett utbrett engelskt språkbruk. För benämningar av tekniker och metoder används mycket ofta engelska termer också i svenska rapporter, bl.a. beroende på det inte alltid är lätt att göra en direkt översättning till svenska utan långa och omständliga omskrivningar. I rapporten har dock ett försök gjorts att införa svenska benämningar, som så långt möjligt anknyter till de engelska. Vidare präglas särskilt den amerikanska tekniska litteraturen av förkortningar, som är mycket praktiska att nyttja för den invigde. Förkortningar har undvikits i möjligaste mån, men har i stort sett konsekvent använts för beteckning av kemiska ämnen, eftersom överskådligheten har bedömts öka genom detta. Genomgående har gängse engelska förkortningar använts, då bruket av sådana (t.ex. PAH och PCB) är utbrett och vedertaget. I tabell 1.1 nedan redovisas förkortningar för klorerade lösningsmedel, eftersom dessa frekvent används i rapporten.

Tabell 1.1. Sammanställning över klorerade alifatiska kolväten.

Ämne	Förkortning
Kloretener	
Tetrakloreten	PCE
Triklloreten	TCE
1,1-Dikloreten	1,1-DCE
cis-1,2-Dikloreten	cis-1,2-DCE
trans-1,2-dikloreten	trans-1,2-DCE
Kloreten, vinylklorid ¹	VC
Kloretaner	
1,1,1-Triklloretan	1,1,1-TCA
1,1,2-Triklloretan	1,1,2-TCA
1,1-Dikloretan	1,1-DCA
1,2-Dikloretan	1,2-DCA
Kloretan	CA
Klormetaner	
Tetraklormetan	CT
Triklormetan	CF
Diklormetan	DCM
Klormetan	CM

Denna rapport kan läsas på olika sätt. För den som endast är intresserad av en kort introduktion till ÖNS, hur ÖNS tillämpas i andra länder samt möjligheten att använda ÖNS i Sverige kan kapitel 1, 2 samt 6 vara tillräckliga. För den som vill förstå naturliga självreningssprocesser kan kapitel 3 och 4 vara tillräckliga. För den som vill kunna tillämpa ÖNS i efterbehandlingsprojekt är det troligtvis lämpligt med en genomläsning av hela dokumentet.

1.5 Referenser

Englöv, P. Cox, E. E. Durant, N. D. Jepsen, J. D. Jørgensen, T. H. Nilsen, J. Törneman, N. 2006. Klorerade lösningsmedel; Identifiering och val av efterbehandlingsmetod. Hållbar Sanering. Naturvårdsverket rapport 5663.

<http://192.36.189.41/Documents/publikationer/620-5663-8Del1.pdf>

Malmö Stad. 2004. Inventering av tvätterier i Malmö stad 2004. Malmö stad, Miljöförvaltningen. Rapport 01/2005. ISSN 1400-4690.

<http://www.malmo.se/download/18.33aee30d103b8f1591680006101/inventering+av+kemtv%C3%A4ttar+3.pdf>

National Research Council. 2000. Natural Attenuation for groundwater remediation. National Academy Press. Washington, D.C.

Naturvårdsverket. 1997. Efterbehandling av förorenade områden. Vägledning för planering och genomförande av efterbehandlingsprojekt. Rapport 4803.

<http://www.naturvardsverket.se/bokhandeln/dse/620-4803-1>

US EPA. 2002. Issues associated with natural attenuation. By Dana S. Tulis, U.S. EPA/OUST. <http://www.epa.gov/swrust1/rbdlm/issues.htm>

2 En introduktion till ÖNS

2.1 Vad är ÖNS?

Naturlig självrening definieras vanligtvis som de kombinationer av fysiska, kemiska eller biologiska processer som under gynnsamma förhållanden, och utan mänsklig inverkan, reducerar massa, toxicitet, mobilitet, volym eller koncentration av föroreningar i jord eller grundvatten” (U.S. EPA, 1999).

Övervakad naturlig självrening är därmed ett passivt saneringsalternativ. Samtidigt är det i grunden en riskbaserad metodik där det ställs krav på att åtgärds-målen uppfylls inom en specificerad tidsram. Framskridandet av de naturliga självreningsprocesserna måste övervakas i ett kontrollprogram för att bekräfta att angreppssättet fungerar, att nuvarande risknivåer är acceptabla samt att uppsatta åtgärds-mål nås. Sammanfattningsvis är ÖNS en åtgärds-metod som:

- bygger på ”naturliga processer” (som ändå övervakas) för att uppnå platsspecifika åtgärds-mål inom en tidsram som är rimlig i jämförelse med andra mer aktiva åtgärds-alternativ (t.ex. *in situ*- och *ex situ*¹-metoder såsom pumpning och behandling av förorenat grundvatten, (Englöv, 2006)
- bygger på processer såsom biologisk nedbrytning, utspädning, sorption, förångning, samt kemiskt eller biologisk stabilisering, omvandling eller reduktion som utan mänsklig inverkan reducerar massa, toxicitet, mobilitet, volym eller koncentration av föroreningar i jord och grundvatten
- inte ska betraktas som ett standardalternativ på alla förorenade platser
- kräver en gedigen teknisk analys för att bevisa att den naturliga självreningen kan leda till att uppsatta åtgärds-mål nås
- oftast bör omfatta kontroll och åtgärd av föroreningskällan, vilket för övrigt bör vara grundläggande komponenter för alla sanerings-metoder (U.S. EPA, 1999)

2.2 Viktiga naturliga självreningsprocesser

De naturliga s.k. *in-situ* självreningsprocesserna (d.v.s. processer som förekommer direkt i miljön) innefattar biologisk nedbrytning, abiotisk nedbrytning, kemisk fällning, sorption, förångning samt dispersion. Av dessa är biologisk nedbrytning den absolut viktigaste självreningsprocessen, medan dispersion (som endast orsakar spädning) i de flesta fall inte kan anses vara en acceptabel självreningsprocess.

Biologisk nedbrytning medför en disintegrering av ett organiskt ämne. Ibland kan biologisk nedbrytning leda till att en ny organisk molekyl bildas medan det

¹ *In situ* är latin och betyder 'på plats'. I detta sammanhang innebär frasen att åtgärder mot föroreningar sker i direkt i grundvattnet antingen aktivt eller via ÖNS. *Ex situ* innebär då åtgärder som inte sker direkt i grundvattnet. Det kan t.ex. innebära att grundvattnet pumpas upp och behandlas ovan jord.

ibland innebär en mer fullständig nedbrytning till oorganiskt kol (koldioxid). Det bör observeras att biologiska processer även kan ändra den form som oorganiska ämnen förekommer i, men inte disintegrera dessa. Kemiska reaktioner, t.ex. hydrolys, kan omvandla en rad ämnen. Kemisk fällning inträffar när ett ämne genomgår oxidation eller reduktion och därmed omvandlas till en fast fas med lägre rörlighet i akvifären. Detta är en viktig ÖNS-mekanism för metaller. Sorption är en process varmed ämnen fastläggs på fasta ytor genom antingen fysikaliska eller kemiska bindningsmekanismer. Detta är en viktig mekanism för högmolekylära organiska föreningar som PCB och PAH och metaller.

Förångning är en betydelsefull process för lättare organiska ämnen såsom bensen och toluen och innebär att ett ämne övergår från flytande fas till gas. Dispersion innebär att ett ämne sprids både längs med och utifrån grundvattnets flödesriktning, när ämnets molekyler blandas med grundvattnet i porer och diskreta flödeslinjer i akvifären. Resultatet blir att föroreningen späds och sprids ut i akvifären.

2.3 När är ÖNS tillämpligt?

ÖNS är främst tillämpligt på föroreningar som har spritt sig i grundvattnet nedströms källzonen. En stor källförorening i den mättade eller omättade zonen är i de flesta fall inte lämplig att angripa med ÖNS utan där får mer aktiva metoder som uppgrävning eller uppumpning och behandling ovan jord användas.

Det finns utöver detta ett antal plats specifika faktorer som kan göra ÖNS lämpligt som åtgärdsalternativ:

- Få skyddsobjekt i närheten, t.ex. inga viktiga naturtillgångar, dricksvattenbrunnar, eller andra former av känslig markanvändning.
- Utsläpp i begränsad omfattning, vilket ger ÖNS-processerna tillräckligt med utrymme för att fungera.
- Tidsramen för saneringen bör inte begränsas av ekonomiska eller administrativa faktorer.
- Förekomst av aktiv källkontroll, vilket bidrar till en minskning av plymens utbredning.

2.4 Gynnsamma miljöfaktorer för ÖNS

Som beskrivs i avsnitt 2.2 kan ett antal processer ge upphov till naturlig självrening av många förorenande ämnen. Den dominerande processen på en given plats styrs av rådande hydrogeologiska och geokemiska förhållandena. Exempelvis tenderar bensin och andra lättare bränsleprodukter att brytas ner fortare vid aeroba förhållanden än vid anaeroba, medan det omvända gäller för många klorerade lösningsmedel, exempelvis trikloreten.

Emellertid kan båda föroreningstyper brytas ner samtidigt genom att nedbrytningen av bränslekolväten konsumerar både syre och andra elektronacceptorer

vilket därmed skapar gynnsamma förhållanden för syrefri nedbrytning av klorerade lösningsmedel. Följande förhållanden är generellt gynnsamma för biologisk nedbrytning:

- Tillräcklig tillgång på biotillgängliga elektrongivare och/eller elektron-acceptorer.
- Att redoxpotentialen är gynnsam för aktuella nedbrytningsvägar (t.ex. oxiderande förhållanden för nedbrytning av oljekolväten och reducerande för reaktiv deklorinering av klorerade lösningsmedel).
- Förekomst av mikroorganismer som är kapabla att bryta ner den aktuella föroreningen (t.ex. är bakterier som kan bryta ner bränslekolväten allmänt förekommande medan bakteriearter, speciellt *Dehalococcoides*, som kan deklorera klorerade lösningsmedel endast förekommer på vissa platser).
- Tillräcklig tillgång på näringsämnen, d.v.s. kväve, fosfor och spår-element.
- Gamla föroreningskällor, där de befintliga mikroorganismerna anpassat sig till att bryta ner föroreningarna och bidragit till att stabilisera eller t.o.m. minska plymens utbredning. Vid yngre föroreningskällor är det vanligt att föroreningsplymen i grundvattnet fortfarande expanderar.

Även om mikroorganismer kan anpassa sig till extrema förhållanden är det fördelaktigt om sådana inte förekommer. Exempel på sådana extrema förhållanden är t.ex. förekomst av triklormetan (kloroform) som hämmar deklorinering av TCE, extrema pH värden (<5,5 eller > 8,5), eller extrema temperaturer (< 4°C eller >35°C). Generellt gynnsamma förhållanden för kemisk självrening omfattar förekomst av vatten för hydrolys och substitutions- och elimineringsreaktioner samt förekomst av reaktiva former av järn för järnbaserade reaktioner.

2.5 Verktyg och modeller

Kvantifiering av naturliga självreningsprocesser, utvärdering om ÖNS är tillämpligt samt kontroll av att ÖNS fungerar kan göras med en rad fritt tillgängliga mjukvaruverktyg som hjälpmedel.

Screeningmodeller är mjukvaruverktyg som främst används för att bedöma om platsspecifika förhållanden är lämpliga för ÖNS och om olika självrenande mekanismer kan leda till att uppställda åtgärds mål nås. Dessa modeller är användbara för att förutsäga i vilken grad en föroreningsplym i grundvatten kan komma att minska, stabiliseras eller utvidgas i framtiden.

Till skillnad från mer sofistikerade modeller (där varje modellkörning kräver stora insatser) gör screeningmodeller det möjligt för användaren att genomföra en mängd separata modellkörningar för olika förhållanden (känslighetsanalys) inom en relativt kort tidsrymd. Detta är särskilt användbart vid begränsad tillgång på

platsspecifika data eller vid större osäkerheter i någon av de parametrar som beskriver platsen.

Vid god tillgång på data kan numeriska flödes- och transportmodeller användas för att avgöra om föroreningsplymen är stabil, krympande eller ökande i omfattning samt om övervakad naturlig självrening kan förväntas möta de uppställda åtgärdsmålen. Numeriska modeller tillåter ofta användaren att visualisera och modellera plymen i tre dimensioner. De kan också ta hänsyn till parametrar som varierar rumsligt i miljön, t.ex. hydraulisk konduktivitet eller förorenings nedbrytningshastighet. Numeriska modeller kräver mer indata än screeningmodeller samtidigt som de levererar bättre förutsägelser så länge det finns data av tillräckligt hög kvalitet.

För att visualisera t.ex. geokemiska trender eller hur nedbrytningsprodukter beter sig i en grundvattenplym, med syfte att påvisa de mönster (eng. footprints) som ÖNS-processer efterlämnar, kan visualiseringsverktyg vara användbara. Dessa verktyg underlättar för användaren att uppfatta rumsliga trender eller tidstrender och ger dessutom möjlighet att jämföra trender för två eller flera parametrar. Visualiseringsverktyg kan vara allt från enkla graffunktioner i kalkylprogram till avancerad interpolering och kartritning i GIS-mjukvaror.

Om naturlig självrening väljs som en åtgärd krävs övervakning för att bekräfta att uppsatta åtgärds mål nås (se avsnitt 7.8). För att utvärdera resultaten från övervakningen kan speciella mjukvaror användas för att statistiskt bedöma om plymens utbredning är stabil eller minskande. Dessa mjukvaror kan också användas för att upprätta en databas över insamlade övervakningsdata samt som ett hjälpmedel vid optimering av kontrollprogrammet.

Screeningmodeller, numeriska modeller, geokemiska modeller samt mjukvaruverktyg för visualiserings och övervakning beskrivs i kapitel 5.

2.6 Metodik för genomförande av ÖNS.

I denna rapport redovisas en metodik för att utvärdera samt tillämpa ÖNS. Denna baseras på gängse metodik i Nordamerika, men har till stora delar anpassats för svenska förhållanden. Metoden presenteras grafiskt i Figur 7.1.

2.6.1 Inledande utvärdering

Inledningsvis görs en generell bedömning om ÖNS är en lämplig åtgärdsstrategi. En effektiv initial utvärderingsprocess kan leda till: (1) att onödiga utgifter för en detaljerad platsundersökning undviks om ÖNS inte kan förväntas vara lämpligt; (2) en förhållandevis snabb genomgång av ett antal platser (som t.ex. ingår i en fastighetsägares bestånd) i sökandet efter lämpliga kandidater för ÖNS; och (3) en identifikation av vilka datakompletteringar som krävs och den lämpligaste arbetsgången för att bestämma om ÖNS är tillämbart.

2.6.1.1 ÅTGÄRDSMÅL

Formuleringen av åtgärds mål omfattar två delar: 1) identifiering av de objekt som ska skyddas och 2) framtagning av åtgärds kriterier för jord och/eller grundvatten

och porgas. Åtgärdsmålen baseras vanligtvis på en strävan att skydda människors hälsa och miljön men kan också baseras på andra platsspecifika faktorer, t.ex. önskemål om att öka en fastighets värde.

2.6.1.2 TILLÄMPLIGHET

För att bedöma den generella tillämpligheten av ÖNS innan kostsamma utredningar påbörjas bör ett antal frågor besvaras. Om svaret är nej på fråga 1 – 3 eller ja på fråga 4 så är inte ÖNS tillämpligt i det aktuella efterbehandlingsprojektet:

- 1) Är föroreningen lämplig för naturlig självrening?
- 2) Är de hydrogeologiska och geokemiska förhållandena lämpliga för naturlig självrening?
- 3) Kan ÖNS accepteras av ansvariga myndigheter och andra intressenter?
- 4) Sker det en oacceptabel påverkan på skyddsobjektet eller kan en sådan påverkan förväntas inom en snar framtid (< 5 år)?

2.6.2 Fördjupad utvärdering

I den fördjupade utvärderingen görs en rad tekniska analyser med ökande detaljeringsgrad. I varje steg finns en möjlighet att avsluta ÖNS-utvärderingen innan mer kostsamma utredningar påbörjas.

2.6.2.1 KONCEPTUELL MODELL

En utvärdering som avser att bedöma om ÖNS är en lämplig strategi kräver att en platsspecifik konceptuell modell tas fram.

Den platsspecifika konceptuella modellen baseras initialt på befintliga data och bör omfatta: 1) geologiska förhållanden, 2) geohydrologiska förhållanden, 3) föroreningsförhållanden (källa och plym), 4) Identifierade skyddsobjekt och slutligen 5) någon form av lättöverskådlig presentation av dessa faktorer. Den konceptuella modellen används för att bedöma i vilken grad tillgängliga data från platsen indikerar att naturlig självrening pågår samt peka på luckor i datamaterialet som kräver ytterliggare undersökningar.

En grafisk representation av den konceptuella modellen underlättar en vidare analys och gör dessutom att acceptansen för den konceptuella modellen ökar hos berörda parter.

2.6.2.2 DE TRE BEVISVÄGARNA

Så snart en passande konceptuell modell ställts upp (där luckor i datamaterialet har åtgärdats) kan en fördjupad utvärdering av data genomföras. Medan den första datagenomgången ger kvalitativa bedömningar så ger den andra datagenomgången kvantitativa beräkningar med syfte att mer i detalj bestämma om platsspecifika data indikerar att ÖNS är en lämplig åtgärdsstrategi.

I detta steg utvärderas tre s.k. bevisvägar. Vanligen används de tre bevisvägarna för att påvisa att naturlig självrening är en pågående process och som underlag för att få acceptans för ÖNS hos både sakägare och myndigheter i USA (U.S. EPA, 1999). De tre bevisvägarna är:

1. Historiska trenddata som visar på reduktion av föroreningsmassa och/eller koncentration över tiden.
2. Geokemiska mönster som kan användas för att indirekt påvisa vilka typer av självreningssprocesser som pågår samt med vilken hastighet dessa kan reducera föroreningen till önskade nivåer. Genom att klassificera de geokemiska mönster som naturlig självrening ger upphov till underlättas också tolkningen av de data som genereras. Vanligtvis sker nedbrytning av organiska ämnen huvudsakligen via biologiska processer, men hydrolys och andra abiotiska kemiska reaktioner kan i undantagsfall vara av betydelse. Processer som inte förändrar föroreningen kemiskt (alltså dispersion, utspädning och sorption) resulterar i helt andra mönsteravtryck för organiska ämnen..
3. Data från laboratorieförsök eller från platsen (s.k. *in situ* data) som påvisar att specifika naturliga självreningssprocesser förekommer. I detta steg används standardiserade men dock kostsamma tester vilket innebär att denna bevisväg inte inkluderas i mindre projekt.

Dessa bevisvägar bör tas fram och utvärderas enligt den ordning som ges ovan. Huruvida ett bevis är adekvat ska bedömas utifrån platsspecifika förhållanden. Exempelvis hur långt tillbaka som historiska data sträcker sig, föroreningarnas persistens och toxicitet, storlek på utsläppet, hur nära skyddsobjekten befinner sig och hur känsliga dessa är. Dessa faktorer styr hur graden av beviskrav som ställs samt inriktningen på och omfattningen av vidare undersökningar. En huvudprincip är att uppställda beviskrav för att acceptera ÖNS som saneringsmetod ska vara proportionella mot nuvarande och framtida risker.

2.6.2.3 BERÄKNINGAR OCH MODELLERING

För att underbygga den bevisföring som presenteras ovan är det ofta nödvändigt att använda sig av beräkningar och modeller. Valet mellan att använda en screeningmodell eller en numerisk modell baseras på tillgängliga resurser för projektet, hur komplex den hydrogeologiska situationen är på platsen samt hur noga undersökt platsen är. I praktiken är det endast i större efterbehandlingsprojekt som, det finns resurser att använda mer avancerade numeriska modeller.

Innan modellarbetet genomförs är det nödvändigt med initiala mätningar och/eller beräkningar av vissa indataparametrar till modellerna. Detta omfattar:

- Grundvattnets flödeshastighet
- Hydraulisk gradient
- Porositet
- Porvattenhastighet

- Retardationsfaktor
- Dispersivitet

Flera av dessa parametrar mäts inte normalt utan man väljer erfarenhetsdata. Hydraulisk gradient beräknas ur uppmätta grundvattennivåer. Grundvattnets flödeshastighet kan beräknas från antagna värden på hydraulisk konduktivitet eller uppmätta värden i fält. Porositet och dispersivitet mäts inte heller i fält utan baseras på erfarenhetsvärden med utgångspunkt från uppgifter om de vattenförande lagrens textur.

2.6.2.4 EXPONERINGSANALYS OCH GODKÄNNANDE

Vid formuleringen av åtgärds målen (som ofta har föregåtts av en riskanalys) har ett eller flera mätbara åtgärds mål tagits fram. Vid exponeringsanalysen i en ÖNS-utvärdering skall sedan följande fråga besvaras:

Är de naturliga självreningshastigheterna tillräckliga för att åtgärds målen kan nås nu och i framtiden?

Om svaret är ja är platsen en stark kandidat för sanering genom övervakad naturlig självrening. Om svaret är nej är det troligt att en annan saneringsmetod krävs även om ÖNS fortfarande kan användas för ytterligare föroreningsreduktion när väl de andra metoderna gett kontroll över eller rening av föroreningskällan.

Resultaten från den detaljerade ÖNS-utredningen och exponeringsanalysen redovisas sedan för vederbörliga myndigheter och sakägare i en separat rapport (skild från t.ex. en huvudstudierapport). Om utvärderingen visar att ÖNS är en tillämplig metod är nästa steg att hålla ett möte med tillsynsmyndigheter och eventuellt sakägare. På det mötet diskuteras de bevis för naturlig självrening som framkommit genom dels modellering och dels exponeringsanalys för att konsensus ska kunna nås om ÖNS är den metod som ska tillämpas på platsen.

2.6.2.5 LÅNGSIKTIGT KONTROLLPROGRAM

När ÖNS har valts ut som saneringsmetod bör ett långsiktigt kontrollprogram tas fram för att övervaka och dokumentera att den naturliga självreningen verkligen fortgår med den hastighet som krävs för att uppnå de åtgärds mål som ställts upp. Detta kontrollprogram ska i princip fortgå ända till dess att åtgärds målen är uppfyllda. I praktiken är det dock vanligt att provtagningsprogrammet modifieras efterhand. Detta kan exempelvis innebära en neddragning i provtagningsintensitet om vissa delar av området efterhand visar sig vara opåverkade eller det kan vara utökningar om oväntad utveckling sker.

2.7 Referenser

Englöv, P. Cox, E. E. Durant, N. D. Jepsen, J. D. Jørgensen, T. H. Nilsen, J. Törne-
man, N. 2006. Klorerade lösningsmedel; Identifiering och val av efterbehand-
lingsmetod. Hållbar Sanering. Naturvårdsverket rapport 5663.
<http://192.36.189.41/Documents/publikationer/620-5663-8Del1.pdf>

U.S. EPA. 1999. Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA
Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. OSWER Directive
9200.4-17P, Final Draft, April 21.

3 Naturliga självreningsprocesser

Naturliga självreningsprocesser omfattar biologisk nedbrytning, dispersion, utfällning, sorption, förångning samt transformation av förorenande ämnen.

Syftet med det här kapitlet är att bekanta läsaren med de olika biologiska, kemiska och fysikaliska processer som bidrar till den naturliga självreningen av grundvattenföroreningar. Avsnitt 3.1 innehåller en översikt över de självreningsprocesser som är relevanta för varje större föroreningsgrupp som kan påträffas i grundvatten. Följande avsnitt beskriver sedan mer detaljerat biologisk självrening (avsnitt 3.2), kemisk självrening (avsnitt 3.3) och fysikalisk självrening (avsnitt 3.4).

3.1 Naturliga självreningsmekanismer – en översikt

I Tabell 3.1 och Tabell 3.2 redovisas översiktligt biologiska och kemiska nedbrytningsprocesser som resulterar i massreduktion av föroreningar. Kemiska och fysikaliska processer som kan minska föroreningars koncentration utan nedbrytning sammanfattas i Tabell 3.4.

I allmänhet dominerar biologisk nedbrytning den naturliga självreningen av organiska ämnen. Således används ofta naturlig självrening och biologisk nedbrytning (eller bioremediering) synonymt. Men även andra rent kemiska reaktioner, t.ex. hydrolys, kan vara kvantitativt viktiga för organiska ämnen.

För metaller dominerar kemisk fällning den naturliga självreningen. Även sorption kan i vissa fall vara en acceptabel självreningsmekanism, speciellt s.k. irreversibel sorption (som är vanligt för t.ex. högmolekylära PAH-föroreningar; Liu m.fl., 2007). Dispersion (som endast orsakar spädning) kan dock i de flesta fall inte anses vara en acceptabel självreningsprocess.

Vilken process som dominerar för en given förorening på en given plats styrs av platsspecifika hydrogeologiska, geokemiska och biologiska faktorer. På grund av detta är det nödvändigt med en genomgång av de kända mekanismerna för varje förorening som påträffas när ÖNS ska övervägas.

Tabell 3.1. Sammanfattning av massreducerande naturliga självreningsmekanismer. Förklaringar ges i fotnoter.

Ämnesklass	Förening	Biologiska				Kemiska					
		Aerob		Anaerob		Hydrolys	Substitution eller elimination	Järnbaserade			
Flyktiga organiska föreningar											
Aromatiska kolväten	Bensen, toluen, etylbenzen, xylen	✓	1	✓	1	✗	10				
	1,1,1,2-Tetrakloretan					✓	3,b	✓	18,b	✓	2
	1,1,2,2-Tetrakloretan			✓	5	✓	10	✓	3	✓	2
Klorerade etaner	1,1,1-Trikloretan	✗	10	✓	1	✓	3			✓	2
	1,1,2-Trikloretan	✓	10	✓	5	✗	3			✗	2
	1,1-Dikloretan	✓	10	✓	10	✓	3,b			✗	2
	1,2-Dikloretan	✓	1	✓	1	✓	3,b			✗	2
	Tetrakloretan			✓	1	✗	3			✓	4
	Trikloretan	✓	1	✓	1	✗	3			✓	4
Klorerade etener	Dikloretan	✓	1	✓	1	✗	3			✓	4
	Vinylklorid	✓	1	✓	1	✗	10			✓	4
	Tetraklorometan			✓	1	✓	3,b	✓	10	✓	2
	Triklorometan	✓	7	✓	1	✓	11	✓		✗	2
Klorerade metaner	Diklorometan	✓	1	✓	1	✓	11				

✓ Förväntad halveringstid i grundvatten genom den här mekanismen är mindre än 25 år

✗ Mekanismen förväntas inte bidra signifikant till naturlig självrening

Siffrorna hänvisar till referenser i Tabell 3.3

Tomma celler - Mekanismen är osäker eller okänd

^b Förväntad halveringstid i grundvatten genom den här mekanismen är mellan 25 och 100 år.

Tabell 3.2. Sammanfattning av massreducerande naturliga självreningsmekanismer. Förklaringar ges i fotnoter.

Ämnesklass	Förening	Biologiska			Kemiska		Järnbaserade		
		Aerob	Anaerob	Hydrolysis	Substitution eller elimination				
Andra organiska föreningar									
Bränslekolväten	Bensin, flygbränsle	✓	1	✓	1	✗	16		
	Etanol	✓	14	✓	1	✗	16		
Oktantalshöjande ämnen	Metyl tert-butyleter	✓	8	✓	9	✗	8		
	Tert-butylalkohol	✓	8	✓	9	✗	8		
	Kresol	✓	14	✓	19				
	1,4-Dioxan	✓	17,a			✗	10		
	Pentaklorfenol	✓	10,a	✓	10,a	✗	10		
	Pesticider	✓	10,a	✓	10,a	✓	10	✓	10
	Polyklorerade bifenyler	✓	6,c	✓	6,c	✗	6		
Metaller och oorganiska föreningar									
	Krom			✓	21			✓	20
	Bly			✓	d				
	Kvicksilver			✓	d			✓	15
	Nitrat			✓	13			✓	12

✓ Förväntad halveringstid i grundvatten genom den här mekanismen är mindre än 25 år

✗ Mekanismen förväntas inte bidra signifikant till naturlig självrening

Siffrorna hänvisar till referenser i Tabell 3.3

Tomma celler - Mekanismen är osäker eller okänd

Nedbrytningsprodukter kan brytas ner långsammare än den ursprungliga föreningen

^a Nedbrytningsprodukter kan brytas ner långsammare än den ursprungliga föreningen

^c PCBer som innehåller många kloratomer dekloreras anaerobt medan PCBer med få kloratomer bryts ner aerobt

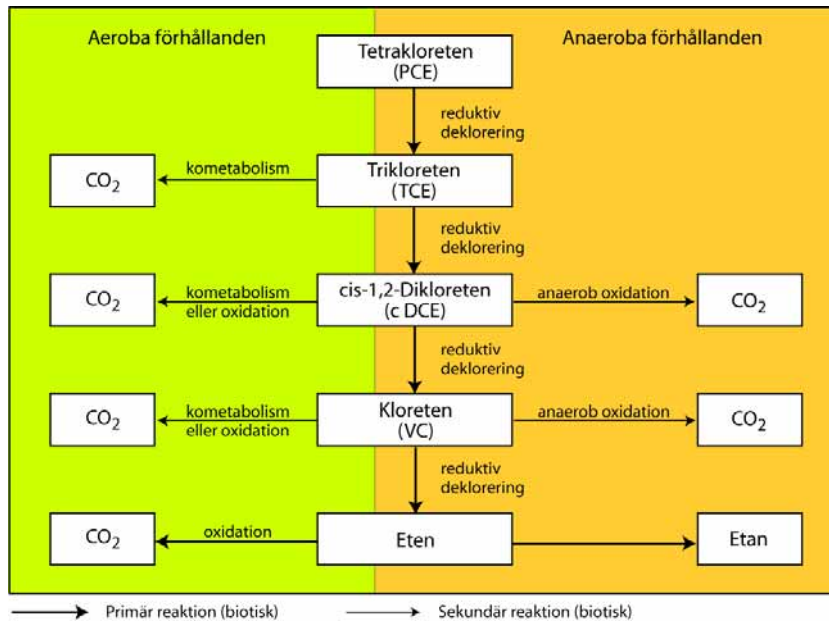
^d Till dags dato finns inga rapporter om biologisk inducerad förändring av dessa metallers förekomstform. Dock kan föreningar som innehåller dessa metaller bli mindre mobila genom biologisk aktivitet.

Tabell 3.3. Referenser till Tabell 3.1 och Tabell 3.2.

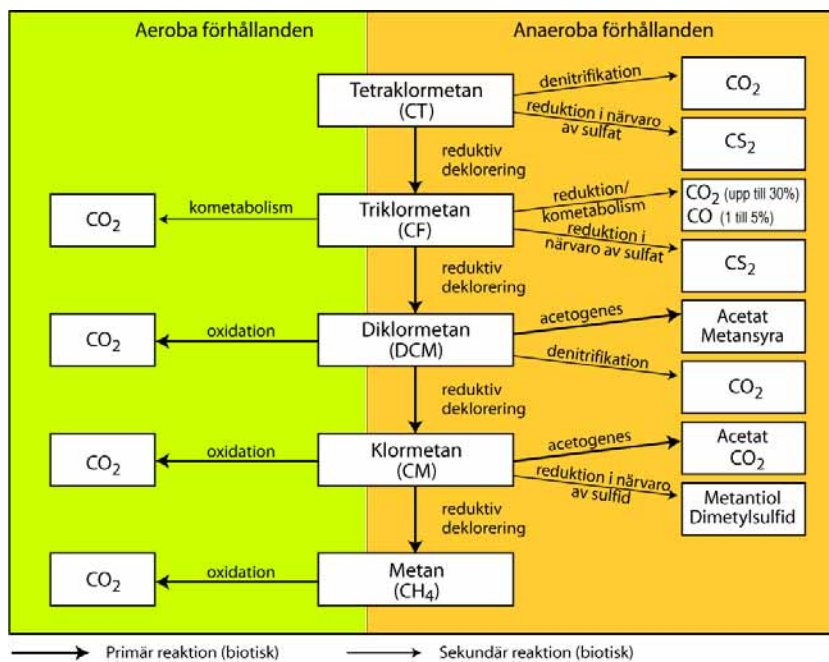
1. Wiedemeier, TH; Rifai, HS; Newell, CJ; och Wilson, JT. 1999. Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface. New York: John Wiley & Sons, Inc.
2. Butler, EC; och Hayes, KF. 2000. Kinetics of the transformation of halogenated aliphatic compounds by iron sulfide. Environ. Sci. Technol. 34: 422-429.
3. Jeffers, PM; Ward, LM; Woytowich, LM; och Wolfe, NL. 1989. Homogeneous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes, and propanes. Environ. Sci. Technol. 23: 965-969.
4. Lee, W; och Batchelor, B. 2002. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 1. pyrite and magnetite. Environ. Sci. Technol. 36: 5147-5154.
5. Chen, C; Puhakka, JA; och Ferguson, JF. 1996. Transformations of 1,1,2,2-tetrachloroethane under methanogenic conditions. Environmental Science and Technology 30: 542-7.
6. Dobson, S; och van Esch, GJ. 1993. Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls. 2nd ed. (Environmental health criteria; 140) International Programme on Chemical Safety, World Health Organization <http://www.intox.org/databank/documents/chemical/pcbpbh/ehc140.htm#1.1.5>
7. Oldenhuis, R; Vink, RLJM; Janssen, DB; och Witholt, B. 1989. Degradation of chlorinated hydrocarbons by Methylosinus trichosporium OB3b expressing soluble methane monooxygenase. Appl. Environ. Microbiol. 55: 2819-2826.
8. Church, CD; Pankow, JF; och Tratnyek, PG. 1999. Hydrolysis of tert-butyl formate: Kinetics, products, and implications for the environmental impact of methyl tert-butyl ether. Environmental Toxicology and Chemistry 18: 2789-2796.
9. Yeh, CK och Novak, JT. 1994. Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates in soils. Water Environment Research 66: 744-752.
10. Montgomery, JH. 2000. Groundwater Chemicals Desk Reference, Third Edition. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, USA.
11. Dilling, W L; Tefertiler, NB; och Kallos, GJ. 1975. Evaporation rates and reactivities of methylene chloride, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, and other chlorinated compounds in dilute aqueous solutions. Environmental Science and Technology 9: 833-837.
12. Rakshit, S; Matocha, CJ; och Haszler, GR. 2005. Nitrate reduction in the presence of wustite. Journal of Environmental Quality 34: 1286-1292.
13. Belier, HR; Madrid, V; Hudson, GB; McNab, WW; och Carlsen, T. 2004. Biogeochemistry and natural attenuation of nitrate in groundwater at an explosives test facility. Applied Geochemistry 19: 1483-1494.
14. SRC. 1988. Syracuse Research Corporation Calculated Values. [Http://www.syrres.com/esc/efdb.htm](http://www.syrres.com/esc/efdb.htm)
15. Charlet, L; Bosbach, D; och Peretyashko, T. 2002. Natural attenuation of TCE, As, Hg linked to the heterogeneous oxidation of Fe(II): an AFM study. Chemical Geology 190: 303-319.
16. Harris, JC. 1982. Rate of Hydrolysis. In Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Lyman, Reehl and Rosenblatt, eds. McGraw-Hill Book Co., New York.
17. Vainberg, S; McClay, K; Masuda, H; Root, D; Condee, C; Zylstra, GJ; och Steffan, RJ. 2006. Biodegradation of ether pollutants by Pseudonocardia sp. strain ENV478. Appl. Environ. Microbiol. 72: 5218-5224.
18. U.S. Environmental Protection Agency. 1998. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Groundwater. EPA/600/R-98/128.
19. Shibata, A; Inoue, Y; och Katayama, A. 2006. Aerobic and anaerobic biodegradation of phenol derivatives in various paddy soils. Sci. Total. Environ. 367: 979-987.
20. Lu, AH; Zhong, SJ; Chen, J; Shi, JX; Tang, JL; och Lu XY., 2006 Removal of Cr(VI) and Cr(III) from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clinopyroxene. Environ. Sci. Technol. 40: 3064-3069.
21. Meriah Arias, Y; och Tebo, BM. 2003. Cr(VI) reduction by sulfidogenic and nonsulfidogenic microbial consortia. Appl. Environ. Microbiol. 69: 1847-1853.

Tabell 3.4. Sammanfattning av icke-förstörande självreningsmekanismer.

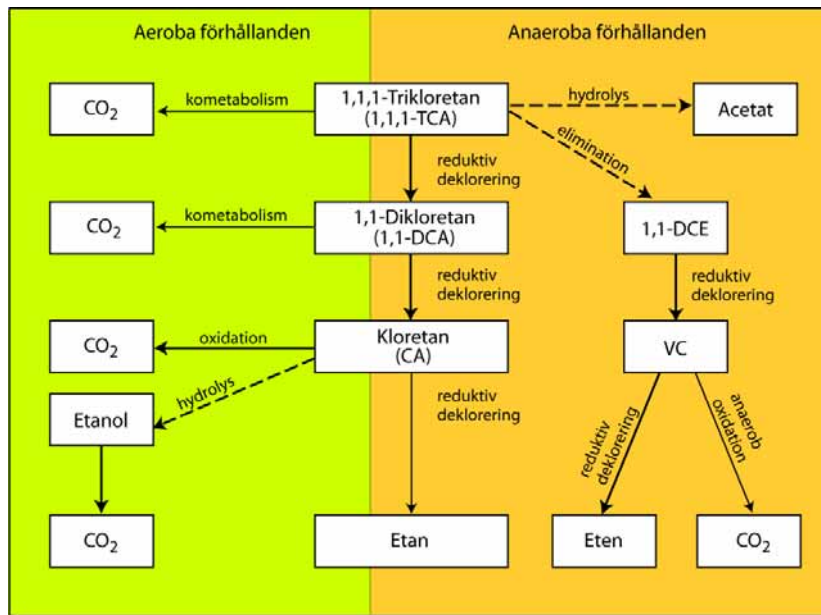
Process	Med påverkan på:	Utan påverkan på:	Styrande miljöfaktorer
Advektion	Alla ämnen	Inga	Hydraulisk konduktivitet Hydraulisk gradient Effektiv porositet
Retardation	Aromatiska kolväten Klorerade lösningsmedel (exklusive vinylklorid) Bränslekolväten Kreosol (2-metoxi-4-metyl-fenol) Pentaklorfenol Pesticider Polyklorerade bifenyler Metaller	Vinyl klorid Bränsle oxygenater (Oktantalshöjande ämnen, t.ex. MTBE) 1,4-dioxan Nitrat	Andel organiskt material i jorden (f_{oc}) för organiska ämnen Andel oxider i jorden Negativ laddning hos lerfraktionen
Diffusion	Bara signifikant vid låga grundvattenflöden	Vanligen oviktig för alla ämnen	Storlek på koncentrationsgradienten Advektiv transport
Dispersion	Ej ämnesspecifik; beror på omgivningsfaktorer	Ej ämnesspecifik; beror på omgivningsfaktorer	Heterogenitet i akvifärens hydrauliska konduktivitet Storlek på plymen Hydrauliska gradientens variation över tid.
Utspädning	Ej ämnesspecifik; beror på omgivningsfaktorer	Ej ämnesspecifik; beror på omgivningsfaktorer	Påfyllnad av akvifären genom nederbörd och infiltration från ytvatten
Kemisk fällning	Metaller	Organiska ämnen Nitrat	Koncentration av joner som kan bilda olösliga fällningar
Förångning	Aromatiska kolväten Klorerade lösningsmedel Bränslekolväten Kvicksilver	Andra metaller än kvicksilver Bränsle oxygenater (Oktantalshöjande ämnen) Måttligt flyktiga organiska ämnen Nitrat	Temperatur Atmosfärstryck Djup till grundvatten Diffusivitet Närvaro av andra lösningsmedel Närhet till ytvatten



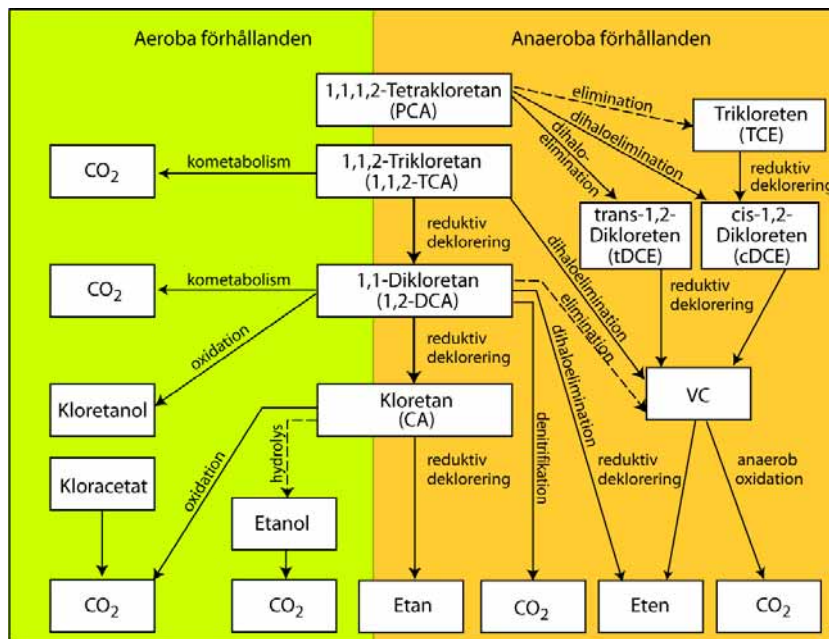
Figur 3.1. Nedbrytningsvägar för klorerade etener



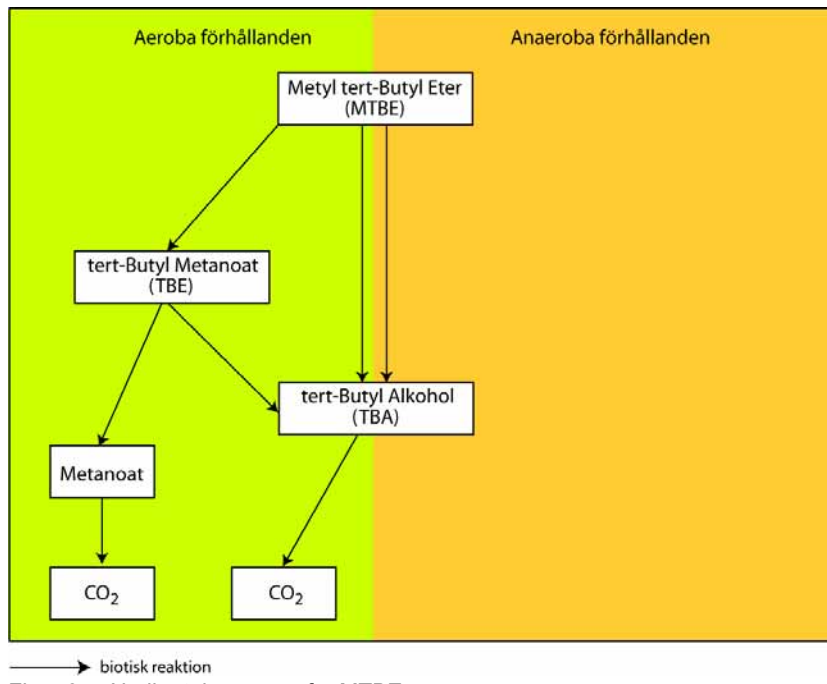
Figur 3.2. Nedbrytningsvägar för klorerade metaner.



————> biotisk reaktion (primär) —————> biotisk reaktion (sekundär) - - - - -> abiotisk reaktion
 Figur 3.3. Nedbrytningsvägar för 1,1,1-trikloretan.



————> biotisk reaktion - - - - -> abiotisk reaktion
 Figur 3.4. Nedbrytningsvägar för klorerade etaner.



Figur 3.5. Nedbrytningsvägar för MTBE.

3.2 Biologiska självreningsmekanismer

Vetenskapliga studier under det senaste århundradet har visat att mikroorganismer i mark och grundvatten klarar av att biologiskt bryta ner ett brett urval av naturliga och antropogena ämnen. Avsnitt 3.2.1 introducerar de viktigaste begreppen inom mikrobiologisk diversitet och metabolism. Avsnitt 3.2.2 ger en översikt över vanliga biologiska nedbrytningsreaktioner och de förhållanden som krävs för att dessa reaktioner ska fortgå. I avsnitt 3.2.3 diskuteras vilka geokemiska parametrar som kan fungera som indikatorer på biologisk aktivitet, nedbrytning av organiska ämnen samt transformation av oorganiska ämnen.

I dessa avsnitt avhandlas olika nedbrytningsvägar och resulterande nedbrytningsprodukter. För att åskådliggöra detta illustreras kända nedbrytningsvägar för några vanliga organiska föroreningar, bl.a. klorerade etener (Figur 3.1), klorerade metaner (Figur 3.2), 1,1,1,-TCA (Figur 3.3), andra klorerade etaner (Figur 3.4) klorerade bensener (Figur 3.6) och MTBE/TCA (Figur 3.5). Nedbrytningsvägar för just dessa ämnen har valts för att: 1) nedbrytningsvägarna är relativt välkända 2) ämnena är relativt vanligt förekommande inom förorenade områden 3) det är relativt komplexa nedbrytningsmönster och det är därför av praktisk nytta att veta vilka de möjliga nedbrytningsprodukterna är för att på så sätt kunna mäta dessa.

Observera att dessa figurer även inkluderar kemiska nedbrytningsvägar som diskuteras i avsnitt 3.3, kemiska självreningsmekanismer.

3.2.1 Grundläggande mikrobiologi

Människor konsumerar kolhydrater, fetter och proteiner ("föda") för att, tillsammans med det syre vi andas in, utvinna energi. Vissa arter av mikroorganismer däremot, kan använda förorenande ämnen som "föda" eller som det ämne de "andas in".

De ämnen som används som "föda" fungerar vanligen både som elektrongivare (se informationsruta nedan) och kolkälla, medan det ämne som mikroorganismer "andas" med kallas elektronacceptor (se informationsruta nedan). Kolkällan bidrar med det byggmaterial som krävs för nya cellbeståndsdelar, medan den kemiska reaktionen mellan elektrondonatorn och elektronacceptorn ger den energi som behövs för tillväxt.

För bakterier kan exempelvis olika sockerarter, fetter, proteiner, alkoholer, kolväten och vissa klorerade lösningsmedel eller oorganiska ämnen som vätesulfid eller vätgas fungera som elektrongivare.

Bakterierna använder elektronacceptorerna i följande, givna ordning baserat på det energiutbyte de ger: molekylärt syre (O_2), nitrat (NO_3^-), järn ($Fe(III)$) och mangan ($Mn(IV)$), vidare används också oxider [t.ex. $Fe(OH)_3$], sulfat (SO_4^{2-}) och CO_2 (Baedeker och Back, 1979; Lyngkilde och Christensen, 1992). Klorerade lösningsmedel och tungmetaller som exempelvis uran kan också användas som elektronacceptorer (Vogel et al., 1987; Lovely et al. 1993).

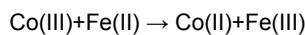
Inom de komplexa mikroorganismssamhällen som förekommer i jord och grundvatten kan specifika grupper och/eller arter av mikroorganismer specialisera sig på att bryta ner komplexa ämnen till enklare medan andra enbart kan

metabolisera ett litet urval av enkla ämnen. De organismer som bara kan metabolisera enkla ämnen blir således beroende av dem som kan bryta ner mer komplexa molekyler. Andra exempel på sådana beroenden mellan arter/grupper av mikroorganismer är:

- Vissa arter är beroende av andras produktion av viktiga vitaminer eller näringsämnen;
- Vissa arter är beroende av andras förmåga att bryta ner ett ämne som kan verka inhiberande; och/eller
- Vissa arter är beroende av att andra skapar geokemiska förhållanden som gynnar tillväxt

Elektronacceptorer och elektrongivare

Elektronacceptor är en kemisk förening med tendens att helt eller delvis ta åt sig elektroner från eller dela en eller flera elektroner med en elektrongivare. Om elektronen (elektronerna) helt överförs mellan acceptor och donator, som vid reaktionen mellan acceptorn kobolt(III) och donatorn järn(II):



föreligger en redoxprocess (reduktions/oxidationsprocess).

Ett viktigt mått på kemiska föreningars förmåga att uppträda som elektronacceptorer/donatorer i lösning är den s.k. elektrokemiska redoxpotentialen, vilken rent tekniskt är den elektrodpotential som kan uppmätas i en cell där den ena cellen består av en inert elektrod (vanligen av platina) i kontakt med något redoxpar och där den andra cellen är en normal vätgaselektrod.

Med kännedom om redoxpotentialerna för två redoxsystem kan man förutsäga resultatet av en reaktion mellan dem. Det delsystem som har högst värde kommer att reduceras, det andra oxideras. För en lösning innehållande järnjonerna Fe^{3+} och Fe^{2+} i lika halter är $E = 0,77 \text{ V}$. Om detta redoxsystem kommer i kontakt med ett annat med lägre redoxpotential kommer Fe^{3+} att reduceras till Fe^{2+} , men om det andra har högre redoxpotential kommer Fe^{2+} att oxideras till Fe^{3+} .

I vissa situationer kan det också förekomma konkurrens arter emellan när tillgången på elektrongivare, elektronacceptorer, vitaminer och näringsämnen är begränsad.

Enzymer är de ”verktyg” som organismer (inklusive mikroorganismer) använder för att bryta ner ämnen och utnyttja dem för mat och energi. Vilka ämnen en organism kan använda för sin tillväxt beror således på vilka enzymer den kan producera. Vanligen är dessa enzymer specifika och kan bara omvandla en typ av ämnen. Vissa organismer kan dock producera mer generella enzymer som kan ”råka” bryta ner föroreningar utan att detta ger organismen någon energi. Detta benämns kometabolisk nedbrytning och kan vara den dominerande självreningssprocessen på en del förorenade platser. De nedbrytningsprocesser som leder till tillväxt hos mikroorganismerna är dock att föredra då de är både effektivare och mer stabila (Alexander 1999).

Hur mikroorganismerna fördelas i naturen bestäms av miljöparametrar som direkt påverkar deras tillväxt. Oavsett om mediet är jord, vatten eller sediment dominerar specifika mikroorganismer beroende av hur mycket kol och energi som finns tillgängligt, tillgången på elektronacceptorer samt näringshalter (kväve, fosfor, spårämnen etc.). Temperatur, pH och fuktighet påverkar också. Miljöerna är ofta heterogena och storleken på det område som domineras av ett visst mikrobiologiskt samhälle kan vara mycket litet eller stort.

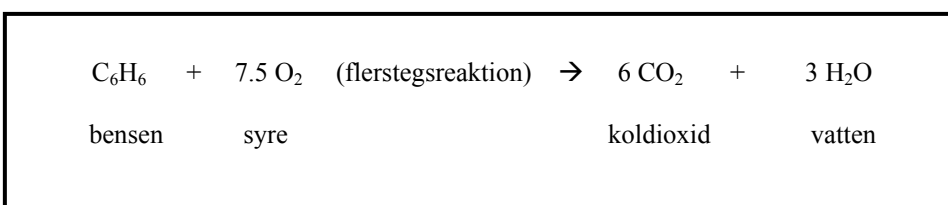
Det finns inget förutbestämt antal av en specifik mikroorganism i en miljömatris utan bara intervall som varierar beroende på de rådande miljöförhållandena. Den mest användbara vetenskapliga dogmen är ”allting finns överallt och naturen väljer”, vilket innebär att i princip finns alla arter av mikroorganismer överallt (det totala antalet arter tros ligga mellan 1 – 10 miljoner!) och de rådande förhållandena på platsen bestämmer vilka av dessa som dominerar. Detta gäller dock inte alltid mikroorganismer som kan bryta ner svårnedbrytbara ämnen, t.ex. vissa klorerade lösningsmedel. Det har nämligen visat sig att en del av dessa endast finns på ett begränsat antal platser.

3.2.2 Biologiska nedbrytningsmekanismer

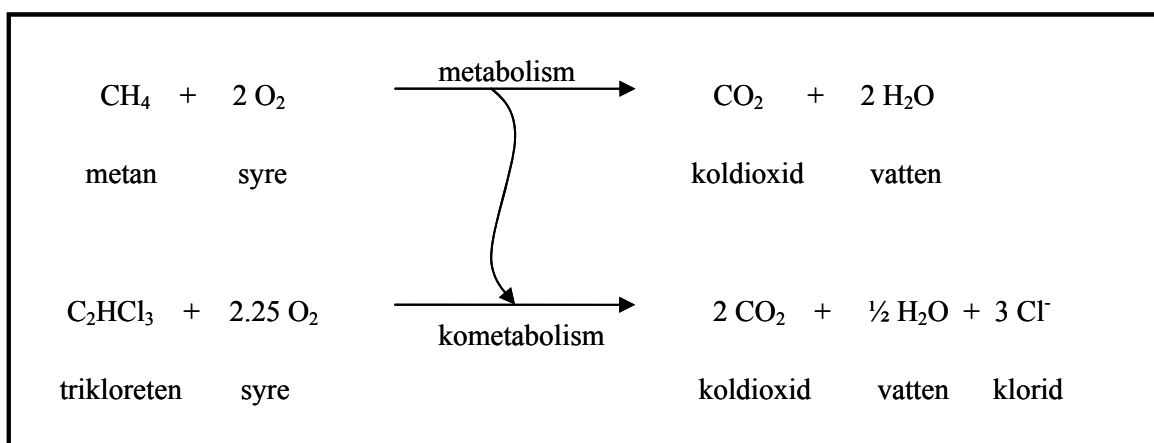
Bionedbrytning av föroreningar kan ske genom olika mekanismer som kan grupperas efter om de kräver syre eller inte. De reaktioner där syre används som elektronacceptor kallas aeroba (avsnitt 3.2.2.1), medan de som använder andra elektronacceptorer som nitrat eller sulfat kallas anaeroba (avsnitt 3.2.2.2).

3.2.2.1 AEROBA REAKTIONER

Aeroba reaktioner förekommer bara naturligt i oxiderande miljöer. Dessa reaktioner sker ofta i flera steg och resulterar ofta i fullständig nedbrytning till CO₂. Ett exempel på detta är omvandlingen av bensen som sammanfattas enligt (Brock och Madigan, 1991):

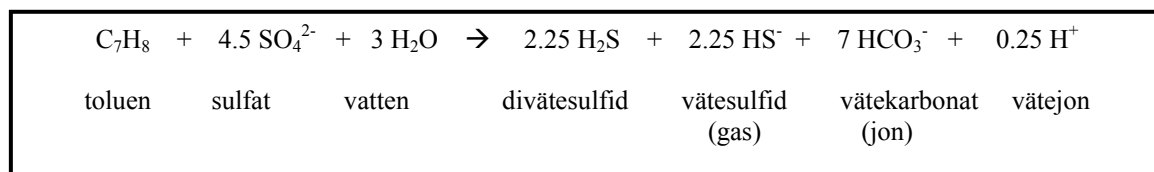


Aeroba kometaboliska omvandlingar kan också förekomma. Ett exempel på detta är bakterier som oxiderar ett primärt substrat (alltså den kolkälla som enzymerna huvudsakligen är inriktade på), som t.ex. metan eller toluen och då också ”råkar” oxidera andra substrat som klorerade lösningsmedel:

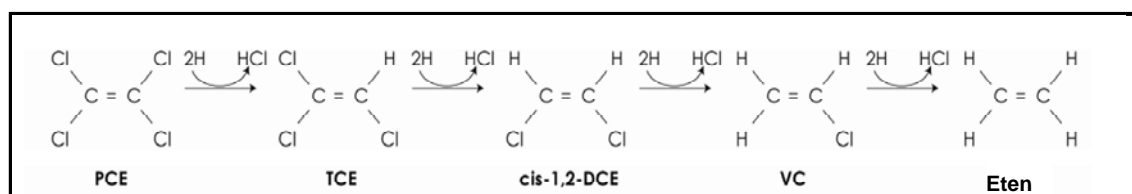


3.2.2.2 ANAEROBA REAKTIONER

Anaeroba reaktioner kräver reducerande (syrefattiga) förhållanden. I anaeroba reaktioner används (det förorenande) ämnet som en elektrongivare som ”ger” elektroner till en elektronacceptor som nitrat, järn (Fe(III)), sulfat eller CO_2 . Dessa elektronacceptorer reduceras då. Anaerob oxidation av toluen till koldioxid under sulfatreducerande förhållanden är ett exempel på en sådan reaktion (Beller et al., 1996):



Vid reduktiva anaeroba reaktioner så används det (förorenande) organiska ämnet som en elektronacceptor snarare än elektrongivare. Skillnader i redoxförhållanden och geokemi mellan anaeroba och reduktiva anaeroba förhållanden/reaktioner redovisas i avsnitt 4.1. Ett välkänt exempel är den reduktiva deklorineringen av klorerade etener. Detta är en viktig reaktionsväg för *in situ* behandling av klorerade alifater och därför har mycket forskning bedrivits kring denna de senaste 15 åren. Reduktiv deklorinering av klorerade etener till ofarligt eten sker stegvis enligt följande:



Figur 3.7. Reduktiv deklorinering av klorerade etener.

Det bör noteras att de sista två stegen vid den reduktiva deklorineringen av klorerade etener endast har observerats vid närvaro av bakteriesläktet *Dehalococcoides* (Hendrickson et al., 2002).

Klorerade etener och andra ämnen kan också reduceras kometaboliskt under anaeroba förhållanden. Ett exempel är acetatproducerande bakterier som medverkar vid omsättning av socker samtidigt som de reducerar tetraklormetan till triklormetan och diklormetan (Hasham och Freedman, 1999). I Figur 3.1 och Figur 3.2 illustreras nedbrytningsvägarna för klorerade etener respektive metaner för vilka en del av nedbrytningsvägarna utgör kometaboliska reaktioner. I sammanhanget bör det nämnas att anaerob reduktiv deklorinering vanligtvis är den dominerande processen.

3.2.3 Geokemiska indikatorer på biologisk aktivitet

Det tydligaste beviset för biologisk nedbrytning i fält är att föroreningskoncentration minskar samtidigt som de biologiska nedbrytningsprodukterna ökar proportionerligt. Exempelvis kan ökade kloridhalter i grundvatten utgöra ett mått på nedbrytning av klorerade lösningsmedel under förutsättning att bakgrundsconcentrationen av klorid är låg, koncentrationen klorerade lösningsmedel är hög och det finns en god förståelse för platsens hydrogeologi. Vid fältmätningar av nedbrytningsprodukter från biologiska processer kan tolkningen av resultaten från fältmätningar av nedbrytningsprodukter från biologiska processer försvåras av följande skäl:

- Många föroreningar bryts ner till koldioxid vilket är ett ämne som kan vara svårt att mäta över bakgrundsnivåer, speciellt i kalkrika jordar och bergformationer.
- Fysikaliska processer som sorption och förångning kan utgöra ett hinder för att kunna mäta en (proportionell) ökning av nedbrytningsprodukterna. Detta gäller t.ex. produkter från reduktiv deklorinering av klorerade etener som eten och etan vilka kan förångas i den omättade zonen.
- Biologiska och abiotiska (icke-biologiska) nedbrytningsprocesser kan ge samma produkter

Därför mäts istället vanligen följande parametrar som indikerar att mikrobiell nedbrytning förekommer:

- Vid bionedbrytning av organiska ämnen under aeroba förhållanden används i första hand syre som elektronacceptor. När syre förbrukas (=mer anaeroba förhållanden) måste bakterierna använda andra elektronacceptorer (t.ex. nitrat, järn (Fe(III)), sulfat eller CO₂). Detta innebär en förändring i grundvattnets redoxpotential. Förändringar i redoxpotentialen kan alltså mätas som ett mått på biologisk aktivitet. Vanligen förändras redoxpotentialen från oxiderande (positiv värde) till reducerande (negativ värde) mellan en opåverkad plats uppströms utsläppet och utsläppszonen där den kraftigaste nedbrytningen kan förekomma. Nedströms utsläppszonen kan redoxpotentialen återgå till den naturliga nivån

på grund av mindre biologisk aktivitet samt infiltration och inblandning av opåverkat grundvatten.

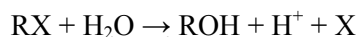
- Förändringar i koncentrationen löst syre (DO). Ett vanligt mönster är t.ex. minskade syrehalter (relativt bakgrundsområden) i utsläppszonen och en ökad syrehalt nedströms som beror på infiltration och inblandning av opåverkat grundvatten.
- Minskade nitrathalter (relativt bakgrunds nivåer) i den anaeroba utsläppszonen, eventuellt sammanfallande med förekomst av nitrit (som är en intermediär) och/eller ammonium som produceras av de nitratreducerande bakterierna.
- Ökade halter av Fe^{2+} - och Mn^{2+} i och nedströms utsläppszonen på grund av järn- (Fe(III)) och mangan- (Mn(IV))-reducerande bakterier. Järn- och manganreduktionen kan dock underskattas på vissa platser på grund av utfällning av metallsulfider.
- Produktion av sulfider (t.ex. H_2S) och förbrukning av sulfater (SO_4^{2-}) både i och nedströms utsläppszonen på grund av sulfatreducerande bakterier.
- Produktion av organiska syror (t.ex. ättiksyra) både i, och nedströms utsläppszonen på grund av acetogena bakterier.
- Metanproduktion i och nedströms utsläppszonen på grund av metanogena bakterier.
- Tillväxt av biomassa vilket kan mätas genom räkning i mikroskop, bakterieodlingar på agarplattor, mätning av DNA samt andra metoder som specifikt mäter mikroorganismer med känd bionedbrytningsförmåga.
- Förändringar i isotopsignaturen hos föroreningar. Den här tekniken har använts i ökande grad på senare år därför att den kan påvisa om föroreningen omvandlas även om koncentrationen inte förändras längs en flödeslinje och/eller över tiden.

3.3 Kemiska självreningsmekanismer

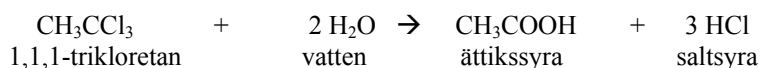
Det finns flera abiotiska, kemiska nedbrytningsmekanismer som kan ha en stor påverkan på transport och spridning av organiska ämnen i grundvatten. Men framförallt styrs metallers mobilitet i jord och grundvatten av kemiska självreningsmekanismer i den fasta och lösta fasen. Dessa reaktioner omfattar hydrolys (avsnitt 3.3.1), substitutions- och eliminationsreaktioner (avsnitt 3.3.2), järnbaserade reaktioner (3.3.3), kemisk fällning (avsnitt 3.3.4) och sorption (3.3.5).

3.3.1 Hydrolys

Hydrolys innebär att en organisk molekyl (RX) omvandlas genom en reaktion med vatten. En generell sådan reaktion har följande struktur:



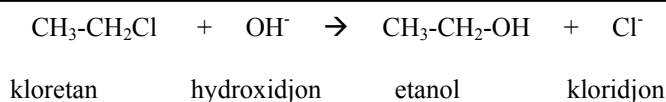
I reaktionen bryts den kovalenta bindningen till X i ursprungsmolekylen och en ny kovalent bindning skapas mellan R och OH. Vissa funktionella grupper (som alkoholer, fenoler, glykoler, etrar, aldehyder och ketoner) är känsligare för hydrolys än andra. Hydrolys beror också på andra faktorer såsom pH, temperatur, förekomst av löst organiskt material (t.ex. humusämnen och kolloidala partiklar) och lösta metalljoner. Nedanstående exempel visar hur 1,1,1-triklorethan hydrolyseras:



Andra nedbrytningsvägar för 1,1,1-triklorethan redovisas i Figur 3.3. Hydrolysisreaktioner kan vara viktiga vid nedbrytningen av klorerade etaner, klorerade metaner och bekämpningsmedel. Oljekolväten, klorerade etener och metaller påverkas däremot inte vilket redovisas i Tabell 3.1 och Tabell 3.2.

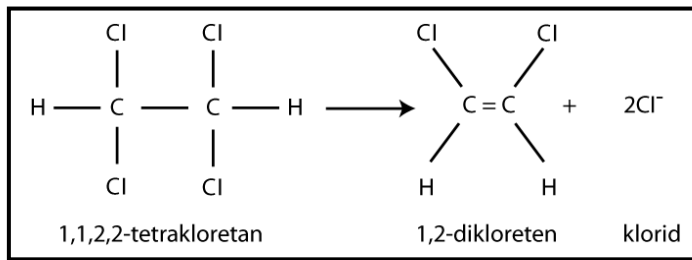
3.3.2 Substitution och eliminationsreaktioner

En substitutionsreaktion innebär att en atom, jon eller ämnesgrupp på en molekyl byts ut mot en annan. En ämnesgrupp som ofta genomgår substitutionsreaktioner är alkylhalider (t.ex. klorerade alifatiska lösningsmedel). I dessa reaktioner elimineras halogenen (t.ex. klor) och ersätts med annan grupp eller atom. Ett exempel på detta för klorethan är:

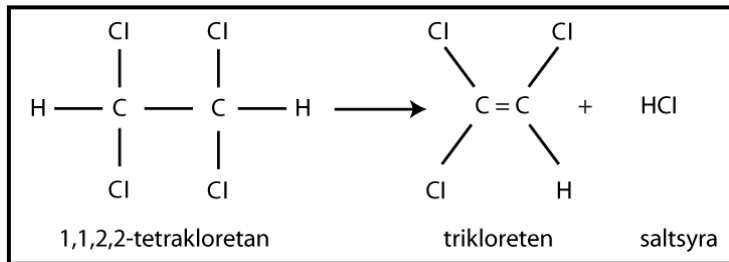


I ovanstående reaktion ersätts (substitueras) en kloridjon med en hydroxidjon och det bildas etanol och en fri kloridjon.

En eliminationsreaktion är en reaktion där ett ämne förlorar atomer eller joner i sin molekylstruktur. Två vanliga eliminationsreaktioner är dehydrohalogenering, där en halogen (en kloratom) elimineras, och dihaloeliminering, där två halogener (två kloratomer) elimineras. Som ersättning för de eliminerade atomerna skapas en dubbelbindning mellan två kloratomer. Detta illustreras nedan för 1,1,2,2-tetraklorethan:



Figur 3.8. Dihaloeliminering av 1,1,2,2-tetrakloreten.



Figur 3.9. Dehydrohalogenering av 1,1,2,2-tetrakloreten.

I Figur 3.4 illustreras nedbrytningsvägar för klorerade etaner. I Tabell 3.1 framgår att både substitutions- och eliminationsreaktioner kan vara viktiga mekanismer för tetrakloreten, koltetraklorid och vissa bekämpningsmedel, men inte för andra klorerade kolväten, bränslekolväten eller andra organiska eller oorganiska föreningar.

3.3.3 Järnbaserade reaktioner

Järnbaserade reaktioner påverkar främst tungmetaller, men även vissa organiska ämnen. I anaeroba miljöer kan reducerade järnmineral som t.ex. järnsulfider underlätta reduktionen av tungmetaller, t.ex. sexvärt krom. Det trevärda krom som bildas är mycket mindre toxiskt än den sexvärda formen och tenderar också i högre grad att fällas ut till icke reaktiva och mindre rörliga mineraler.

När kromföreningar förekommer i grundvatten är reduktion och utfällning den vanligaste (*in situ*) saneringsstrategin. Helt eller delvis reducerade järnmineral (exempelvis pyrit, pyrritit och mackinavit) kan också fungera som elektrongivare vid abiotisk reaktiv deklorinering av vissa klorerade lösningsmedel (Lee och Batchelor, 2004).

En besläktad process är biogeokemisk reaktiv deklorinering, även känd som BiRD (biologiskt inducerad reaktiv deklorinering). I den här processen katalyserar utfälld järnsulfid (FeS), som skapas av sulfatreducerande bakterier vid närvaro av löst järn, vid dehydrohalogenering och dihaloeliminationsreaktioner som diskuteras i avsnitt 3.3.2 (Butler och Hayes, 2000). Trots att BiRD i sig anses vara en abiotisk process ökar oftast FeS-produktionen i jord och grundvatten vid en ökad mikrobiologisk tillväxt.

I Tabell 3.1 och Tabell 3.2 visas att järnbaserade reaktioner kan vara viktiga vid nedbrytningen eller omvandlingen av klorerade etener, vissa klorerade etaner, koltetraklorid och vissa metaller men inte för andra organiska ämnen eller bly.

3.3.4 Kemisk fällning

Kemisk fällning innebär att lösta ämnen övergår från löst till fast fas. Både mineraler i jorden och molekyler i vattenlösning påverkas av upplösnings- och utfällningsreaktioner genom den s.k. massverkans lag som definierar det jämviktsförhållande som bör råda mellan olika ämnen i t.ex. grundvatten. Förändringar i grundvattnets geokemiska tillstånd (exempelvis pH, oxidations- reduktionspotential, temperatur, tryck, kemi, osv.) kan driva jämvikten åt endera hållet vilket därmed kan resultera i betydande upplösning eller utfällning av olika mineraler. Även geokemiska förändringar som induceras av mikrobiell aktivitet är viktiga i detta sammanhang. Metaller kan fällas som t.ex. hydroxider (t.ex. $\text{Cr}(\text{OH})_3$), sulfider (t.ex. As_2S_3), karbonater (t.ex. PbCO_3) samt med andra metaller (t.ex. FeAsS , $\text{Ba}(\text{AsO}_4)_2$).

I vilken grad en given fällning kan bildas kan kvantifieras genom att beräkna fällningens löslighetsprodukt, exempelvis As_2S_3 :

$$[\text{As}]^2[\text{S}]^3 = \text{KS} \quad (3.1)$$

där produkten av vattenkoncentrationerna av de ingående komponenterna upphöjd till sina stökiometriska koefficienter bildar löslighetsprodukten, KS. Värdet på KS kan fås från litteraturen; Om den beräknade löslighetsprodukten överskrider litteraturvärdet på KS så bildas sannolikt detta mineral.

En variant på ovanstående ekvation kan också användas för att beräkna den maximala arsenikkoncentrationen i grundvattnet under förutsättning att den lösta arsenikkoncentrationen främst styrs av kemisk fällning:

$$[\text{As}] = (\text{KS} / [\text{S}]^3)^{1/2} \quad (3.2)$$

När vissa metaller fälls ut kan detta även leda till utfällning av andra metaller. Till exempel kan utfällning av mineraler som manganoxid eller järnoxid göra att andra metaller fälls ut tillsammans med oxiden eller adsorberas till den. (Baedeker och Back, 1979). På detta sätt kan utfällning av metaller som järn och mangan orsaka en samtidig självrening av andra metaller i grundvattnet.

Den typ av kemiska fällningsreaktioner som visas ovan och i Tabell 3.4 är vanligen den dominerande självreningsmekanismen för metaller, det ska dock noteras att de inte har någon effekt på organiska ämnen eller nitrat.

Det finns flera geokemiska modeller som kan användas för beräkning av utfällningspotentialen i olika fall. Exempel på sådana modeller är Geochemist's workbench (<http://www.rockware.com/catalog/pages/gwbstd.html>) och PHREEQC (http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/).

3.3.5 Sorption

Sorption är den jämviktsprocess som styr ett ämnes fördelning mellan den (mobila) vattenfasen och den fasta fasen, där molekylerna fastläggs på ytan av olika partiklar.

Ämnen som har fastlagts till den fasta fasen kan vara mer eller mindre rörliga beroende på storleken på de partiklar som molekylerna fastnat på. De flesta akvifärsmaterial och större partiklar är förhållandevis orörliga i akvifären, medan mindre partiklar (s.k. kolloidala partiklar) kan transporteras med grundvattnet över både kortare och längre sträckor. Dessa små partiklar kan i sin tur immobiliseras genom sorption, filtrering eller kemisk instabilitet.

Sorption leder till att koncentrationerna i grundvattnet sjunker utan att föroreningens massa minskar vilket kan leda till att nedbrytningshastigheterna över-skattas jämfört med om nedbrytning (massreduktion) och sorption behandlas var för sig. Det finns ett antal mekanismer som antas bidra till sorptionen:

- 1) Hydrofob fördelning
- 2) Inbindning till det organiska material som finns på och i fasta partiklar i akvifären
- 3) Ytkomplexbildning
- 4) Jonbyte

Organiska ämnen påverkas främst av de två första mekanismerna, medan oorganiska ämnen främst påverkas av de tre sista mekanismerna.

3.3.5.1 SORPTION AV ORGANISKA ÄMNEN

Många organiska ämnen har en större affinitet för den organiska fasen än vattenfasen (de är hydrofoba). Detta betyder att när ett organiskt ämne kommer i kontakt med en organisk yta eller partikel i jord- och akvifärmatrisen kommer det att penetrera in i den organiska fasen och därmed sorbera. På detta sätt försvinner ämnet från vattenfasen och dess mobilitet minskar.

Hydrofoba organiska ämnen kan också immobiliseras genom att de fastnar på ytan av oorganiska partiklar (hydrofob fördelning). Svårösliga organiska ämnen kan fastna på oorganiska partiklar, helt enkelt för att de är så pass hydrofoba att de föredrar en fast yta istället för att vara i vattenlösning. Den här processen är oftast av mindre betydelse än sorption till den organiska fasen och är endast viktig i material med en låg andel organiskt material.

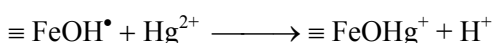
3.3.5.2 SORPTION AV OORGANISKA ÄMNEN

Metaller kan sorbera till många olika material som är vanligt förekommande i akvifärer, vilket minskar deras koncentration i grundvattnet (Appelo och Postma, 1993). Det är främst tre mekanismer som styr metallernas rörlighet i en akvifär:

- 1) adsorption: ett ämne fastnar på ytan av en partikel
- 2) absorption: ett ämne tas upp inuti den fasta matrisen
- 3) jonbyte: en jon byts mot en annan på partikelytan.

Vissa metalljoner adsorberar starkt till mineralytorna i porösa medier. De vanligaste oorganiska adsorbenterna (=strukturer/ämnen till vilken sorption sker) i geologiska material som orsakar komplexbildning är metallhydroxider (både som egna mineral och som ytbeläggningar), karbonater, leror och sand.

Många studier har visat att de viktigaste adsorbenterna för metaller är järnhydroxider, manganhydroxider och organiskt material (Baedecker och Back, 1979). Att dessa har så stor adsorberande kapacitet beror på att de innehåller laddade, reaktiva hydroxylgrupper samt att deras specifika yta är stor. Utförliga data för många metaller och metalloxider vad gäller adsorption på järnhydroxid har tagits fram av Dzombak och Morel (1990). Ett exempel är komplexbildning mellan järnhydroxid och en tvåvärd metallkation som kvicksilver:



För metaller som huvudsakligen bildar anjoniska oxider i lösning, t.ex. arsenik, kan antalet komplexbildande reaktioner vara stort.

Varje komplexbildande reaktion har en unik jämviktskonstant och sorptionsbenägenheten är beroende av pH, jonstyrka och närvaro av konkurrerande ligander och metaller. Jordmaterial med en hög lerhalt har förmågan att byta adsorberade joner mot joner i lösning (s.k. jonbytesprocess). Denna process är vanligast i leror p.g.a. att deras fysiska struktur resulterar i partiklar med ett stort nettoöverskott av negativa laddningar relativt deras yta. Jonbytet beror på att joner i lösning samlas vid partikelytan för att balansera överskottet av negativa laddningar, dessa byts sedan mot andra joner i fri vattenlösning. Resultatet av jonbytesprocessen är att det finns fler joner runt lerpartiklarna och färre i fri vattenlösning.

3.3.5.3 SORPTIONSMODELLER

Det finns både linjära och icke-linjära (Freundlich och Langmuir) modeller som beskriver sambandet mellan koncentrationen av ett ämne som är fastlagt (sorberad) till den fasta fasen och vattenkoncentration av ämnet. Vanligen görs antagandet att sorptionen följer ett linjärt samband, vilken beskrivs med hjälp av en fördelningskonstant (K_d) som är lika med förhållandet mellan halten av ett ämne som är fastlagt på partiklar (C_{sorb}) och halten i lösning vid jämvikt (C_{aq})

$$K_d = C_{\text{sorb}} / C_{\text{aq}} \quad (3.3)$$

K_d är unik för varje kombination av ett ämne och det akvifärsmaterial som ämnet förekommer i. Sorption till organiskt material (som vanligen är den absolut dominerande sorptionsprocessen för organiska ämnen) kan dock uppskattas utifrån nedanstående samband om både andelen organiskt kol (f_{oc}) i akvifären och ämnets affinitet för organiskt kol (K_{oc}) är kända:

$$K_d = K_{\text{oc}} f_{\text{oc}} \quad (3.4)$$

Den här modellen används vanligen för att beskriva sorptionen av organiska ämnen på jordmaterialet i akvifärer då halten organiskt kol (f_{oc}) är den styrande faktorn

vilket gäller för akvifärer med en halt organiskt kol högre än 0,1 vikts-% (Hemond och Fechner, 1994).

Många gånger står K_{oc} -värden att finna i litteraturen (t.ex. Montgomery, 2000) men när dessa saknas finns det empiriska samband för att uppskatta K_{oc} som bygger på fördelningskoefficienten K_{ow} . K_{ow} beskriver hur ett givet ämne fördelar sig mellan en oktanol- och en vattenfas, där oktanol-fasen fungerar som ett surrogat för naturligt organiskt material. K_{ow} mäts som:

$$K_{ow} = C_{okt} / C_{aq} \quad (3.5)$$

De empiriska sambanden mellan K_{oc} och K_{ow} brukar exempelvis ha formen:

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b \quad (3.6)$$

Typiska värden på a och b för exempelvis PAH ämnen är 0.9 respektive 0.3 (Boese m.fl, 2002; Doucette och Hoult, 1992). Mer information om de empiriska sambanden mellan K_{oc} och K_{ow} för olika kemikalier finns i Hemond och Fechner (1994), Fetter (1993) samt i vanligt förekommande kemikaliedatabaser t.ex. HSDB (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>).

3.4 Fysikaliska självreningsmekanismer

Fysikaliska självreningsmekanismer minskar föroreningskoncentrationer i grundvatten utan att destruera ämnet. Detta sker antingen genom att föroreningen sprids ut över en större volym eller omfördelas från lösning till en annan matris. Detta är som nämnts tidigare, i de flesta fall inte acceptabla självreningsmekanismer eftersom de inte minskar massflödet och/eller massan av föroreningen. Vid retardation/sorption fördröjs endast grundvattenplymens transport (med undantag för irreversibel sorption) medan dispersion endast orsakar spädning.

Precis som de nedbrytande självreningsmekanismerna styrs de fysikaliska mekanismernas förmåga att påverka spridning och fördelning av både förorenings kemiska egenskaper och den geokemiska omgivningen. De fysikaliska processerna omfattar retardation (avsnitt 3.4.1), dispersion (avsnitt 3.4.2), utspädning (avsnitt 3.4.3) och förångning (avsnitt 3.4.4). Dessa processer diskuteras kortfattat nedan.

3.4.1 Retardation

Retardation beror dels på att föroreningar diffunderar in i zoner där grundvattnet, p.g.a. låg permeabilitet, har en lägre strömningshastighet än i den omgivande jordvolymen. Även sorption (se avsnitt 3.3.5) orsakar retardation av ett ämne. Om sorptionen kan beskrivas linjärt (linjär isotherm) kan retardationens effekt på transporthastigheten i grundvatten beskrivas med hjälp av en dimensionslös retardationskoefficient (R) som beror av K_d och akvifärens egenskaper enligt nedanstående samband:

$$R = 1 + (\rho_b / n)K_d \quad (3.7)$$

där n är den totala porositeten och ρ_b är densiteten hos det porösa mediet. Retardationskoefficienten fungerar som en skalfaktor mellan den hastighet med vilken föroreningen transporteras ($v_{\text{förorening}}$) och den hastighet som grundvattnet rör sig med (v_{gv}).

$$V_{\text{förorening}} = v_{\text{gv}} / R \quad (3.8)$$

Sorptionen har även en annan effekt, som märks tydligast då läckaget från föroreningskällan upphör (t.ex. då en läckande underjordisk cistern tas bort). När så sker blir istället den fastlagda fraktionen av ämnet den nya källan genom att läckage sker från tidigare adsorberat material. Denna kan leda till att ett läckage av ett sorberande ämne vilket då ger upphov till en plym med stor utbredning i både tid och rum på grund av desorption från jordmaterialet.

Både metaller och organiska föroreningar med låg vattenlöslighet kan retarderas (se avsnitt 3.4.1 och 3.3.5). Generellt gäller att retardationen ökar med minskande vattenlöslighet. Vissa mycket vattenlösliga ämnen såsom perklorat och nitrat retarderas inte i akvifärsmaterial.

3.4.2 Dispersion

Den process som benämns hydrodynamisk dispersion beskriver den spridning och blandning av grundvatten som sker på grund av mekanisk dispersion och diffusion.

Mekanisk dispersion blandar grundvattnet dels genom hastighetsskillnader mellan porerna och dels genom omblandning inom porerna.

Diffusion är den process som beskriver transport av ett ämne på en molekylär skala längs en koncentrationsgradient. Diffusion kan styra massfördelningen av ett ämne inom en porvolym och mellan närliggande porer. Det diffusiva flödet är proportionellt mot koncentrationsgradienten, vilket betyder att förorenings-transporten sker från områden med högre koncentrationer mot områden med lägre. Den molekylära diffusionen är en egenskap hos kemikalien i grundvattnet och värden på diffusionskoefficienten ligger vanligen inom 1-2 storleksordningar för de flesta ämnen i vatten. Diffusionshastigheten påverkas också av temperatur.

I de flesta fall är dispersionen större än diffusionen. Dock ökar diffusionens inverkan när grundvattnets strömningshastighet minskar, exempelvis i formationer med låg permeabilitet.

Resultatet av hydrodynamisk dispersion är att den befintliga massan av en förorening sprids ut över en större vattenvolym. Matematiskt beskrivs hydrodynamisk dispersion i en dimension längs en strömningslinje (s.k. longitudinell dispersion) som summan av mekanisk dispersion och diffusion enligt:

$$D_L = \alpha_L v + D\tau \quad (3.9)$$

där D_L är den longitudinella dispersionskoefficienten, α_L är den longitudinella dispersiviteten, som beror på det och porösa mediets egenskaper och plymens

storlek, D är diffusionskoefficienten och τ är vindlingsfaktorn (som beskriver hur mycket en genomsnittlig flödeslinje avviker från en rät linje på grund av att den vindlar sig fram mellan jordpartiklarna). Liknande ekvationer finns för att beskriva dispersionen både horisontellt och vertikalt vinkelrätt mot strömningsriktningen.

Den styrande faktorn för hydrodynamisk dispersion är variationer i grundvattnets strömningshastighet. Dessa variationer är helt oberoende av egenskaper hos de föroreningar som beaktas (undantaget formationer med mycket låg permeabilitet då diffusion blir viktigare) och beror istället på skillnader i hydraulisk konduktivitet som kan variera med flera storleksordningar beroende på förekomsten av olika geologiska material med olika egenskaper i akvifären.

3.4.3 Utspädning

Utspädning är en annan mekanism, som minskar koncentrationen av föroreningen i grundvattnet utan att minska den totala massan.

Rent vatten, som når akvifären antingen genom nederbörd eller genom utbyte via sjöbottnar eller vattendrag, kan utgöra en stor del av inflödet till en akvifär. Eftersom dessa inflöden är opåverkade av föroreningen kommer koncentrationen av denna att minska då inflödena blandas med grundvattnet. På samma sätt minskar koncentrationen då plymen når ett opåverkat ytvatten.

I båda dessa fall beror utspädningen på hur väl grundvattnet blandar sig med det opåverkade vattnet. Vanligen är omblandningen effektivare i ytvatten än i grundvatten, varför koncentrationsminskningen blir större i ytvatten. På samma sätt som för dispersionen är graden av utspädning oberoende av vilket ämne som späds ut.

3.4.4 Förångning

Processen då en kemikalie går från löst fas till gasfas kallas förångning. Förångning kan ske både från grundvatten till den omättade zonen och från den omättade zonen till atmosfären. Förångning kan också ske direkt till atmosfären då grundvattnet flödar ut till ytvatten.

Jämvikten mellan koncentrationen i vätske- och gasfas beskrivs vid låga koncentrationer av flyktiga ämnen med Henrys lag och vid högre koncentrationer av Raoult's lag. Henrys lag är:

$$C_v = C_{aq}K_H \quad (3.10)$$

där C_v är jämviktskoncentrationen i ångfasen (eng. vapour phase), C_{aq} är vattenkoncentrationen och K_H är Henrys konstant [enhetslös].

Henrys konstant är direkt proportionell mot ämnets ångtryck och omvänt proportionell mot dess löslighet. Ett högt värde på Henrys konstant innebär att ämnet till största delen förekommer i gasfas, medan ett lägre värde innebär att ämnet i högre grad förekommer i vattenlösning när jämvikt råder.

De miljöfaktorer som påverkar förångningen av grundvattenföroreningar är bl.a.:

- temperatur
- atmosfärstryck
- djup från markyta till grundvattenyta
- närhet till ytvatten

Både en ökande temperatur och ett minskat atmosfärstryck leder till en ökad förångning av flyktiga föroreningar, vilket också leder till ett ökat massflöde från grundvattnet till den omättade zonen eller atmosfären. Om grundvattenytan är belägen nära markytan kommer förångningen att öka genom att koncentrationsgradienten mellan grundvattnen och atmosfär ökar. Ämnen i ytvatten kan överföras till atmosfären snabbare än från grundvatten eftersom ytvatten har en stor, och i vissa fall turbulent, yta i kontakt med atmosfären.

Från grundvattnet sker förångning till den omättade zonen där vidare ångtransport sker via diffusion genom porer i jord- och akvifersmaterial. Förändringar i atmosfärstryck kan dock fungera som en pump som suger ut eller pressar in luft i markens porer och därmed ökar gasavgången från grundvattnet helt enkelt genom att öka markluftens omsättning.

3.5 Referenser

Alexander, M. (1999) *Biodegradation and Bioremediation*. London, Academic Press. 453 p.

Baedecker, MJ och Back, W. 1979. Modern marine sediments as a natural analog to the chemically stressed environment of a landfill. *Journal of Hydrology* 43: 393-414.

Beller, HR; Spormann, AM; Sharma, PK; Cole, JR; och Reinhard, M. 1996. Isolation and characterization of a novel toluene-degrading, sulfate-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* 62: 1188-1196.

Brock, TD och Madigan, MT. 1991. *Biology of Microorganisms*, Sixth Edition. Englewood Cliffs, New Jersey, USA: Prentice-Hall, Inc.

Butler, EC och Hayes, KF. 2000. Kinetics of the transformation of halogenated aliphatic compounds by iron sulfide. *Environmental Science and Technology* 34: 422-429.

Hashsham, SA och Freedman, DL. 1999. Enhanced biotransformation of carbon tetrachloride by *Acetobacterium woodii* upon addition of hydroxocobalamin and fructose. *Applied and Environmental Microbiology* 65: 4537-4542.

Hendrickson, ER; Payne, JA; Young, RM; Starr, MG; Perry, MP; Fahnestock, S; Ellis, DE; och Ebersole, RC. 2002. Molecular analysis of *Dehalococcoides* 16S ribosomal DNA from chloroethene-contaminated sites throughout North America and Europe. *Applied and Environmental Microbiology* 68: 485-495.

Lee, W. och Batchelor, B. 2004. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing phyllosilicates. *Chemosphere* 56: 999-1009.

Liu, L; Tindall, J; och Friedel, M. 2007. Biodegradation of PAHs and PCBs in Soils and Sludges. *Journal of Water, Air, & Soil Pollution* 181(1-4): 281-296.

Lovley, DR; Roden, EE; Phillips, EJP; och Woodward, JC. 1993. Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria. *Marine Geology* 113: 41-53.

Lyngkilde, J; Christensen, TH. 1992. Fate of organic contaminants in the redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology* 10: 291-307.

U.S. EPA. 1999. Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. OSWER Directive 9200.4-17P, Final Draft, April 21.

Vazquez-Morillas, A; Vaca-Mier, M; och Alvarez, PJ. 2006. Biological activation of hydrous ferric oxide for reduction of hexavalent chromium in the presence of different anions. *European Journal of Soil Biology* 42: 99-106.

Vogel, TM; Criddle, CS; och McCarty, PL. 1987. Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environmental Science and Technology* 21: 722-736.

4 Självreningsmönster

Den naturliga självreningen av förorenande ämnen ger ofta upphov till vissa karaktäristiska geokemiska signaturer eller ”mönster”. Trots att alla platser varierar i graden av naturlig självrening och de mönster som detta ger upphov till, är det ändå användbart att förstå de vanligaste typerna av mönster. Detta underlättar utvärderingen av huruvida naturliga självreningsprocesser är kvantitativt viktiga (se avsnitt 7.4.2) samt utformningen av miljökontroll- och utvärderingsprogram.

Det finns en grundläggande skiljelinje mellan de fall där biologisk nedbrytning är den dominerande självreningsprocessen och de fall där abiotiska processer är viktigare. Vanligen är biologisk nedbrytning den viktigaste processen vid naturlig självrening av organiska ämnen. Dock finns det vissa specialfall där hydrolys eller andra abiotiska reaktioner har stor inverkan (exempelvis för 1,1,1-TCA, se avsnitt 3.3.1). När det gäller metaller är de abiotiska processerna vanligen viktigast, trots detta kan biologiska reaktioner påverka de geokemiska förhållandena (som redox eller pH) och på så sätt styra vilka abiotiska processer som är effektiva.

Följande avsnitt innehåller korta beskrivningar av viktiga ÖNS-mönster.

4.1 Biologisk nedbrytning

Aeroba och anaeroba nedbrytningsreaktioner ger, som väntat, olika geokemiska- och föroreningsmönster i grundvattnet. Dessa mönster beskrivs nedan.

4.1.1 Aerob oxidation

En stor mängd organiska ämnen, som t.ex. bränslekolväten, oktanhöjande medel (exempelvis MTBE och TBA), diklorbensener och klorerade lösningsmedel med två eller färre kloratomer (exempelvis VC, 1,2-DCA, CA, DCM) kan brytas ner via aerob oxidation. Polyklorerade ämnen (t.ex. klorerade lösningsmedel med mer än två kloratomer - PCE och TCE) bryts däremot inte ned biologiskt via direkt aerob oxidation.

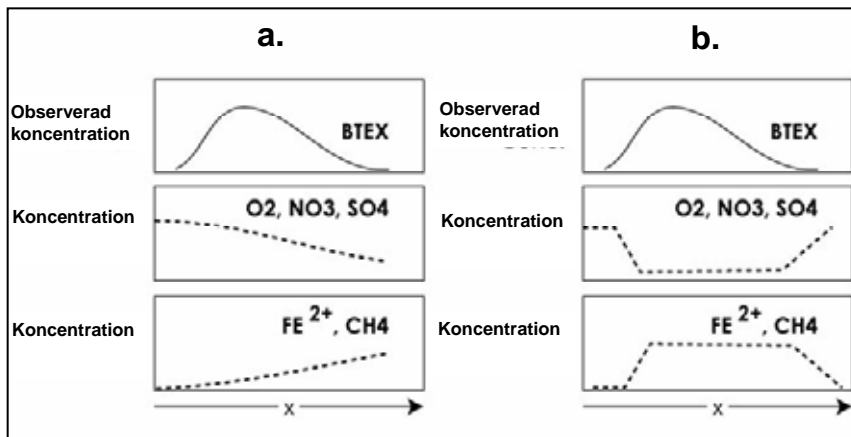
Viss kometabolisk nedbrytning av klorerade lösningsmedel kan förekomma då andra lämpliga föroreningar/primära substrat (t.ex. metan, toluen, fenol) förekommer tillsammans med de klorerade lösningsmedlen. Sådan kometabolisk nedbrytning svarar vanligen bara för en liten del av den totala självreningen av klorerade lösningsmedel i en grundvattenplym eftersom en komplex balans krävs mellan det klorerade lösningsmedlet, det kometaboliska ämnet och syre för att detta ska fungera.

Aerob oxidation kan alltså vara en viktig självreningsprocess på platser där det finns tillräckligt mycket löst syre i grundvattnet (> 1 mg/l) och där förhållandena också tillåter ett inflöde av syre så att den pågående reaktionen kan fortgå. Exempel på omständigheter där aerob oxidation kan vara den mest lovande ÖNS-mekanismen är grunda akviferer med markant påfyllnad av vatten och syre. Även där föroreningskoncentrationen är låg kan aerob oxidation vara en viktig självreningsprocess eftersom högre koncentrationer ger upphov till en hög syreförbrukning och anaeroba förhållanden.

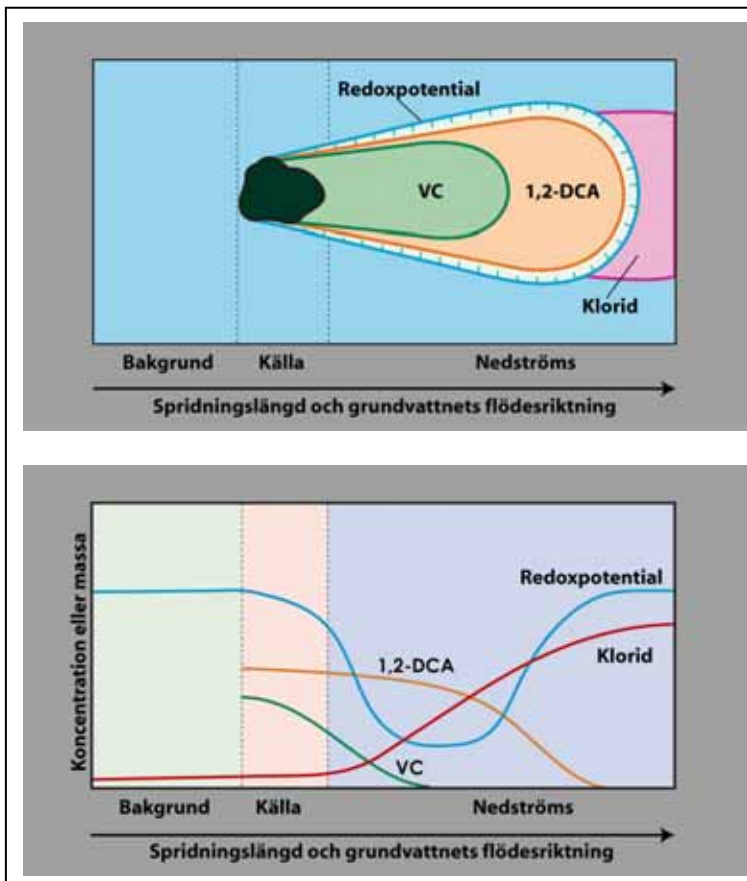
Tabell 4.1 redovisar karakteristiska kännetecken på aerob oxidation. Figur 4.1 och Figur 4.2 illustrerar olika ÖNS-mönster som kan uppstå vid aerob oxidation dels i plymens 2D-plan och dels som koncentration mot avstånd från källa för klorerade lösningsmedel BTEX-ämnena och lågklorerade lösningsmedel (1,2-DCA och VC).

För var och en av dessa föroreningar kan följande trender i geokemiska koncentrationer förväntas:

- Koncentrationen av aerobt nedbrytbara föroreningar avtar med avståndet från källan med en högre hastighet än vad som kan förväntas enbart utifrån transportprocesserna.
- Koncentrationen löst syre avtar i plymens längdriktning utan att understiga det kritiska värde som krävs för att aerob oxidation ska kunna fortgå (1 mg/l). Koncentrationen löst syre återgår sedan till bakgrundsnivåerna vid ett visst avstånd nedströms föroreningskällan. På samma sätt avtar redoxpotentialen längs med plymen dock utan att understiga noll för att sedan återgå till bakgrundsnivån någonstans nedströms källan.
- Halten löst koldioxid/alkaliniteten ökar längs med plymens längdriktning när organiska föroreningar oxideras till koldioxid.
- För klorerade lösningsmedel kan koncentrationen av lösta kloridjoner öka längs med plymens längdriktning. Detta kan dock vara svårt att särskilja från den naturliga variationen i kloridjonkoncentrationen om halten klorerade föroreningar är låg.



Figur 4.1. ÖNS-mönster vid aerob och anaerob oxidation av BTEX-ämnen när a) nedbrytnings-hastigheten är beroende av föroreningskoncentrationen (1:a ordningens kinetik) eller b) nedbrytnings-hastigheten är beroende av tillgången på elektronacceptorer (s.k. omedelbar reaktion).



Figur 4.2. ÖNS-mönster som uppstår vid aerob oxidation av 1,2-DCA och VC.

Tabell 4.1. Kännetecknen för aerob oxidation.

ÖNS-typ	Mönster	Beskrivning	Viktiga förändringar i geokemi och indikatorer	Typiska förhållanden
Biologisk nedbrytning	Aerob oxidation	Föroreningen används som kol- och energikälla av mikroorganismerna och omvandlas därmed till oorganiska produkter (t.ex. CO ₂ , Cl ⁻).	Koncentrationen av nedbrytbara föroreningar minskar mer längs med plymen än vad som kan förklaras enbart med transportprocesser.	Grunda, syrerika akvifärer med lågt organiskt kol och stor vattenomsättning.
			Koncentrationen löst syre avtar längs med plymen men bibehålls > 1mg/l och återgår till bakgrundsivån nedströms plymen.	
			Redoxpotentialen avtar längs med plymen, dock utan att anta negativa värden. Återgår till bakgrundsivån nedströms plymen.	
			Kvoten löst CO ₂ /alkalinitet ökar längs med plymen.	
			Kloridkoncentrationen ökar längs med plymen (men bara när höga halter klorerade föroreningar bryts ner).	

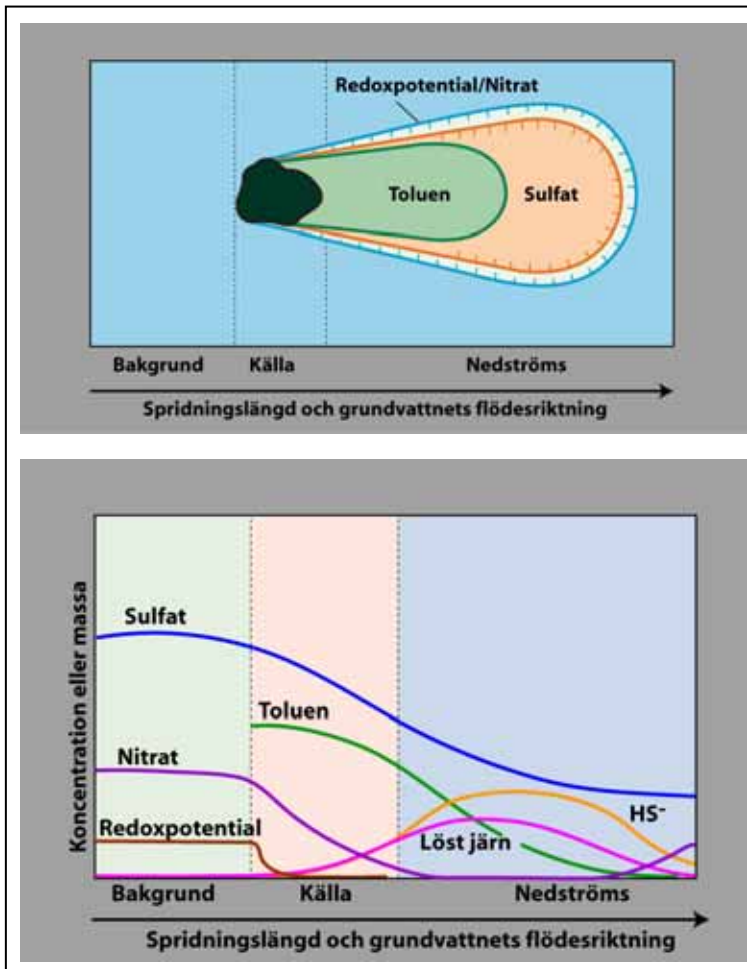
4.1.2 Anaerob oxidation

På samma sätt som för aerob oxidation kan anaerob oxidation leda till att olika organiska ämnen bryts ned, t.ex. bränslekolväten, vissa oktantalshöjande ämnen som används i bensin (t.ex. MTBE, ketoner och ett flertal klorerade lösningsmedel (t.ex. VC, 1,2-DCA). Polyklorerade föreningar (t.ex. klorerade lösningsmedel som PCE och TCE) bryts inte ner biologiskt via anaerob oxidation.

Som namnet antyder sker anaerob oxidation i frånvaro av syre och bara där det finns tillräckligt med andra elektronacceptorer som nitrat eller sulfat vilka kan fylla den funktion som syre har vid aerob oxidation. Anaerob oxidation sker vanligen där grundvattnet är naturligt anaerobt eller där biologisk nedbrytning av föroreningar förbrukat allt löst syre i grundvattnet.

Tabell 4.2 sammanfattar karakteristiska kännetecken för de ÖNS-mönster som orsakas av anaerob oxidation. Figur 4.3 illustrerar sådana mönster dels i plymens 2D-plan och dels som koncentrationer av viktiga parametrar i plymens längdriktning för ett organiskt ämne som kan brytas ner via anaerob oxidation (här exemplifierat med toluen). För anaerob oxidation kan följande geokemiska trender förväntas:

- Föroreningskoncentrationen (toluen) avtar med avståndet från källan i högre grad än vad som kan förväntas enbart från transportprocesser.
- Koncentrationen av löst syre är låg i plymens längdriktning (<0,5 mg/l) och redoxpotentialen är negativ (t.ex. -50 till -100mV).
- Koncentrationerna av en eller flera alternativa elektronacceptorer som nitrat och/eller sulfat är lägre i plymen än bakgrundnivåerna i det omgivande grundvattnet.
- Sulfidkoncentrationen kan öka i plymens längdriktning om sulfat används som elektronacceptor. Det skall dock noteras att sulfid ofta faller ut tillsammans med lösta metaller (t.ex. järn) och därför inte alltid kan mätas.
- Halten löst koldioxid/alkaliniteten ökar längs med plymens längdriktning när organiska föroreningar oxideras till koldioxid.
- För klorerade lösningsmedel kan koncentrationen av lösta kloridjoner öka längs med plymens längdriktning. Detta kan dock vara svårt att särskilja från den naturliga variationen i kloridjonkoncentrationen om halten klorerade föroreningar är låg.



Figur 4.3. ÖNS-mönster som uppstår vid anaerob oxidation av toluen.

Tabell 4.2. Kännetecken för anaerob oxidation.

ÖNS-typ	Mönster	Beskrivning	Viktiga förändringar i geokemi och indikatorer	Typiska förhållanden
Biologisk nedbrytning	Anaerob oxidation	<p>Mikroorganismer använder föroreningar som kol- och energikälla vilket producerar oorganiska produkter (t.ex. CO₂, Cl⁻).</p> <p>Föroreningen fungerar som elektrongivare och nitrat, järn, mangan eller sulfat fungerar som elektronacceptor.</p>	<p>Koncentrationen nedbrytbara föroreningar minskar längs med plymen med en hastighet större än vad som kan förväntas enbart utifrån transportprocesserna.</p> <p>Koncentrationen löst syre bibehålls på en låg nivå (t.ex. <0,5mg/l) genom plymen.</p> <p>Redoxpotentialen bibehålls negativ och sjunkande längs med plymen.</p> <p>Kvoten löst CO₂/alkalinitet ökar längs med plymen.</p>	Anoxiska akvifärer, speciellt sådana med höga halter biotillgängligt järn (t.ex. järnrika sedimentära avlagringar) nitrat och/eller sulfat.

4.1.3 Reduktiv deklorinering

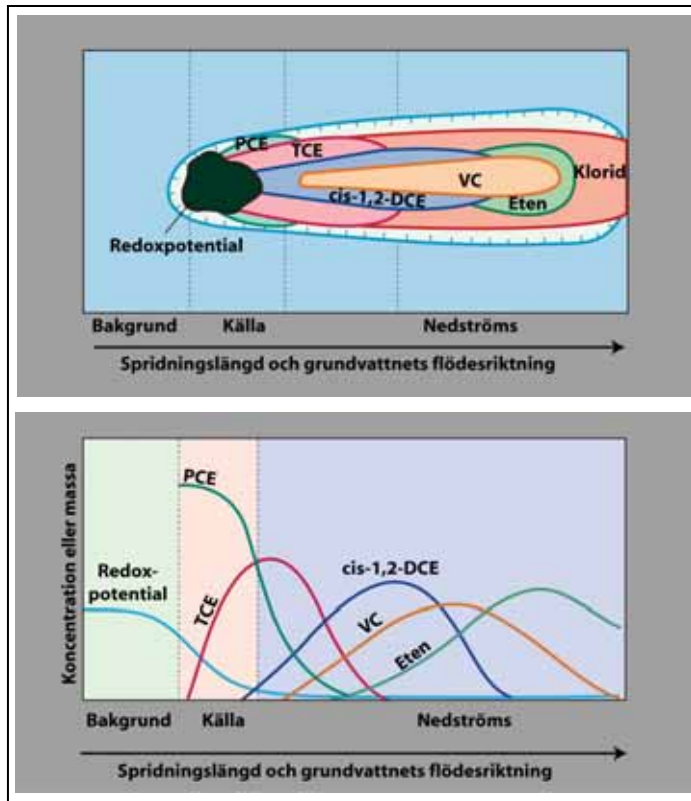
I avsnitt 3.2.2 beskrivs i hur detalj bionedbrytning av klorerade alifater och aromater kan ske genom reduktiv deklorinering vid starkt reducerade förhållanden (redoxpotentialen under -100mV).

Vid reduktiv deklorinering använder mikroorganismerna de klorerade organiska föreningarna som elektronacceptorer. Steg för steg avlägsnas kloratomerna, vilket ger en kedja av ämnen med färre kloratomer och slutligen ett fullständigt deklorerat ämne. Om PCE och TCE används som exempel dekloreras dessa först delvis till cis-1,2-DCE och VC för att sedan, om både de mikrobiologiska och geokemiska förutsättningarna finns, dekloreras fullständigt till eten och i vissa fall till etan.

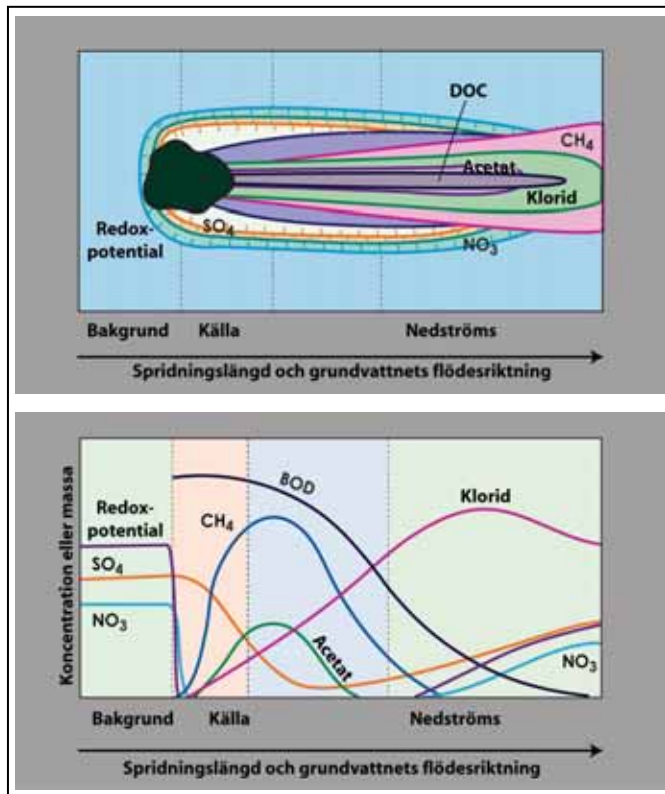
Processen drivs av den biologiska nedbrytningen av andra organiska föreningar (eller i vissa fall höga koncentrationer av naturligt organiskt material). Reduktiv deklorinering är en mycket vanligt förekommande process vid nedbrytning av klorerade lösningsmedel i grundvatten och kan förekomma på, i stort sett, vilken plats som helst så länge det finns tillräckligt mycket organiskt kol för att underhålla en så pass stor mikrobiell nedbrytning att anaeroba förhållanden bibehålls samtidigt som det organiska kolet fungerar som elektrongivare till deklorineringsreaktionerna.

Tabell 4.3 sammanfattar karakteristiska kännetecken för de ÖNS-mönster som uppstår vid reduktiv deklorinering. Figur 4.4 och Figur 4.5 illustrerar detta mönster dels i plymens plan och dels som koncentrationer av viktiga parametrar i plymens längdriktning. Vid reduktiv deklorinering kan följande koncentrationstrender förväntas:

- Föreningkoncentrationen (PCE) avtar längs med plymens längdriktning i högre grad än vad som kan förväntas enbart utifrån transportmekanismerna. Minskningen av PCE åtföljs sekventiellt av en ökning och sedan minskning av de kända dotterprodukterna TCE, cis-1,2-DCE och VC samt den miljömässigt acceptabla slutprodukten eten (och i vissa fall etan).
- Koncentrationen löst syre är låg (<0,5 mg/l) längs hela plymen och redoxpotentialen är starkt negativ (t.ex. <-100mV).
- Eftersom reduktiv deklorinering ofta sker vid metanogena förhållanden kan ofta en ökad metanhalt uppmätas inom plymen med högst halter i källområdet.
- Geokemiska trender kopplade till de elektronaccepterande processer (nitratreduktion, järn/mangan-reduktion samt sulfatreduktion) som föregår metanproduktion (metanoges) kan också observeras och omfattar dels förbrukning av nitrat och sulfat inom plymen, och dels produktion av löst järn, mangan och sulfid (vilka kan fälla ut tillsammans).
- Koncentrationen löst klorid kan öka i plymens längdriktning, speciellt där koncentrationen av klorerade föreningar är hög.



Figur 4.4. ÖNS-mönster vid reaktiv deklorinering (exemplifierat med PCE).



Figur 4.5. ÖNS-mönster vid reaktiv deklorinering med geokemiska parametrar.

Tabell 4.3. Reduktiv deklorinering .

ÖNS-typ	Mönster	Beskrivning	Viktiga förändringar i geokemi och indikatorer	Typiska förhållanden
Biologisk nedbrytning	Reduktiv deklorinering	Stegvis deklorinering av klorerade ämnen. De klorerade ämnena fungerar som elektronacceptorer och organiska substrat (vilka genererar vätgas genom fermentation) fungerar som elektrongivare.	<p>Klorerade och deklorerade nedbrytningsprodukter framträder längs plogen som ett resultat av deklorinering . (t.ex. PCE → TCE → DCE → VC → eten).</p> <p>Nitrat och/eller sulfat förbrukas längs plogen.</p> <p>Ansamling av Fe(II), sulfid och/eller CH₄ sker längs plogen.</p>	Höga koncentrationer av lättillgängliga elektrongivare uppströms plogen.

4.1.4 Sekventiella biologiska nedbrytningsmönster

På många platser förekommer aeroba och anaeroba processer samtidigt i en plym vilket kan vara fördelaktigt för den naturliga självreningen.

De vanligaste sekventiella nedbrytningsmönstren är reduktiv deklorinerings eller anaerob oxidation av föroreningar inom källområdet där det lösta syret snabbt förbrukas följt av aerob nedbrytning antingen av föroreningen eller dess dotterprodukter längre nedströms i plymen där syrehalten fortfarande är hög.

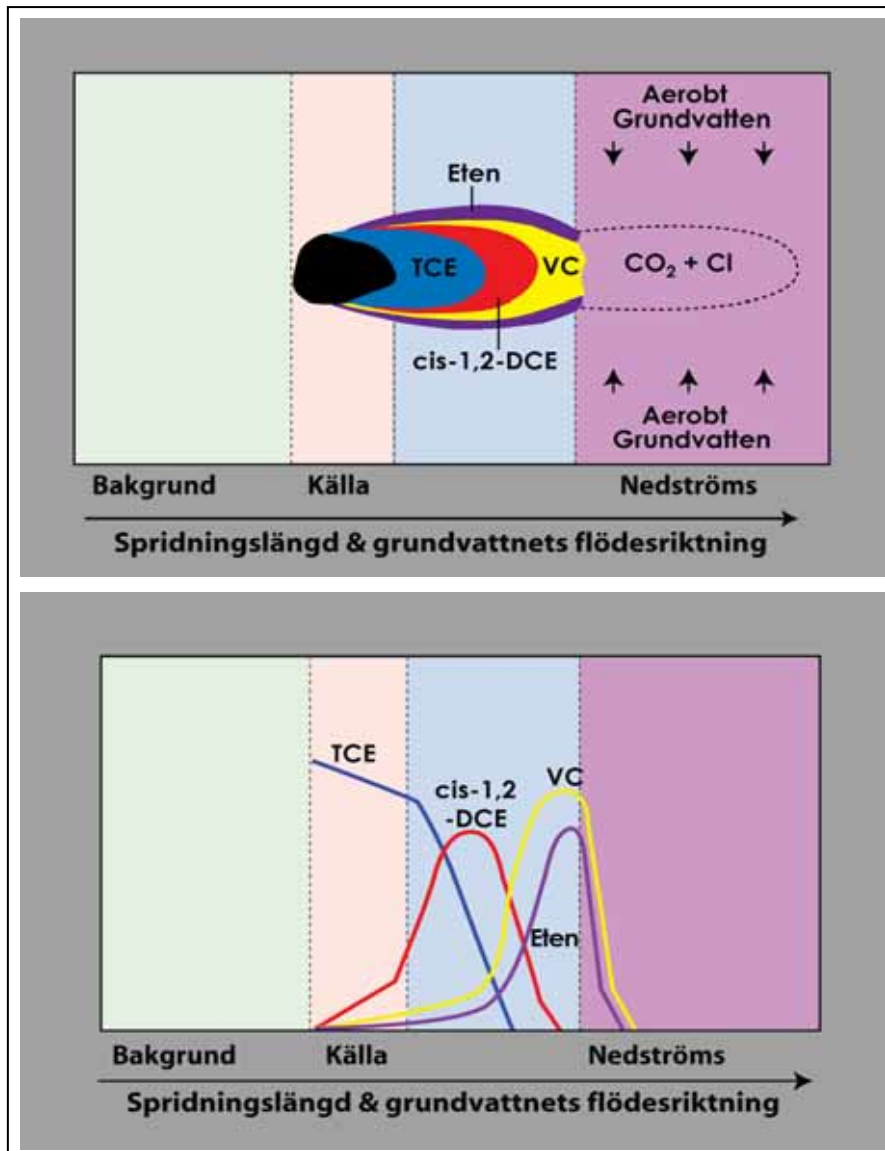
Exempelvis är det vanligt att både TCE och PCE undergår reduktiv deklorinerings i källområdet givet att det finns tillräckligt mycket organiskt material som både kan donera elektroner till de deklorinerande bakterierna och för att en mikrobiell konsumtion av O₂ skall fortgå. Deklorinerings av TCE och PCE producerar cis-1,2-DCE och VC vilka båda transporteras i högre utsträckning med grundvattnet på grund av att de både adsorberar och retarderas i mindre omfattning än ursprungsprodukterna.

Nedströms källområdet kan VC oxideras anaerobt till CO₂ så länge nitrat och/eller sulfat finns tillgängligt i tillräcklig mängd. Både cis-1,2-DCE och VC kan oxideras aerobt till CO₂ längre nedströms i plymen, där syre blandas in genom dispersion eller infiltration i tillräcklig utsträckning för att underhålla en sådan process. I vissa fall (oftast grunda akvifärer) kan permeabla strukturer på markytan som järnvägsspår, diken eller vattendrag med hög infiltrationsgrad bidra till en signifikant ökning av syrehalten i plymen. Detta inflöde av syre medger en högre reaktionshastighet för aeroba oxidationsreaktioner.

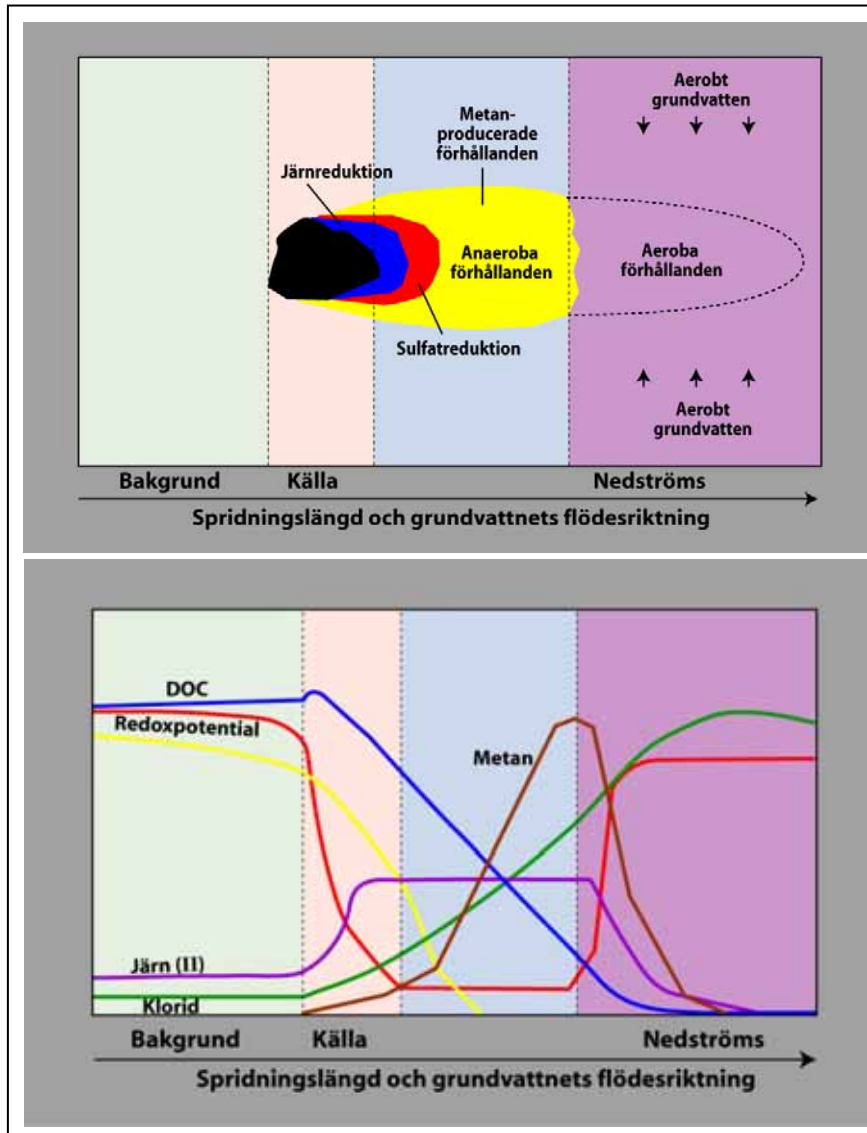
I Tabell 4.4 och Tabell 4.5 sammanfattas karakteristiska kännetecken, som kan observeras vid sekventiell biologisk nedbrytning. Figur 4.6 och Figur 4.7 illustrerar en sekventiell anaerob (reduktiv deklorinerings) – aerob (oxidation) reaktionskedja och det ÖNS-mönster som då bildas. Figuren visar detta mönster både i plymens 2D-plan och som koncentrationer av viktiga parametrar i plymens längdriktning med TCE som exempelparameter. För detta sekventiella nedbrytningsmönster kan följande koncentrationstrender förväntas:

- Koncentrationen av både ursprungsföroreningen (TCE) och dess nedbrytningsprodukter (cis-1,2-DCE, VC) avtar med avståndet från källan med en högre hastighet än vad som kan förväntas enbart utifrån transportprocesserna. I källområdet åtföljs TCE-minskningen med bildandet av cis-1,2-DCE och VC samt eventuellt eten och/eller etan. Längre nedströms i plymen avtar både cis-1,2-DCE och VC-koncentrationerna med en högre hastighet än vad som kan förväntas enbart utifrån transportprocesserna.
- I källområdet är koncentrationen av löst syre låg (<0,5 mg/l) och redoxpotentialen är starkt negativ (exempelvis omkring -100mV). Längre nedströms ökar koncentrationen av löst syre (> 1 mg/l) och redoxpotentialen stiger till oxiderande förhållanden.
- Metanoges, sulfatreduktion, nitratreduktion och järn/mangan-reduktion kan påvisas inom källområdet.

- Halten löst koldioxid/alkalinitet kan öka nedströms i plymen när cis-1,2-DCE och VC oxideras till CO₂.
- Koncentrationen av löst klorid kan öka i plymens längdriktning om halten lösta klorerade ämnen är tillräckligt hög.



Figur 4.6. ÖNS-mönster vid stegvis reaktiv deklorinering följt av aerob oxidation.



Figur 4.7. ÖNS-mönster vid stegvis reduktiv deklorinering följt av aerob oxidation.

Tabell 4.4. Kännetecken för stegvis nedbrytning; Reduktiv deklorinering följt av aerob oxidation.

ÖNS-typ	Mönster	Beskrivning	Viktiga förändringar i geokemi och indikatorer	Typiska förhållanden
Biologisk nedbrytning	Stegvis anaerob deklorinering – aerob oxidation (gäller endast klorerade ämnen)	<p>Reduktiv deklorinering börjar, men kan inte fortgå t.ex. på grund av brist på elektrongivare eller för att rätt bakterier saknas.</p> <p>Nedströms syresätts grundvattnet igen och direkt oxidation av delvis deklorerade intermediärer möjliggörs därigenom.</p>	<p>Mängden löst klorid ökar längs med plymen.</p> <p>Koncentrationen nedbrytbar förorening minskar längs med plymen med en hastighet större än vad som kan förväntas enbart utifrån transportprocesserna.</p> <p>I uppströms delar av plymen finns tydliga tecken på anaerob reduktiv deklorinering .</p> <p>Nedströms i plymen finns tydliga tecken på aerob oxidation.</p> <p>Nedström elimineras lägre klorerade ämnen (de med två eller färre kloratomer).</p> <p>Nedströms förbrukas eten, etan, metan och sulfid.</p>	<p>Uppströms plymen finns höga halter direkt tillgängliga elektrongivare (föroreningar).</p> <p>Grunda syresatta akvifärer med låg andel organiskt kol, högt inflöde och/eller stor vattenomsättning.</p>

Tabell 4.5. Kännetecken för stegvis nedbrytning; Reduktiv deklorinering följt av anaerob oxidation.

ÖNS-typ	Mönster	Beskrivning	Viktiga förändringar i geokemi och indikatorer	Typiska förhållanden
Biologisk nedbrytning	Stegvis anaerob deklorinering – anaerob oxidation.	Reduktiv deklorinering börjar, men kan inte fortgå t.ex. på grund av brist på elektrongivare eller för att rätt bakterier saknas.	Koncentrationen nedbrytbar förorening minskar längs med plymen med en hastighet större än vad som kan förväntas enbart utifrån transportprocesserna.	Hög koncentration av direkt användbara elektrongivare (föroreningar) i uppströms delen av plymen.
		Nedströms används deklorerade nedbrytningsprodukter som mikrobiella födo- och näringskällor under anaeroba förhållanden.	Koncentrationen löst syre ligger under 0,5 mg/l genom hela plymen. Kvoten löst CO ₂ / alkaliniteten ökar längs med plymen. kloridhalten ökar längs med plymen.	Anaeroba akvifärer, speciellt sådana med mycket biotillgängligt järn och/eller nitrat.
			Uppströms delar av plymen visar tecken på anaerob reductiv deklorinering .	
			Nedströms delar av plymen visar tecken på direkt anaerob oxidation.	
			Nedströms eliminering av lägre klorerade ämnen (med två eller färre kloratomer).	

4.2 Abiotisk nedbrytning

I likhet med biologisk nedbrytning lämnar också abiotisk nedbrytning av organiska ämnen och metallföroreningar mönster, S som kan användas för att bekräfta förekomsten av sådana reaktioner. Vissa abiotiska reaktioner producerar intermediärer som är specifika både för reaktionen och för föroreningen som bryts ner, och dessa intermediärer kan således användas för att identifiera vilken mekanism det är som svarar för nedbrytningen. Följande avsnitt innehåller korta beskrivningar av de processer som kan ge upphov till sådana ÖNS-mönster.

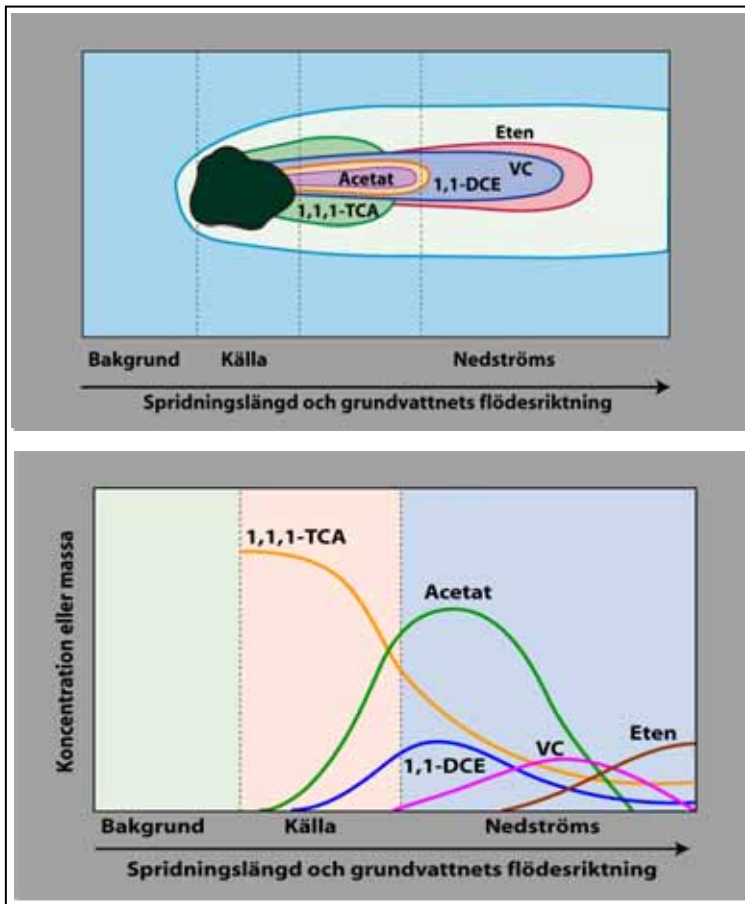
4.2.1 Kemiska självreningsreaktioner

Hydrolys och eliminationsreaktioner

Av de föroreningar som diskuteras i denna rapport är det framför allt 1,1,1-TCA som kan brytas ner abiotiskt, med en halveringstid i grundvatten på mellan 0,5 och 2,5 år (se avsnitt 3.3.1). Vid hydrolys av 1,1,1-TCA produceras både acetat och 1,1-DCE vilka kan fungera som goda indikatorer på denna reaktion i grundvatten. Dessa intermediärer är inte särskilt långlivade i grundvatten. Acetat metaboliseras snabbt av många olika mikroorganismer och 1,1-DCE kan dekloreras till VC och eten. Situationer där endast kemisk nedbrytning dominerar är ovanliga och vanligtvis är även biologisk nedbrytning viktig process. Det finns dock ett väldokumenterat fall med renodlad abiotisk självrening av ett utsläpp av ren 1,1,1-TCA (Wing, 1997).

Tabell 4.6 sammanfattar karakteristiska kännetecken, som kan observeras vid abiotisk nedbrytning. Figur 4.8 illustrerar de geokemiska mönster som bildas då 1,1,1-TCA transformeras abiotiskt både i plymens 2D-plan och som koncentrationer av viktiga parametrar i plymens längdriktning. Vid processen kan följande koncentrationstrender förväntas:

- Halten av föroreningen (1,1,1-TCA) avtar med avståndet från källområdet snabbare än vad som kan förväntas enbart utifrån transportprocesserna.
- Haltminskningen av 1,1,1-TCA åtföljs av ökade acetathalter (som i sin tur, kan brytas ner relativt snabbt) och 1,1-DCE (som också kan brytas ner, men med en lägre hastighet än acetat).
- Koncentrationen av lösta kloridjoner kan öka i plymens längdriktning, särskilt på platser där koncentrationen av 1,1,1-TCA är hög.



Figur 4.8. ÖNS-mönster vid abiotisk nedbrytning (exemplifierat med 1,1,1-TCA).

Sorption och jonbyte

Absorption, adsorption och jonbyte kan resultera i att föroreningarna transporteras avsevärt långsammare än vattenflödet i den mättade och omättade zonen. Föroreningarna kan separeras kromatografiskt från varandra, vilket leder till att plymen separeras främst i fram- och bakkanten (Pankow och Cherry, 1996). Detta mönster karakteriseras av att plymens front innehåller en större andel vattenlösliga, mindre hydrofoba ämnen (som t.ex. 2-butanon, MTBE, DCM), medan källområdet och den del av plymen som är belägen längre uppströms innehåller mindre vattenlösliga och mer hydrofoba ämnen (som t.ex. bensen, PCE, TCE). I Tabell 4.6 sammanfattas kännetecknen för abiotiska nedbrytningsmekanismer.

Kemisk fällning

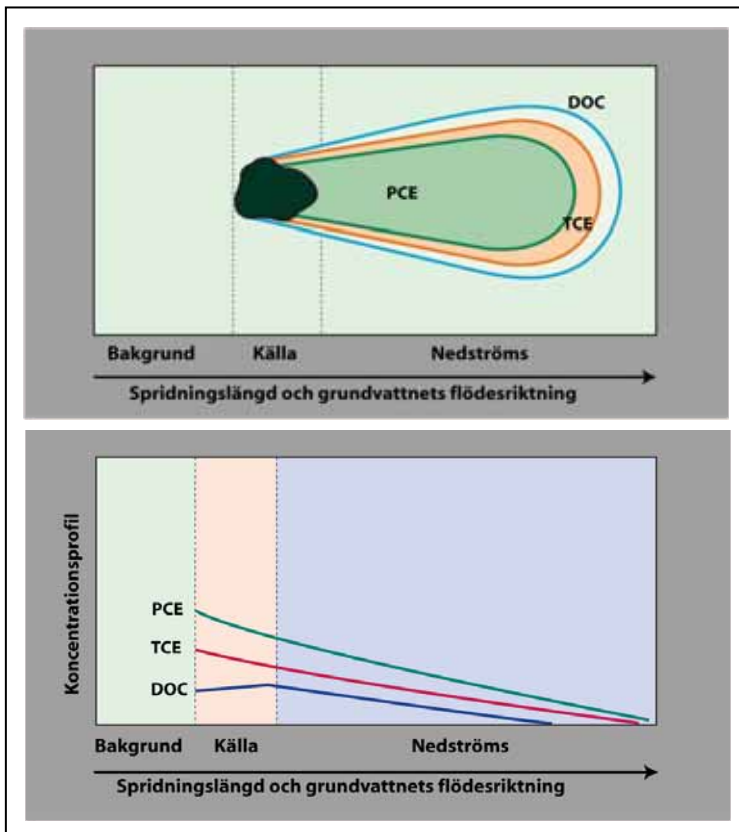
Kemisk fällning avlägsnar metalljoner i vattenlösning genom att svårslösliga salter och oxider (som t.ex. metallsulfider eller hydroxider) bildas. Förändringar i grundvattnets redoxnivå driver ofta kemiska fällningsreaktioner genom att metallers oxidationsnivåer förändras så att mindre lösliga former eller ligander bildas (t.ex. $Mn(II) \rightarrow Mn(IV)$). I fält kan koncentrationen av ett löst ämne förändras mer från källområdet till plymens front än vad som kan förväntas enbart utifrån den

hydrauliska dispersionen. I Tabell 4.6 sammanfattas karakteristiska kännetecken för abiotiska självreningsmekanismer.

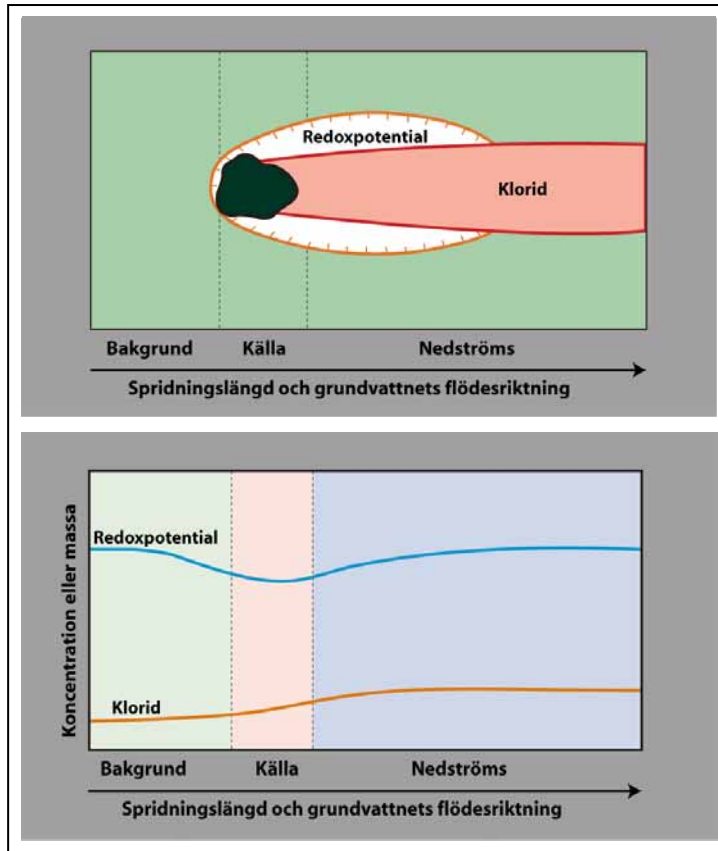
4.2.2 Fysikalisk självrening

Fysikalisk självrening omfattar förångning, utspädning och dispersion. När dessa processer dominerar sjunker föroreningskoncentrationen snabbare än förväntat utan att några nedbrytningsprodukter eller fällningsprodukter bildas. Samma reduktion kan observeras för alla ämnen om inga andra självreningsmekanismer verkar samtidigt. Ett typiskt sådant mönster visualiseras i

Figur 4.9 och Figur 4.10 och redovisas i Tabell 4.6. Vanligen är dessa processer inte viktiga för den naturliga självreningen, men i speciella fall med grunda akvifärer och stor infiltration kan dock utspädning påverka föroreningskoncentrationen signifikant.



Figur 4.9. ÖNS-mönster vid fysikalisk självrening.



Figur 4.10. ÖNS-mönster vid fysikalisk självrening.

Tabell 4.6. Kännetecknen för fysikalisk självrening.

ÖNS-typ	Mönster	Beskrivning	Viktiga förändringar i geokemi och indikatorer	Typiska förhållanden
Abiotisk självrening	Kemiska reaktioner (t.ex. hydrolys, eliminering etc).	Föroreningar bryts ner enbart via rent kemiska reaktioner.	Koncentrationen nedbrytbar förorening minskar långs med plymen med en hastighet större än vad som kan förväntas enbart utifrån transportprocesserna. Det bildas nedbrytningsprodukter eller slutprodukter från reaktionen.	Alla akvifärer med lämpliga redox- och andra förhållanden för respektive reaktion.
	Kemisk fällning, sorption, jonbyte	Föroreningar tas bort från grundvattnet genom kemisk fällning, sorption, jonbyte.	Koncentrationen nedbrytbar förorening minskar långsmed plymen med en hastighet större än vad som kan förväntas enbart utifrån transportprocesserna och utspädning. Det finns mätbara mängder förorening sorberad eller utfälld i jordprover	Alla akvifärer med lämpliga redoxförhållanden och/eller sammansättning av den fasta matrisen för respektive process.
	Fysikaliska processer – Förångning, utspädning, dispersion	Föroreningskoncentrationen minskar på grund av förångning, spädning eller dispersion.	Minskning av alla föroreningskoncentrationer. Ingen produktion av intermediärer.	Dispersion sker i varierande utsträckning i hela plymen men ökar med avståndet. Utspädning kan ske på grund av infiltration. Förångning kan ske om föroreningen har låg molekylvikt och är oftast mer signifikant i en grund akvifär som påverkas mer av förändringar i atmosfärstrycket.

4.3 Viktiga frågor att överväga när ÖNS-mönster utvärderas

Utvärderingen av uppmätta mönster av geokemiska parametrar och föreningar kan vara till stor hjälp vid framtagandet och förfinandet av konceptuella modeller och provtagningsplanen för ÖNS. Likafullt finns det ett flertal faktorer i varje efterbehandlingsprojekt som kan påverka mönstren i sådan grad att felaktiga slutsatser kan dras om vilka självrenande mekanismer som är dominerande.

Därför bör de ÖNS-mönster som diskuterats ovan ses som verktyg som kan underlätta analysen och utvärderingen av mätdata, men inte som mallar som passar i alla projekt. De mest centrala frågorna som bör övervägas när ÖNS-mönster analyseras och utvärderas är följande:

Representerar mätpunkterna plymen på ett korrekt sätt?

En bedömning bör göras av hur väl mätpunkterna avgränsar plymen. Många ÖNS-undersökningar har börjat med en föreställning om att föroreningskoncentrationerna avtagit fortare än vad som kan härledas enbart till transportprocesserna. Längre fram har det dock visat sig att de nedströms placerade brunnar som uppvisat låga föroreningshalter egentligen inte legat i föroreningsens transportriktning.

Anledningar till att plymen missas och att felaktiga slutsatser dras kring föroreningsens utveckling kan vara felaktigt placerade grundvattenrör och/eller grundvattenrör som installerats på ett felaktigt djup. Kritisk granskning av både den konceptuella modellen och installationsplanen för brunnarna krävs för att sådana misstag skall kunna undvikas.

Vid den kritiska granskningen bör man samtidigt ta hänsyn till att grundvattnets flödesriktning och utsläppets egenskaper sällan kan preciseras så pass väl att övervakningsbrunnarna kan placeras idealiskt. I vissa fall krävs utförligare mätinsatser som t.ex. in situ porgasundersökningar för att avgränsa plymen, eller åtminstone för att vägleda provtagningsplanen för vidrare grundvattenundersökningar.

Har koncentrationerna mätts i mol?

För att förstå geokemiska ÖNS-mönster är det viktigt att halter av föreningar och nedbrytningsprodukter redovisas i substansmängd (mol) i stället för massa (viktsenhet). Exempelvis kommer 1 mg/l TCE inte att dekloreras till 1 mg/l eten på grund av skillnaden i molekylvikt mellan ämnena. Genom att i stället använda molära enheter (1mM TCE ger 1 mM eten) kan kvantitativa samband lättare påvisas mellan modersubstansen och dess dotterprodukter och därigenom kan också storleken på den biologiska nedbrytningen skattas.

Kan kloridkoncentrationen användas som indikator?

En ökad halt lösta kloridjoner kan användas som en indikator på nedbrytningen av klorerade organiska föreningar i vissa miljöer, men det är samtidigt viktigt att beakta att data om kloridjonkoncentrationer inte kan användas där grundvattnet redan innehåller antingen naturligt förhöjda kloridhalter eller på annat sätt förhöjda

halter (t.ex. havsvatteninträngning eller avrinning från vägar som saltas vintertid). Vidare kan det vara svårt att särskilja den begränsade ökning i kloridkoncentration som uppstår vid nedbrytning av låga halter av klorerade föroreningar från den variation som förekommer naturligt.

Är de beräknade biologiska nedbrytningshastigheterna representativa för hela plymen?

När hastigheten med vilken naturliga självreningsprocesser fortgår ska beräknas eller skattas är det viktigt att separat uppskatta eller beräkna nedbrytningshastigheter för varje trolig redoxzon i plymen. Om plymen exempelvis är anaerob nära källområdet, men aerob närmare plymens front kan det antas att nedbrytningshastigheterna varierar i plymen.

Vidare är det viktigt att beakta hur troligt det är att omgivningsförhållandena förändras över tiden och hur detta påverkar de biologiska nedbrytningshastigheterna. Många ÖNS-studier har felaktigt använt en enda självreningshastighet för hela plymen och därmed bortsett från variationer i redoxförhållanden och skillnader i nedbrytningsmekanismer.

4.4 Referenser

- Bloom, U. R. Aravena, D. Hunkeler, E. Edwards, och S.K. Frapé. 2000. Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, cis-1,2-dichloroethene, and vinyl chloride: Implications for assessment of natural attenuation. *Environmental Science and Technology*. 34(13): 2768-2772.
- Devlin, J. F. and Müller, D. 1999. Field och Laboratory Studies of Carbon Tetrachloride Transformation in a Sandy Aquifer Under Sulfate Reducing Conditions. *Environmental Science and Technology* 33: 1021-1027.
- Hunkeler, D., R. Aravena, och B. Butler. 1999. Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: mikrokosm and field studies. *Environmental Science and Technology* 33(16): 2733-2738.
- Jeffers, P.M., Ward, L.M. et al. 1989. Homogeneous Hydrolysis Rate Constants for Selected Chlorinated Methanes, Ethanes, Ethenes, and Propanes. *Environmental Science and Technology* 23(8): 965-969.
- Kriegman-King, M. och Reinhard, M. 1994. Transformation of Carbon Tetrachloride by Pyrite in Aqueous Solution. *Environmental Science and Technology* 28: 692-700.
- Mancini, S. A. G. Lacrampe-Couloume, H. Jonker, B.M. van Breukelen, J. Groen, F. Volkering, och B. Sherwood Lollar. 2002. Hydrogen isotopic enrichment: an indicator of biodegradation at a petroleum hydrocarbon contaminated field site. *Environmental Science and Technology* 36(11):2464-2470.

McCarty, P. L., Semprini, L., Dolan, M.E., Harmon, T.C., Tiedeman, C., och Gorelick, S.M. 1991. In Situ Methanotrophic Bioremediation for Contaminated Groundwater at St. Joseph, Michigan. In *On-Site Bioreclamation: Processes for Xenobiotic and Hydrocarbon Treatment*. R. E. Hinchee and R. F. Olfenbuttel (eds.), Butterworth Heinemann, Stoneham, MA: 16-40.

McNab, W.W. och Narasimham, T. N. 2004 Degradation of Chlorinated Hydrocarbons and Groundwater Geochemistry: A Field Study. *Environmental Science and Technology* 28: 760-775.

Pankow, J.F och Cherry, J.A. 1996. *Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater*, Waterloo Press.

Vogel, T.M. och McCarty, P. 1987. Abiotic and Biotic Transformations of 1,1,1-Trichloroethane under Methanogenic Conditions. *Environmental Science Technology* 21: 1208-1213.

Wing, M.R. 1997. Apparent First-Order Kinetics in the Transformation of 1,1,1-Trichloroethane in Groundwater Following a Transient Release. *Chemosphere* 34:771-781.

5 ÖNS-verktyg och modeller

I det här avsnittet diskuteras verktyg och modeller som kan användas för att utvärdera möjligheten att tillämpa ÖNS.

Enklare modeller (s.k. screeningmodeller) redovisas i avsnitt 5.1. Numeriska flödes- och transportmodeller, som kräver mer data och större tekniska färdigheter för att användas presenteras i avsnitt 5.2. I avsnitt 5.3 diskuteras översiktligt geokemiska modeller, som kan användas för att modellera oorganiska ämnen i grundvatten. Visualiseringsverktyg kan vara lämpliga hjälpmedel för att presentera trender i förorenings- och redoxparametrar. Sådana verktyg presenteras i avsnitt 5.4. Slutligen, om övervakad naturlig självrening valts som en åtgärds metod, kan mjukvaruverktyg för utformning och optimering av kontrollprogram vara till stor nytta. Två sådana verktyg presenteras i avsnitt 5.5.

5.1 Screeningmodeller

Det finns ett urval av enklare modeller och mjukvaruverktyg (s.k. screeningmodeller) som används för att utvärdera om platsspecifika förhållanden är lämpliga för att kunna använda ÖNS som en åtgärdsstrategi. Screeningmodeller används också för att avgöra om olika kombinationer av koncentrationsminskande mekanismer (bionedbrytning, sorption etc.) är tillräckliga för att möta de åtgärds mål som fastställts för den aktuella platsen.

Screeningmodeller kan dessutom användas för att bedöma egenskapen hos en föroreningsplym (t.ex. om den är stabil, krympande eller om den ökar i storlek), för att förutsäga hur plymen förändras över tiden samt för att bedöma hur troligt det är att ett känsligt skyddsobjekt kan påverkas nu eller i framtiden. Fördelen med screeningmodeller jämfört med mer avancerade modeller är att de kräver mindre platsspecifika data och mindre tid för simuleringsarbetet.

Följande avsnitt beskriver ett antal screeningmodeller som *de facto* används för att utvärdera tillämpbarheten av övervakad naturlig självrening som en åtgärds metod i Europa och Nordamerika. De modeller som beskrivs är BIOSCREEN, BIOCHLOR, CoronaScreen, DeMoNA, NAS, SourceDK och Biobalance. I avsnitt 5.1.8 finns en tabell där de olika modellerna jämförs tillsammans med riktlinjer för vilken modell som är mest lämplig för en given förorening.

5.1.1 BIOSCREEN

BIOSCREEN är en semianalytisk modell som används för att simulera transport och nedbrytning av bränslekolväten (främst BTEX-ämnena). Modellen kan också användas för att simulera nedbrytning av andra flyktiga organiska ämnen (t.ex. klorerade lösningsmedel), men den kan inte simulera sekventiell nedbrytning (t.ex. reaktiv deklorinering av klorerade lösningsmedel, se avsnitt 4.1.4).

BIOSCREEN baseras på en tredimensionell, semianalytisk lösning för föroreningstransport som tagits fram av Domenico (1987). Lösningen antar en vertikalt plan föroreningskälla, som är orienterad vinkelrätt mot grundvattnets

strömningsriktning. Domenicolösningen tar hänsyn till advektiv transport, tredimensionell dispersion, adsorption och nedbrytning.

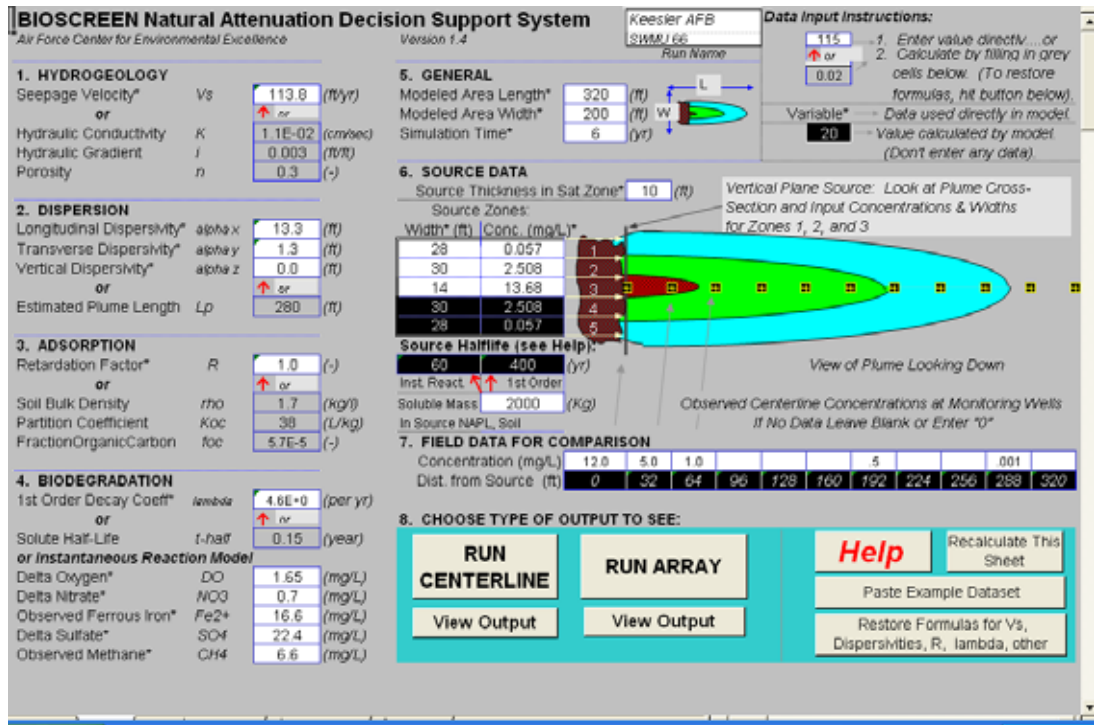
BIOSCREEN använder Microsoft Excel® som beräkningsplattform för att simulera dessa processer under aeroba och anaeroba förhållanden. Det finns två möjligheter för simulering av biologisk nedbrytning *in situ*: första ordningens nedbrytningskinetik och omedelbar reaktion. Modellen förutsäger plymens maximala utbredning, vilken sedan kan jämföras med avståndet till potentiella exponeringspunkter (exempelvis dricksvattenbrunnar, utflöden av grundvatten eller fastighetsgränser).

Modellen uppskattar koncentration och massa av ämnen, både i källzonen och längs plymens centrumlinje. De tänkta användningsområdena för BIOSCREEN är: 1) som en screeningmodell för att avgöra om övervakad naturlig självrening är ett hållbart alternativ, och 2) som huvudsaklig modell vid mindre efterbehandlingsprojekt där ÖNS övervägs.

BIOSCREEN bygger på bl.a. följande antaganden:

- Likformigt, stationärt grundvattenflöde.
- En stationär källa.
- Likformig hydrogeologi (homogen och isotrop akvifär) och likformiga miljöförhållanden över hela det modellerade området.

En bild av programmets indatafönster visas i Figur 5.1. De indata-parametrar som krävs redovisas i Tabell 5.1. BIOSCREEN finns tillgängligt kostnadsfritt på <http://www.epa.gov/ada/csmos/models/bioscrn.html>. Fri teknisk support tillhandahålls av Shaw Environmental, som är en leverantör till det amerikanska naturvårdsverket (USEPA). Kontaktinformation finns på <http://www.epa.gov/ada/csmos/tsupprt1.html>.



Figur 5.1. Gränssnitt, BIOSCREEN.

Tabell 5.1. Indataparametrar till modellen BIOSCREEN.

Indatotyp	Specifik parameter
Hydrogeologiska data	Flödes hastighet
	Hydraulisk konduktivitet
	Hydraulisk gradient
	Effektiv porositet
Dispersivitet	Longitudinell dispersivitet
	Transversell dispersivitet
	Vertikal dispersivitet
	Uppskattad plymlängd
Sorptionsdata	Retardationsfaktor
	Jordens bulkdensitet
	Ämnets fördelningskoefficienten för organiskt kol
	Fraktion organiskt material
Biologiska nedbrytningsdata	Föroreningens första ordningens nedbrytningskonstant eller halveringstid
	Skillnad i syrehalt uppströms källan och i plymen nedströms källan (Δ_{syre})
	Δ_{syre}
	Δ_{sulfat}
	Halten tvåvärt järn
	Metanhalt
Allmänna data	Längd på modellerat område
	Simuleringstid
Data om föroreningens källområde	Källans mäktighet i den mättade zonen
	Källzonens bredd
	Föroreningens koncentration i källområdet
	Källans halveringstid (beräknas av modellen)
	Massan av föroreningar i fri fas
Fältdata för jämförelse	Uppmätta koncentrationer av föroreningen i plymens centrumlinje

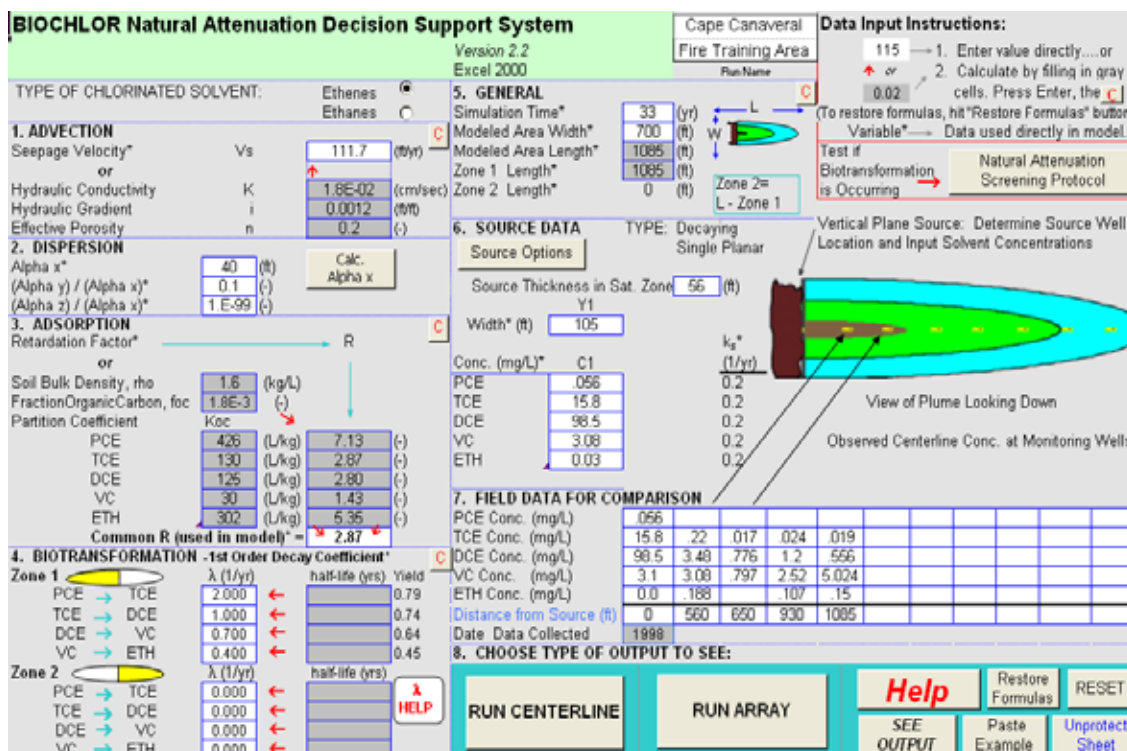
5.1.2 BIOCHLOR

BIOCHLOR (version 2.2) är en screeningmodell som primärt tagits fram för att simulera transport och nedbrytning av lösta klorerade etener och etaner. Modellen baseras på en semianalytisk lösning (den s.k. Domenicolösningen) till den ”klassiska” differentialekvation som beskriver transport och nedbrytning av ett löst ämne i grundvatten.

BIOCHLOR kan simulera advektion i en dimension, tredimensionell dispersion, linjär adsorption samt (mikrobiologisk) reaktiv deklorinering (se avsnitt 4.1.3). I modellen antas reaktiv deklorinering ske vid syrefria förhållanden och nedbrytningen antas ske sekventiellt enligt första ordningens kinetik. Både konstanta och minskande föroreningsskällor kan simuleras. Vidare kan modellen användas för att simulera föroreningstransport med samtidig bionedbrytning i två skilda reaktionszoner eller föroreningstransport utan bionedbrytning. Två föroreningsskällor kan dock bara simuleras om den första zonen är i jämvikt. Modellen genererar: 1) koncentrationer längs plymens centrumlinje både med och utan

bionedbrytning, grafiskt och i tabellform samt 2) en tredimensionell graf som visar simulerade koncentrationer både med och utan bionedbrytning vid olika tidpunkter.

BIOCHLOR är i likhet med BIOSCREEN kodat i Microsoft Excel® och kräver till stora delar samma indata som BIOSCREEN. De skillnader som finns i krav på indata kan ses i Tabell 5.2. I Figur 5.2 redovisas modellens grafiska indatagränssnitt. BIOCHLOR finns tillgänglig för nedladdning utan kostnad från <http://www.epa.gov/ada/csmos/models/biochlor.html>.



Figur 5.2. Indatagränssnitt till BIOCHLOR.

Tabell 5.2. Indataparametrar till modellen BIOCHLOR.

Typ av indata	Parametrar
Hydrogeologiska data	Samma som Tabell 5.1
Dispersivitet	Samma som Tabell 5.1
Adsorptionsdata	Samma som Tabell 5.1
Biologiska nedbrytningsdata	Föroreningsens första ordningens nedbrytningshastighet eller halveringstid. Expertsystem kan användas för att ta fram nedbrytningskonstanter utifrån fältdata om nedbrytningsprodukter
Allmänna data	Samma som i Tabell 5.1
Data om föroreningsens källområde ¹	Samma som i Tabell 5.1
Fältdata för jämförelse	Samma som i Tabell 5.1

¹ Källdatakategorin innehåller möjligheten att välja mellan en källkoncentration eller tre källkoncentrationer (rumsligt konstant eller varierande källa).

5.1.3 CoronaScreen

CoronaScreen används för att utröna om omfattningen hos naturliga självreningssprocesser är tillräcklig för att övervakad naturlig självrening kan vara en användbar åtgärdsmetod. Modellen hanterar fler ämnen än BIOSCREEN och baseras på mer avancerade matematiska lösningar.

Modellen beräknar advektiv spridning, dispersion och biologisk nedbrytning av föroreningar som kan oxideras, t.ex. bränslekolväten, fenoler, PAH, fenoxisyror och ammonium (Wilson et al. 2005). För dessa ämnen är modellen tillämpbar både när källan består av DNAPLs (Dense Non Aqueous Phase Liquids - ämnet är tyngre än vatten och förekommer som en fri fas) och LNAPLs (Light Non Aqueous Phase Liquids - ämnet är lättare än vatten och förekommer som en fri fas).

CoronaScreen bygger på analytisk modell, en endimensionell geokemisk modell samt en elektronbalansmodell. Den analytiska modellen baseras på en analytisk lösning som simulerar advektion, dispersion och biologisk nedbrytning av en förorening i grundvatten som kontinuerligt rör sig från en rumsligt avgränsad källa placerad i ett vertikalt plan.

Den geokemiska endimensionella modellen använder PHREEQC, en programkod för reaktiv transport och geokemisk omvandling, för att modellera dispersiv blandning av en endimensionell plym. Modellen avgränsar plymen, där de biologiska reaktionerna i plymens utkant reducerar koncentrationen till noll.

Elektronbalansmodellen (Thornton *et al.* 2001) jämför elektronekvivalenter mellan elektrongivare och elektronacceptorer. Modellen utvidgar sedan iterativt plymlängden tills balans nås mellan elektronacceptorer och elektrongivare. När denna balans uppnås antar modellen att plymen är i jämvikt och därmed har nått sin maximala utbredning.

De tre modellerna är Excelbaserade och beräkningarna utförs i Visual Basic makron. I Tabell 5.3 redovisas vilka data som krävs för varje modell och i Figur 5.3 visas en bild av programmets användargränssnitt. Modellresultat omfattar plymens maximala utbredning och koncentrationen på ett givet avstånd från källan samt den tid det tar för föroreningsplymen att uppnå jämvikt. CoronaScreen bygger på följande antaganden:

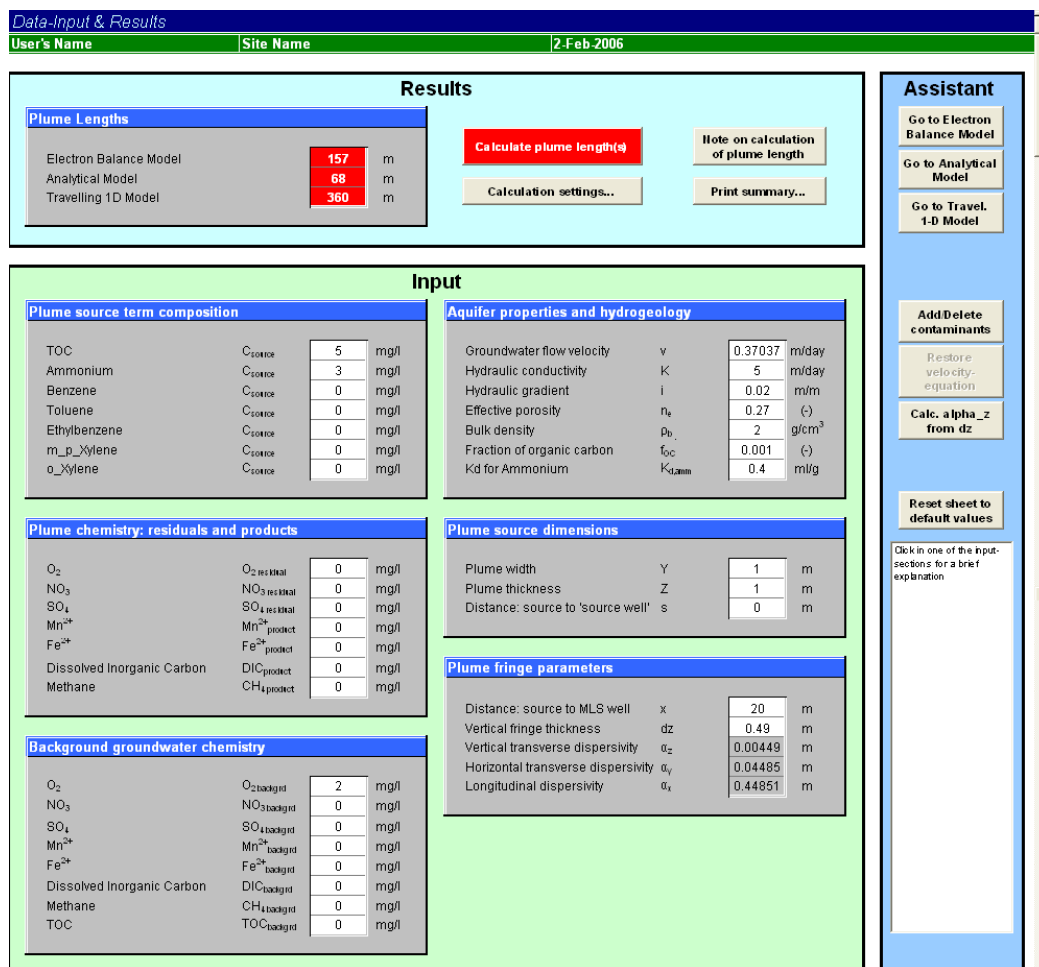
- Homogent grundvattenflöde
- En stationär källa med konstant koncentration över tid
- Homogen hydrogeologi och homogena miljöförhållanden över hela det modellerade området.

CoronaScreen kan tillsammans med hjälpfiler och teknisk vägledning laddas ner kostnadsfritt från <http://www.corona.group.shef.ac.uk/download.htm>.

Tabell 5.3. Inparametrar till modellen CORONASCREEN.

Typ av indata	Specifik parameter	Krävs för transport i 1-D	Krävs för analytisk lösning	Krävs för elektronbalans
Hydrogeologiska data	Grundvattenhastighet	✓	✓	✓
	Porositet			✓
Dispersivitet	Longitudinell		✓	
	Horisontell		✓	✓
	Vertikal		✓	✓
Sorption	Akvifärens bulkdensitet			✓
Koncentration ¹	Bakgrundskoncentrationen av elektronacceptorer.	✓	✓	✓
	Koncentrationen elektronacceptorer i plymen.	✓	✓	✓
	Bakgrundskoncentrationer av elektrongivare.	✓	✓	✓
	Elektrongivarkoncentrationer i plymen.	✓	✓	✓
Platsspecifika data	Avstånd från källan till provtagningsbrunn i flera nivåer.		✓	
Plym	Plymbredd		✓	✓
	Plymtjocklek		✓	✓
	Plymkantens tjocklek		valfri	✓

¹ I denna modell skall halten för följande elektronacceptorer eller deras redoxpar anges; syre, nitrat, sulfat, mangan (Mn²⁺), järn (Fe²⁺) och metan. I modellen fungerar föroreningarna som elektrongivare.



Figur 5.3. Indatagränssnitt för CORONASCREEN.

5.1.4 DeMoNA

DeMoNA (Decision Support for applying Monitored Natural Attenuation at mega-sites) används för att snabbt kunna utvärdera om koncentrationer i föroreningsplymer på stora, kraftigt förorenade platser kan nå uppsatta åtgärds mål med hjälp av naturliga självreningprocesser (Kaschl et al., 2004).

DeMoNA innefattar en modell för reaktiv transport, som kan användas för att beräkna plymlängden och den s.k. självreningfaktorn (förhållandet mellan koncentrationen vid ett skyddsobjekt och förorenings koncentration vid utsläppspunkten) i plymer med samtidig förekomst av olika föroreningar och varierande redoxförhållanden.

I programvaran ingår en litteraturbaserad databas med nedbrytningshastigheter och plymlängder för BTEX, klorerade lösningsmedel, bekämpningsmedel, bränslekolväten och andra ämnen. Denna databas möjliggör en inledande utvärdering innan tid eller pengar behöver satsas på framtagandet av platsspecifika parametrar. Användaren kan både lägga till nya ämnen i databasen samt ändra parametrar för redan existerande ämnen. Längre fram i utvärderingen av naturlig självrening kan DeMoNA användas för att, med hjälp av platsspecifika data, beräkna självreningfaktorer.

Modellen beräknar plymens maximala utbredning genom att anta endimensionellt flöde utan dispersion (Huntely och Beckett 2002). Denna typ av beräkning kräver mycket lite platsspecifik information (se också Tabell 5.4). Självreningsfaktorn beräknas med hjälp av den endimensionella transportekvationen som tagits fram av Domenico (Domenico, 1987; Marsland och Carey, 1999).

DeMoNA har ett lättillgängligt Windowsgränssnitt och beräkningsrutinerna är skrivna i C++. Modellen ger färgkodade resultat i rött, gult och grönt som indikation på huruvida ÖNS kan förväntas uppnå de riskbaserade mål som tagits fram för olika föroreningar vid skyddsobjektet.

DeMoNA bygger på liknande antaganden som CORONA (avsnitt 5.1.3). Modellen finns fritt tillgänglig för nedladdning tillsammans med användarmanualer från: <http://www.euwelcome.nl/kims/tools/index.php?index=20>.

Tabell 5.4. Krav på indata vid användande av DeMoNA.

Typ av indata	Specifik parameter	Krävs för beräkning av plymlängd	Krävs för beräkning av självreningsfaktor
Hydrogeologi	Hydraulisk konduktivitet	✓	✓
	Hydraulisk gradient	✓	✓
	Effektiv porositet	✓	✓
Dispersivitet ¹	Longitudinell dispersivitet		✓
	Horisontal dispersivitet		✓
	Vertikal dispersivitet		✓
Koncentration	Koncentration i källområdet	✓	✓
	Acceptabel koncentration vid skyddsobjektet	✓	✓
Nedbrytning	Föroreningens nedbrytningshastigheter ²	✓	✓
Generellt	Avstånd från källområdet till skyddsobjektet	✓	✓
Plym	Plymens bredd i källområdet		✓
	Plymens tjocklek i källområdet		✓

¹ När platsspecifika data saknas kan DeMoNA approximera dessa på det sätt som beskrivs av Marsland and Carey (1999).

² Modellen innehåller en databas med nedbrytningshastigheter (i enheten "per dag"). Dock finns inte nedbrytningshastigheter för alla tänkbara kombinationer av föroreningar och redoxförhållanden och därför är det inte säkert att de faktiska förhållandena på platsen kan simuleras med dessa.

5.1.5 NAS

NAS (Natural Attenuation Software) är ett mjukvaruverktyg, som används för att uppskatta den tid det tar för naturliga självreningsmekaniker att minska föroreningshalterna i grundvattnet till uppställda (åtgärds-)mål (Widdowson et al, 2005).

NAS kan också användas för att uppdaga brister i det befintliga datamaterialet samt för att ta fram strategier för långsiktiga kontrollprogram. Vidare kan NAS, utöver att simulera naturliga självreningsprocesser även simulera inverkan av olika saneringsmetoder på föroreningsplymen, t.ex. behandling av källföroreningen och/eller uppumpning och behandling av en plym.

Analytiska och numeriska metoder används i modellen för att simulera advektion, dispersion, sorption, upplösning av fri fas (t.e.x NAPL), och biologisk nedbrytning av ett antal olika ämnen vid olika redoxförhållanden. NAS innefattar

också en databas med information om klorerade lösningsmedel, klorerade bensener och BTEX. Andra ämnen som t.ex. tungmetaller och radioaktiva ämnen kan skapas i databasen av användaren.

NAS kan användas för att skatta följande: 1) Behövlig källreduktion, alltså den minskade koncentration som måste uppnås i källzonen för att plymen skall minska så mycket att riktvärden understigs, 2) Stabiliseringstid, alltså den tid det tar innan plymen minskar i utbredning så att uppställda åtgärds mål nås efter att källområdet behandlats, och 3) Saneringstid, den tid som krävs för att föroreningskoncentrationen i källområdet ska nå uppställda åtgärds mål genom naturlig självrening och/eller genom uppumpning och behandling.

I NAS kopplas MODFLOW samman med SEAM3d (Waddill och Widdowson, 1998) och därigenom kan transportekvationen för ett ämne som transporteras med grundvatten lösas. All inmatning sker med windowsbaserade gränssnitt.

De indataparametrar som krävs redovisas i Tabell 5.5 och omfattar koncentrationer längs plymens centrumlinje samt intervall för hydrogeologiska och geokemiska parametrar. Modellen beräknar självreningskapaciteten, dispersivitet samt nedbrytningshastigheter utifrån dessa plats specifika data. Resultatet presenteras grafiskt och omfattar både simulerade och uppmätta koncentrationer satta mot tid eller avstånd. De grafiska resultaten kan manipuleras av användaren för att optimera passningen mellan observerade och simulerade resultat. Data kan både importeras från och exporteras till Microsoft Excel[®].

NAS bygger på bl.a. följande antaganden:

- Likformigt, tredimensionellt flöde i en porös matris
- Likformig hydrogeologi (homogen, isotrop akvifär)

Om de parametrar som krävs inte finns tillgängliga kan beräkning av saneringstid inte göras eftersom NAS kräver både detaljerade och platsspecifika data för sådana beräkningar. NAS kan tillsammans med den tekniska vägledningen laddas ner kostnadsfritt från <http://www.nas.cee.vt.edu/index.php>.

Tabell 5.5. Krav på indata vid användande av NAS.

Typ av indata	Specifik parameter	Krävs för beräkning av källreduktion och stabiliseringsringtid	Krävs för beräkning av saneringstid
Hydrogeologiska data	Hydraulisk konduktivitet ¹	√	√
	Hydraulisk gradient ¹	√	√
	Total porositet	√	√
	Effektiv porositet	√	√
Adsorptionsdata	Viktsprocent organiskt material ¹	√	√
Redoxdata – Koncentrationer från en eller flera brunnar längs plymens centrumlinje.	Löst syre	√	√
	Sulfat	√	√
	Tvåvärt järn	√	√
	Nitrat ²		
	Vätejoner ²		
	Sulfid ²		
	Metan ²		
Föroreningsdata	Tvåvärt mangan ²		
	Koncentrationer från två eller flera brunnar längs plymens centrumlinje.	√	√
	Målkoncentrationer vid punkten där överensstämmelse önskas.	√	√
	Massandel förorening i fri fas. ¹		√
Generell data	Avstånd från källan till skyddsobjektet.	√	√
	Simuleringstid (upp till 100 år)		√
Källdata	Källans mäktighet i den mättade zonen.	√	√
	Källområdets bredd	√	√
	Källområdets längd	√	√
Saneringsdata	Avstånd till pumpbrunn ²		
	Pumphastighet ²		
	Pumptid ²		

¹ Uppskattningar, minimum och maximumvärden kan användas till dessa parametrar..

² Valfri.

5.1.6 SourceDK

SourceDK är en modell som kan användas i planeringsstadiet för att skatta den troliga saneringstiden och de osäkerheter som finns i denna skattning. Med saneringstid menas den tid som krävs för att de höga koncentrationerna i källområdet ska reduceras till önskade nivåer. Trots att SourceDK främst är inriktad mot bedömning av naturlig självrening kan modellverktyget också användas för att uppskatta andra saneringsmetoders påverkan på källzonen (exempelvis pumpning och behandling). Programmet använder Microsoft Excel® som beräkningsplattform och baseras på tre olika angreppssätt (s.k. Tiers):

Extrapolering: Data i form av tidsserier med uppmätta grundvattenkoncentrationer i källområdet kan analyseras med det s.k. Tier 1-extrapoleringsverktyget. Detta kan användas för att grafiskt presentera logaritmerade koncentrationer över tid vilka sedan extrapoleras för att skatta den tid det tar innan åtgärds målen är uppfyllda. Dessutom ges den 90:e och 95:e percentilen för tidsuppskattningen.

Skattningen förutsätter första ordningens nedbrytningskinetik samt att de nuvarande trenderna håller i sig.

Vidare kan verktyget användas för att uppskatta källans avklingningskonstant (k_s) vilken sedan kan användas i andra grundvattenmodeller. Denna konstant ska inte förväxlas med den biologiska nedbrytningskonstanten för den vattenlösta fraktionen av föroreningen.

Lådmodellen: Detta verktyg använder samma modeller som BIOSCREEN för att beräkna källans avklingning utifrån en uppskattning av den ursprungliga massan, föroreningsflödet ut ur källområdet och den biologiska nedbrytningen i källområdet. Verktyget ger också ett värde på osäkerheten i uppskattningen av källans livstid. De data som krävs är samma som för BIOSCREEN, vilket diskuteras i avsnitt 5.1.1.

Processmodeller: Detta verktyg använder analytiska lösningar för att beräkna hur mycket grundvatten som krävs för att laka ut både löst och fri fas (NAPL) av ämnen från källområdet.

SOURCEDK baseras på följande antaganden:

- Eftersom SourceDK är ett planeringsverktyg bygger modellen på grova approximationer av de komplexa processer som sker i den verkliga miljön. Tier 1 förutsätter att upplösningen och/eller bortförslin från källområdet kan beskrivas av en första ordningens process. I Tier 2 används en modell som förenklar verkliga förhållanden genom att anta en konstant källa samt att samma hydrogeologiska och biologiska parametrar gäller för hela det modellerade området. I Tier 3 antas likformigt flöde genom hela källområdet, ingen biologisk nedbrytning samt försumbar dispersion när upplösning av fri fas simuleras.
- SourceDK tar inte hänsyn till källtermer i den omättade zonen eller källområden som domineras av diffusiv tillförsel i Tier 2 och 3.
- SourceDK beräknar inte saneringstid eller osäkerheter när aktiva saneringsmetoder simuleras.

SourceK finns fritt tillgängligt från ”Air Force Center for Environmental Excellence Technology Transfer Division” vid Brooks flygbas i San Antonio, Texas på följande adress:

<http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/models.asp>.

5.1.7 Biobalance

Biobalance är ett Excelbaserat verktyg som utgår från ett massbalansperspektiv för att utvärdera övervakad naturlig självrening av klorerade lösningsmedel. Att använda massbalanser är ett relativt nytt angreppssätt som gör det möjligt att visa om en akvifers självrening förmåga är tillräcklig för att ta hand om massflödet av klorerade lösningsmedel från källområdet. Vidare kan en noggrann massbalans över ett område ge värdefulla insikter om:

- Vilka processer som bidrar till den totala självrenande förmågan.
- Hur källområdet kan förändras över tiden.
- Hur stor inverkan andra reaktioner har på den biologiska nedbrytningen av lösningemedel.
- Hur uthållig biologisk nedbrytning kan förväntas vara på längre sikt.

Verktuget innehåller följande moduler:

Källmodulen: Källmodulen använder enkla massbalansmodeller för att uppskatta vilken reduktion som kan förväntas inom en given tidsram (den s.k. Remediation Timeframe - RTF) givet en specifik minskning av källan. Modulen kan ta hänsyn till effekten av olika metoder för att sanera källföroreningen och/eller massflödet ut från källområdet (t.ex. permeabel, reaktiv barriär, eller någon metod för att minska massan av föroreningar i källområdet). Modulen kan simulera källor både i den omättade och mättade zonen.

Konkurrensmodulen: I denna modul beräknas hur inflöde av konkurrerande elektronacceptorer som löst syre, nitrat och/eller sulfat till källområdet påverkar den elektrongivande kapaciteten hos föroreningen.

Donatormodulen: I denna modul används stökiometriska samband för att beräkna mängden elektrongivare relativt mängden klorerade lösningsmedel i källområdet. Utifrån detta kan användaren sedan uppskatta hur källzonen kan förväntas förändras över tiden med utgångspunkt antingen från den fria fasen eller den lösta fasen av föroreningen.

Plymmodulen: Denna modul används för att förutsäga hur olika saneringsstrategier påverkar både en plyms utbredning och massflödet inom plymen. Resultatet presenteras som grafer antingen visande plymlängd mot tid eller massflöde mot avstånd. Vidare beräknas och visas hur bidragen från olika naturliga självreningsmekanismer som dispersion, sorption, nedbrytning och källreduktion påverkar massflödet.

Slutlig massbalans: I denna modul integreras och presenteras viktiga massbalanser för klorerade lösningsmedel, elektrongivare och konkurrerande elektronacceptorer.

Modellen baseras på följande antaganden:

- Verktuget följer inte ackumuleringen av nedbrytningsprodukter eller deras effekt på plymens utbredning.

- Eftersom många av beräkningarna använder nedbrytningshastigheter och stökiometriska konstanter från litteraturen ska resultaten snarast ses som grova approximationer av de hastigheter med vilka biogeokemiska reaktioner fortgår i fält.

Biobalance kan tillsammans med den tekniska vägledningen laddas ner kostnadsfritt från <http://www.gsi-net.com/Software/biobalancetoolkit.asp#ORDER>

5.1.8 Sammanfattning om screeningmodeller

I Tabell 5.6 sammanfattas användningsområden, lämpliga ämnen och de antaganden/begränsningar som gäller för olika screeningmodeller.

Valet av modell bör framförallt styras av de syften som man har med modellarbetet. Hur väl screeningmodellerna kan hantera de föroreningar som är relevanta samt vilka data som krävs är andra viktiga faktorer att ta hänsyn till vid val av modell. När större teknisk mognad nås i Sverige kan även valet styras av vilka modeller som accepteras av tillsynsmyndigheter. Alla screeningmodeller baseras på förenklingar, vilket är viktigt att beakta när resultaten utvärderas.

Flera av modellerna i Tabell 5.6 kan användas för tillämpning av övervakad naturlig självrening vid plymer bestående av bränslekolväten, t.ex. BIOSCREEN, CoronaScreen, DeMoNA och NAS. De tre första modellerna har ungefär samma krav på platsspecifika data. NAS har högre krav på platsspecifik information, men kan i gengäld också producera bättre (mer tillförlitliga) resultat.

När det gäller klorerade kolväten finns det tre screeningmodeller som är tillämpliga, BIOCHLOR, NAS och Biobalance. Av dessa är BIOCHLOR den enklaste att använda, har lägst krav på platsspecifika data, samtidigt som resultaten presenteras i koncentrationenheter (mg/l). Biobalance kräver mer indata och använder ett massbalans- eller massflödesperspektiv vilket är ett nyare och mindre utvärderat angreppssätt.

Tabell 5.6. Sammanfattande information om screeningmodeller.

Screeningmodell	Föroreningar	Huvudsakliga användningsområden inom ÖNS	Begränsningar och förenklade antaganden
Gemensamma egenskaper hos alla modeller som listas nedan	--	-Beräkning av den tid som krävs för att uppnå stationära förhållanden eller åtgärds mål -Plymlängd vid olika tidpunkter eller maximal plymlängd -(SourceDK och Biobalance kan också uppskatta tidsåtgång för sanering av källområdet)	Likformigt flöde Likformig hydrogeologi och likformiga omgivningparametrar inom hela det modellerade området
BIOSCREEN	BTEX Andra ämnen med liknande vattenlöslighet och tendens att bilda fri fas	Fastställa om plymen expanderar, retarderar eller är stationär	Konstant källa
BIOCHLOR	Klorerade etener och etaner Andra föroreningar som bryts ner via första ordningens kopplade nedbrytningsreaktioner	Fastställa om plymen expanderar, retarderar eller är stationär.	Endast en retardationsfaktor för alla ämnen
CoronaScreen	Bränslekolväten, fenoler, PAH, fenoxysyror, ammonium		Konstant källa
DeMoNA	BTEX, klorerade lösningsmedel, pesticider, bränslekolväten, andra ämnen med liknande egenskaper	Beräkning av den s.k. självreningsfaktorer (förhållandet mellan koncentrationen vid ett skyddsobjekt och föroreningens koncentration vid utsläppspunkten)	Konstant källa Ingen dispersion vid beräkningen av plymlängd.
NAS	Klorerade lösningsmedel, klorerade benzener, BTEX, metaller, radioaktiva ämnen	Övervakningsstrategier för ÖNS	
SourceDK	Klorerade lösningsmedel, BTEX	Uppskattning av tidsåtgången för sanering av källområdet samt osäkerheten i denna skattning	Modellen antar att källföroreningen avtar enligt första ordningen kinetik
Biobalance	Klorerade lösningsmedel	Använder massbalanser för att avgöra akvifärens assimilerande kapacitet före och efter tillsats av elektrongivare (ÖNS jämförs alltså med aktiv biosanering) Uppskattar effekterna av en aktiv källreduktion på den tid det tar innan plymen avklingar	Kan inte hantera spridningen av nedbrytningsprodukter Använder litteraturvärden på nedbrytningskonstanter (gäller även ovanstående modeller utom BIOCHLOR).

5.2 Numeriska flödes- och transportmodeller

Numeriska flödesmodeller används för att beräkna och modellera tryckhöjd, (den nivå vattenytan ställer in sig på i en brunn nedförd i en akvifär) och grundvattenflöde inom ett modellområde. Modeller för föroreningstransport simulerar förorenings-spridning genom att kombinera det beräknade grundvattenflödet från en grundvattenmodell med föroreningens initiala position och egenskaper hos det förorenade ämnet.

Generella metoder för utveckling och anpassning av en numeriska hydrogeologiska och biogeokemiska modeller har tagits fram av Anderson och Woessner (1992). Det första steget i processen är att fastställa syftet med modellarbetet och ta fram en konceptuell modell över området. Den konceptuella modellen fungerar som en länk mellan det fysiska området och den numeriska modellen och ska omfatta de dominerande fysikaliska och kemiska processerna på modellområdet samtidigt som den bör vara så enkel som möjligt för att garantera hög beräkningseffektivitet. Efter det att en lämplig modell valts simuleras området och modellen passas in så gott det går mot fältdata i en iterativ process. När den numeriska modellen väl är kalibrerad kan den användas för att förutsäga t.ex. beteenden hos förorenings-polymer vid olika miljöförhållanden.

Den vanligaste numeriska modellen för att simulera grundvattenflöde är MODFLOW, medan MT3DMS, RT3D och BIOPLUME III är de vanligaste modellerna för att simulera föroreningstransport. MODFLOW, MT3DMS och RT3D går att använda som de är men det är vanligen effektivare att använda ytterligare en mjukvara som både skapar indatafilerna till beräkningsmodellerna och behandlar resultaten efter att modellkörningarna avslutats. Sådana mjukvaror ger användaren möjlighet att överföra sin konceptuella modell till en numerisk via ett grafiskt gränssnitt. Mjukvaran översätter inmatade data till ett format som kan tolkas av modellen. Vidare ger de flesta program möjlighet att behandla resultatet från modellen och presentera detta grafiskt, t.ex. som tryckhöjd eller isolinjer av föroreningskoncentrationer. Nedan följer en kort diskussion om MODFLOW, MT3D, RT3D och Bioplume III.

5.2.1 MODFLOW

MODFLOW, som ursprungligen utvecklades av United States Geological Survey (USGS), är den mest spridda modellen för simuleringar av grundvattenflöden. Både USGS och andra intressenter har kontinuerligt utvecklat modellen de senaste 20 åren. Detta har resulterat i ett antal tilläggsmoduler som ytterligare förbättrar modellens möjligheter.

MODFLOW beräknar grundvattenflöde i en mättad akvifär i två eller tre dimensioner. Modellen använder den finita differensmetoden för att lösa flödes-ekvationen för grundvatten utifrån givna randvillkor och startvillkor. Den finita differensmetoden är en approximativ teknik som bygger på att en kontinuerlig domän (akvifären) delas upp i ett antal diskreta celler i vilka olika fysikaliska storheter anges. Utifrån dessa fysikaliska storheter och de randvillkor som också angivits löses flödesekvationen samtidigt för alla cellerna på ett sådant sätt att

vattenmängden är konstant över hela domänen. MODFLOW producerar en matris med den hydrauliska höjden för varje cell i det modellerade området.

I MODFLOW går det också att simulera hydrologiska fenomen som inflöde av regnvatten, läckage från vattendrag och sjöar samt uttags- och tillförselbrunnar. Dessa funktioner finns tillgängliga via moduler eller paket som läses in i programmet som separata indatafiler.

Även om MODFLOW är ett kraftfullt modelleringsverktyg är det viktigt att förstå dess begränsningar innan modellen används. En generell begränsning är att det oftast finns begränsat med data från akvifären (få grundvattenrör i jämförelse med områdets storlek). Ändå så ska modellen representera hela det undersökta området.

Osäkerheten i vissa parametrar, t.ex. hydraulisk konduktivitet som kan variera med flera tiopotenser i en akvifär, ger upphov till stora osäkerheter i de resultat som modellen producerar. Alltså bör modellresultaten verifieras med nya fältdata som inte använts för att kalibrera modellen. Trots att MODFLOW är tämligen lättanvänt kräver modellen både erfarenhet och gott tekniskt omdöme för att producera tillfredsställande resultat.

MODFLOW kan antingen laddas ner kostnadsfritt från USGSs hemsida (<http://water.usgs.gov/software/modflow.html>) eller köpas som en del av ett komplett modelleringspaket som även innehåller modeller med grafiska gränssnitt för bearbetning av data samt presentation av resultat.

5.2.2 MT3DMS

MT3DMS (Mass Transport in 3 Dimensions with Multiple Species) beräknar tidsberoende masstransport av föroreningar i en akvifär. Modellen tar hänsyn till advektion, dispersion, diffusion, retardation och första ordningens nedbrytningsreaktioner. Den kan även hantera sorption som inte befinner sig i jämvikt. Det finns ett antal tilläggs paket till MT3DMS som hanterar mer komplexa reaktioner.

Indata till modellen är bl.a. flödesdata från MODFLOW, platsspecifika akvifäregenskaper som porositet, kemiska egenskaper som bionedbrytningskonstanter eller sorptionskoefficienter, samt rand- och startvillkor i form av föroreningskoncentrationer.

MT3DMS baseras på en komplex programkod som använder tre olika tekniker för att modellera masstransport: finita differensmetoden som används i MODFLOW, en Euler-Lagrangianmetod för modellering av diskreta partiklar samt en högre ordningens finit volymmetod. För att använda MT3DMS på ett korrekt sätt krävs det en god kunskap om hur numeriska metoder används för att modellera geohydrologiska fenomen.

Det finns flera begränsningar i MT3DMS. Bland annat är det ett beräkningsintensivt program vilket gör att det kräver mer datorkraft än andra modeller. Det är inte ovanligt att simuleringar i MT3DMS tar från några minuter upp till flera timmar beroende på hur komplex den simulerade akvifären är. Utöver problemen med långa körningstider är MT3DMS begränsat med avseende på den rumsliga beskrivningen av kemiska och biologiska reaktionshastigheter, retardation och porositet. Dessa parametrar definieras för varje lager i modellen vilket gör det

omöjligt att modellera den horisontella variation som många gånger är dominerande. Ytterligare en begränsning är att modellen inte tar hänsyn till sekventiella biologiska reaktioner som exempelvis reduktiv deklorinering, vilket dock hanteras av RT3D som beskrivs i nästa avsnitt.

University of Alabama underhåller MT3DMS och MT3D, och de finns fritt tillgängliga på <http://hydro.geo.ua.edu/mt3d/mt3dms2.htm>.

5.2.3 RT3D

RT3D (Reactive Transport in 3 Dimensions) och MT3DMS har liknande egenskaper primärt för att deras utveckling styrdes av samma typer av begränsningar i existerande modeller. Både RT3D och MT3DMS hanterar in- och utdata från MODFLOW. RT3D hanterar samma fysikaliska processer som MT3DMS, men fungerar betydligt bättre för simulering av metallers grundvattentransport. RT3D hanterar också reaktionskinetik på ett mer flexibelt sätt än MT3DMS. Användaren kan antingen specificera en egen reaktionskinetik eller välja en av följande:

- 1) Spårämnestransport
- 2) Omedelbara reaktioner (icke kinetiska)
- 3) Första ordningens nedbrytningskinetik av BTEX med hjälp av sekventiellt ordnade elektronacceptorer (t.ex. O_2 , NO_3^- , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , CO_2)
- 4) Sorption som inte styrs av jämviktsegenskaper (hastighetsbegränsad sorption)
- 5) Bionedbrytning som styrs av monodkinetik
- 6) Sekventiell första ordningens nedbrytning (upp till fyra ämnen t.ex. PCE/TCE/DCE/VC)
- 7) Aerob/anaerob deklorinering av klorerade etener

RT3D liknar MT3DMS både med avseende på funktionalitet och begränsningar. I likhet med MT3DMS upplevs modellen vara långsam och svårhanterlig om man inte har omfattande erfarenhet. Ytterligare information om RT3D finns i tabell 4-7 och på Battelle Pacific Northwest National Laboratorys hemsida (<http://bioprocess.pnl.gov/rt3d.htm>).

5.2.4 BIOPLUME III

BIOPLUME III är en tvådimensionell numerisk modell för simulering av nedbrytning och transport av kolväten i grundvatten. BIOPLUME III baseras på en den s.k. "Method of Characteristics"-modellen (MOC) (Konikow och Bredehoeft 1989) och kan simulera både aeroba och anaeroba nedbrytningsprocesser med ett flertal elektronacceptorer. Dessutom innefattas advektion, dispersion, sorption och jonbyte i beräkningarna.

Förutom att BIOPLUME III simulerar nedbrytning och transport av olika kolväten beräknas den samtidiga transporten av dominerande elektronacceptorer (O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , och CO_2) samt reaktionsbiprodukten Fe^{2+} .

För att simulera aerob och anaerob nedbrytning används tre olika metoder; Första ordningens nedbrytningskinetik, omedelbar reaktion och Monodkinetik. Modellen använder en s.k. superpositionsprincip för att kombinera de rumsligt skilda plymerna av elektronacceptorer och kolväten. Ett grafiskt gränssnitt används för att mata in tidsdata och rumsliga data, hydrogeologiska parametrar, start- och randvärden, källor och sänkor, sorption, avklingning av källan, och nedbrytningsparametrar.

BIOPLUME III tillhandahålls kostnadsfritt av USEPA och kan laddas ner från <http://www.epa.gov/ada/csmos/models/bioplume3.html>. BIOPLUME III kommer att ersättas av BIOPLUME IV någon gång under 2007. BIOPLUME IV kommer att kunna simulera transport och nedbrytning i grundvatten av flera vanliga miljöstörande ämnen som klorerade lösningsmedel och bränslekolväten. Vidare kommer modellen också att kunna simulera advektion, dispersion och sorption såväl som biotisk och abiotisk nedbrytning av föroreningar antingen genom aerob nedbrytning, reduktiv deklorinering, biologisk nedbrytning styrt av biotillgängligt järn eller abiotisk nedbrytning via reaktioner med järn.

Tabell 5.7. Kapacitet och användningsområden för numeriska transport- och flödesmodeller.

Numerisk modell	Användningsområden	Programpaket som använder modellen ¹
MODFLOW	Beräknar hydraulisk höjd under stationära eller varierande förhållanden i antingen två eller tredimensionella beräkningsvolymen med finita differensmetoden. Kan uppskatta flöde mellan finita differensceller eller över användardefinierade områden.	Groundwater Vistas Visual MODFLOW GMS ²
MT3DMS	Uppskattar advektion, retardation, dispersion, diffusion och första ordningens reaktioner för flera ämnen parallellt. Har tre lösningsmetoder som väljs utifrån vilken masstransportmekanism som är dominerande.	Groundwater Vistas Visual MODFLOW GMS ²
RT3D	Liknar MT3DMS men hanterar komplex reaktionskinetik bättre vilket gör den mer lämpad för sekventiella reaktioner och metallkemi.	Groundwater Vistas Visual MODFLOW GMS ²
MOC	Modellerar flöde och transport av oljekolväten i 2-D. Innehåller omedelbar reaktion, första ordningens eller Monodkinetik.	Bioplume III

¹ mjukvaror som den använder den numeriska modellen och hanterar indata och resultat via ett användargränssnitt

² Groundwater modeling system

5.3 Geokemiska modeller

För oorganiska ämnen är sorption, redoxreaktioner och kemiska fällningsreaktioner de dominerande mekanismerna som påverkar rörlighet, toxicitet och biotillgänglighet. Geokemiska modeller kan användas för att: (1) ge ökad förståelse för vilka geokemiska processer som påverkar ämnen; (2) avgöra om geokemiska självreningsreaktioner sker; och (3) i vissa fall ge kvantitativa uppskattningar av dessa processer.

Geokemiska modeller kräver avsevärt mycket mer platsspecifik information än vad som normalt insamlas vid en miljöteknisk undersökning. Utan dessa data blir modellens precision och förmåga att öka förståelsen för pågående geokemiska processer begränsad.

Vilka data som är mest avgörande för att en geokemisk modell skall kunna kalibreras varierar med vilken förorening som är av intresse, men generellt krävs koncentrationer av de dominerande anjonerna och katjonerna, pH, löst syre, och redoxpotentialen.

Nedan beskrivs två geokemiska verktyg, dels PHREEQC som är ett fritt tillgängligt program och dels Geochemist's Workbench som är ett kommersiellt programpaket.

5.3.1 PHREEQC

PHREEQC är skrivet i programmeringsspråket C och baseras på en modell som beskriver joninteraktioner i vatten. Modellen har följande tillämpningar: 1) beräkning av jonformer och graden av vattenmättnad; 2) gruppreaktioner och endimensionella transportberäkningar med avseende på reversibla jämviktsreaktioner i vatten, gas, mellan fast och löst fas samt vid komplexbildning 3) irreversibla reaktioner; och 4) omvänd modellering som identifierar vilka mineraler och gaser som bidrar till variationer i vattnets sammansättning givet vissa gränser för osäkerhet.

Indata till PHREEQC är i form av balanserade reaktioner skrivna med kemiska beteckningar som används för att definiera exemplevis lösta jonformer, jonbytande jonformer, komplexbildande jonformer samt rena faser.

PHREEQC är kostnadsfritt och kan, tillsammans med en utförlig manual, laddas hem från: http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/.

5.3.2 The Geochemist's Workbench®

The Geochemist's Workbench® är en samling verktyg för manipulering av kemiska reaktioner, beräkning av stabilitetsdiagram och jämviktslägen för naturliga vatten, kartläggning av reaktionsprocesser, modellering av reaktiv transport och visualisering av beräkningsresultaten. Windowsprogrammet finns i tre utföranden:

- **GWB Essentials** som innehåller verktyg för att balansera reaktioner, beräkna aktivitetsdiagram, beräkna fördelningen av jon- och molekylformer i vattenlösning samt visualisering av dessa resultat.

- **GWB Standard** innehåller samma verktyg som Essentials och även program för att modellera reaktiva processer.
- **GWB Professional** med samma innehåll som Standard och därutöver även verktyg för att modellera och visualisera reaktiv transport i en och två dimensioner.

GWB Essentials består av fem program eller moduler:

- **Rxn** balanserar automatiskt kemiska reaktioner mellan mineraler, lösta ämnesformer och gaser, samt beräknar jämviktskonstanter.
- **Act2** beräknar och presenterar ett stabilitetsdiagram med temperatur kontra jonaktivitet eller fugacitet på axlarna. Den här typen av diagram visar stabiliteten hos mineraler och vilka ämnesformer som dominerar i vattenlösningen. Exempelvis ett ämnes jonaktivitet, gasfugacitet, pH, redoxpotential kan placeras på axlarna.
- **Tact** beräknar och ritar temperatur-aktivitets- och temperaturfugacitetsdiagram och spårar reaktionsvägar. Sådana diagram visar vilken effekt temperaturen har på stabiliteten hos mineraler och vilka lösta former som dominerar i kemiska system. Tact är mycket likt Act2. Den enda skillnaden är att den vertikala axeln visar temperatur istället för aktivitet eller fugacitet.
- **SpecE8** och **Aqplot** modellerar och presenterar grafiskt jämvikter i ett geokemiskt system som innehåller vatten. Programmet beräknar jämviktsfördelningen av lösta ämnesformer i en vätska, vätskans mättnad med avseende på förekommande mineraler, sorptionen av lösta ämnesformer på olika typer av ytor samt fugaciteten hos gaser lösta i vätskan. SpecE8 kan hantera sorption till mineralytor som beror både på komplexbildning och jonbyte.

5.4 Verktyg för visualisering

Visualiseringsverktyg är användbara vid ÖNS-utvärderingar för att presentera rumsliga trender och tidstrender. Nedans beskrivs överskådligt några vanliga mjukvaror som kan användas för dessa ändamål.

5.4.1 Diagramtyper i Excel

Diagramverktyget i Excel eller liknande programvaror (t.ex. OOorg Calc, www.openoffice.org) är mycket användbart för att upptäcka mönster i insamlade geokemiska data och föroreningsdata. Detta utgör ofta ett viktigt första steg för uppskattning av hastigheter med vilka självreningsprocesser fortgår samt för påvisande av trender över tid. Följande bör dock beaktas när sådana diagram tas fram:

- Använd gärna multipla skalor på X-axeln (t.ex. avstånd och transporttid) och markera viktiga inslag/händelser på dessa skalor (t.ex. plats för barriärer, källor, uttagsbrunnar, starttid för åtgärder osv).
- Samla grafer i samma diagram med en X-axel (grupperade diagram) för att undvika att trender inte observeras p.g.a. skalningseffekter.
- Illustrera molbalanser och massbalanser för ämnen i grafer. Använd staplade stapeldiagram eller summan av olika ämnestyper som komplement till värden för enskilda ämnestyper.
- Överlagra geokemisk information (t.ex. mätningar av redox eller fältparametrar) med föroreningsmätningar. Markera geokemiska zoner där så behövs.

5.4.2 Geografiska InformationsSystem (GIS)

Presentation av data i geografisk form (GIS-data) kan visa samband som annars lätt döljs. Vidare kan GIS-data bidra till tydliga och mer övertygande presentationer av att och hur självreningsprocesser fungerar. Till exempel kan GIS-kartor användas för att tydliggöra trender i tid och rum för antingen det ämne som är av intresse (primära bevis) eller geokemiska trender (sekundära bevis).

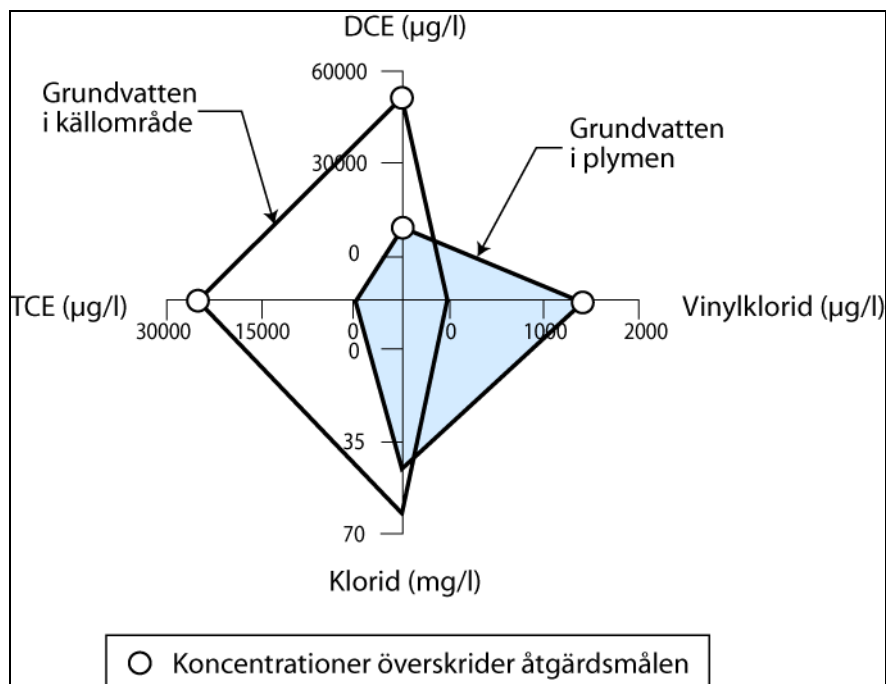
ArcView[®] (ESRI, 1996) är ett GIS-program som utformats för att utifrån geografiska data skapa ett antal olika typer av kartor. ArcView kan både importera data till egna databaser eller länka data till externa databaser.

I ArcView finns det en mängd symboler och färger som kan användas för att representera data på ett tydligt och lättolkat sätt. Det finns också möjligheter att rita (interpolera) konturer utifrån punktdata samt utföra statistiska analyser. Interpoleringsfunktionerna bör dock användas med stor försiktighet eftersom det finns dåliga möjligheter att på ett korrekt sätt styra interpoleringen vilket kan leda till felaktiga kartor med övertolkning av resultat. Alternativt kan dedikerade program som SADA användas för interpolering. (<http://www.tiem.utk.edu/~sada/index.shtml>). Mer information om ArcView finns på ESRI:s hemsida (<http://www.esri.com/index.html>).

5.4.3 SEQUENCE

SEQUENCE (Carey, 2002) är ett verktyg som baseras på radialdiagram (i Excel liknar detta s.k. polära diagram). Radialdiagram är användbara för att illustrera både primära och sekundära bevis för naturliga självreningsprocesser. Varje radialdiagram visar data från en övervakningspunkt och består av flera axlar (en axel för varje ämne eller parameter) som sträcker sig radiellt ut från en gemensam mittpunkt. En linje dras sedan som kopplar ihop koncentrationsdata på varje axel. Flera koncentrationsvärden kan således ritas på varje axel och på så sätt kan ett radialdiagram användas för att jämföra data från grundvattenrör i en föroreningsplym med bakgrundsnivåer eller källzonen. Dessutom kan relativa förändringar i ämneskoncentrationer mellan olika mättillfällen utvärderas.

I Figur 5.4 ses ett exempel på ett radialdiagram som visar rumsliga förändringar i klorerade etener (TCE, DCE, vinylklorid och klorid som härrör från reduktiv deklorinering). I figuren redovisas: (1) koncentrationer mätta i en övervakningsbrunn i källområdet och (2) koncentrationer mätta i en övervakningsbrunn längre nedströms. Bilden visar att koncentrationen av TCE och DCE har minskat från källområdet till brunnen nedströms i plymen vilket är att betrakta som ett primärt bevis på att naturliga självreningssprocesser pågår. Samtidigt visar diagrammet på en ökning av vinylklorid i brunnen nedströms vilket utgör ett sekundärt bevis för reduktiv deklorinering nedströms källområdet.



Figur 5.4. Exempel på radialdiagram.

SEQUENCE kan också användas för att visa koncentrationer av elektronacceptorer (syre, nitrat och sulfat) och biprodukter från nedbrytningen (mangan, järn och metan) som uppmätts i grundvatten. Radialdiagrammet låter användaren tydliggöra förändringar i fördelningen av elektronacceptorer antingen spatialt eller över tid. Ett sådant diagram kan fungera som ett sekundärt bevis för att naturlig självrening äger rum.

5.5 Verktyg för utvärdering av kontrollprogram

När ÖNS har valts som åtgärdsmetod används långsiktiga miljökontroller för att säkerställa att självreningssprocesser äger rum och att uppställda åtgärds mål nås inom den fastställda tidsramen.

Verktyg för utvärdering av kontrollprogram används för att organisera data, utvärdera trender och mönster i uppmätta koncentrationer och optimera

provtagningsplaner. Optimeringen är beroende av ett flertal faktorer som t.ex. tillgängliga data, tillgängliga resurser och omfattningen på kontrollprogrammet.

Aktuell forskning inriktas mot användandet av numeriska simuleringar och formella optimeringsmetoder för att fastställa optimala provtagningsprogram medan de allmänt använda verktygen och metoderna mest inriktas på regelbaserade algoritmer och expertkunskap (ASCE, 2003).

I det följande diskuteras kortfattat två verktyg för utvärdering av kontrollprogram, MAROS och GTS.

5.5.1 MAROS

MAROS kan användas för att optimera kontrollprogram för ÖNS. Det är ett beslutstödssystem baserat på statistiska metoder som appliceras på platsspecifika data t.ex. strömningshastighet och avstånd till skyddsobjekt. Baserat på den platsspecifika informationen föreslår programvaran en optimeringsplan för det upprättade kontrollprogrammet.

Det rekommenderas att minst fyra provtagningar bör göras per grundvattenrör för att trender över tid ska kunna analyseras och mer än sex provtagningspunkter (brunnar) per område för rumslig analys. Programmet finns för kostnadsfri nedladdning från Air Force Center of Environmental Excellences (AFCEE) hemsida (<http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/models.asp>).

5.5.2 GTS

GTS är en algoritm för optimering av långsiktiga kontrollprogram och använder geostatistiska metoder över både tid och rum.

GTS använder en geostatistisk metod som kallas ”kriging” för att optimera provtagningsfrekvensen och för att skapa ett optimalt nätverk av minimalt nödvändiga provtagningspunkter. Med GTS kan även överflödiga provtagningspunkter eller onödigt täta provtagningsfrekvenser identifieras och uteslutas från kontrollprogrammet utan att detta inverkar negativt på den information som kontrollprogrammet ger. För att få ett bra resultat rekommenderas minst åtta provtagningar per provtagningspunkt och trettio brunnar per område.

Med programmets hjälp underlättas hantering och optimering av tillgängliga resurser för uppföljning och kontroll av ÖNS, men även när aktiva saneringsmetoder används. GTS tillhandahålls kostnadsfritt från AFCEEs hemsida (<http://www.afcee.brooks.af.mil/products/rpo/ltn.asp>).

5.6 Referenser

Anderson, M. and Woessner, W. 1992. Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Advective Transport, Academic Press, San Diego, CA.

ASCE, 2003. Long-Term Groundwater Monitoring. The State of the Art. Prepared by the Task Committee on the State of the Art in Long-Term Groundwater Monitoring Design. USA.

- Carey, G.R. 2002. The Remediation ToolKit (SEQUENCE, Bio- Trends, BioTracker) – User’s Guide. Ottawa, Ontario, Canada: Environmental Software Solutions Inc.
- Domenico, P. A. 1987. An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. *Journal of Hydrology* 91: 49-58.
- Huntley, D., and Beckett, G. D. 2002. Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59: 3-26.
- Kaschl, A., Weiß, H., Henzler, R. and Heidrich, S. 2004. DeMoNA: Decision Support for applying Monitored Natural Attenuation at Megasites. User’s Manual Version 1.0. Prepared by the Department of Groundwater Remediation, UFZ – Centre for Environmental Research Leipzig-Halle with funding from the EU research project WELCOME (Water, Environment and Landscape Management at Contaminated Megasites).
- Marsland, P. A., and Carey, M. A. 1999. Methodology for the derivation of remedial targets for soil and groundwater to protect water resources. Environment Agency R&D Publication 20. U.K. Environment Agency, Bristol, U.K.
- Widdowson, M.A., Mendez, E., Chapelle, F.H. and Casey, C.C. 2005. Natural Attenuation Software (NAS) User’s Manual Version 2. Prepared by the Virginia Polytechnic Institute and State University, the United States Geological Survey, and Naval Facilities Engineering Command (NAVFAC) with funding from NAVFAC and Naval Facilities Engineering Service Center.
- Thornton, S.F., Lerner, D.N. and Banwart, S.A. 2001. Assessing the natural attenuation of organic contaminants in aquifers using plume-scale electron and carbon balances: Model development with analysis of uncertainty and parameter sensitivity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53: 199-232.
- Waddill, D.W. and Widdowson, M.A. 1998. SEAM3D: A numerical model for three-dimensional solute transport and sequential electron acceptor-based bioremediation in groundwater. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia, USA.
- Wilson, R.D., Thornton, S.F., Hüttmann, A., Gutierrez-Neri, M. and Slenders, H. 2005. CoronaScreen: process-based models for natural attenuation assessment; guidance for the application of NA assessment screening models. Prepared by the Groundwater Protection and Restoration Group, Department of Civil and Structural Engineering, University of Sheffield, UK and the TNO Institute of Environmental Sciences, The Netherlands with funding from the European Commission under the Fifth Framework programme (contract number EVK1-CT-2001-00087).

6 Tillämpningar

Detta kapitel behandlar hur ÖNS tillämpas i andra länder med avseende på hur framgångsrik metoden är och tillsynsmyndigheters syn på ÖNS som åtgärdsmetod.

USA har valts för att man där har använt ÖNS under en mycket lång tid samt att metodiken är accepterad av både sakägare och många tillsynsmyndigheter. Dessutom är det statliga organisationer i USA som har varit ansvariga för utvecklingen av de modeller och mjukvaruverktyg som används i området samt de utvärderingsmodeller som används.

Danmark har valts för att man där har använt ÖNS i större omfattning än i Sverige samtidigt som man har ett liknande riskbaserat synsätt på efterbehandlingsproblematiken. En skillnad mellan Sverige och Danmark är dock att man där fokuserar betydligt mer på åtgärder i grundvatten eftersom detta till större grad är en begränsad resurs i Danmark.

I bilaga 1 redovisas ett flertal ÖNS projekt för olika föroreningstyper i Danmark. I bilaga 2 redovisas i detalj hur olika bevisvägar använts för att utvärdera om ÖNS är tillämpligt vid ett efterbehandlingsprojekt i USA.

6.1 USA

ÖNS används för närvarande som åtgärdsstrategi för en lång rad föroreningar i USA, såsom kolväten, halogenerade organiska föreningar, sprängämnen, nitrat, perklorat och radioaktiva isotoper. ÖNS benämns Monitored Natural Attenuation (MNA) i USA.

1985 användes ÖNS bara vid 3 % av 62 s.k. Superfund²-områden, där beslut om åtgärder (RODs³) fattats. 1995 användes ÖNS på 26 % av de 150 Superfund-områden, där beslut om åtgärder hade fattats (NRC, 2000). Under senare delen av 1990-talet avtog dock användandet av ÖNS på Superfund-områden, vilket visas av att det endast valdes som en åtgärdsmetod i 4 % av de områden, där beslut om åtgärder fattats år 2002 (US EPA, 2004). Minskningen i tillämpningen av ÖNS beror troligtvis på den striktare definition av ÖNS som fastslogs av US EPA 1998 samt på en minskning av platser där ÖNS enkelt kunde användas (Looney et al., 2006).

ÖNS har visat sig vara en mycket effektiv åtgärdsmetod för behandling av petroleumutsläpp från underjordscisterner. Bara under 1997 valdes ÖNS som åtgärdsmetod vid 45 % av de 35 000 projekt, som syftade till att sanera

² Superfund är egentligen benämningen för den lag (Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act, CERCLA) som infördes i USA 1980 med syfte att skydda människor och miljö från de risker som övergivna förorenade områden utgör. Med hjälp av superfund-lagen har man kunnat bekosta saneringen av ett stort antal förorenade områden i de fall ansvariga förorenare inte kunnat identifieras. Finansiering har skett med hjälp av skatter riktade mot oljeindustrin och kemikalieindustrin. Superfund-programmet ger federala myndigheter stora befogenheter vad gäller valet av områden som skall saneras baserat på vilka risker dessa utgör. För närvarande finns 1 240 platser uppsatta på den s.k. superfund-listan, 317 har tagits bort (mestadels för att de sanerats) och 61 nya områden har föreslagits. Sammanlagt har ca 70 miljarder SEK anslagits till Superfund-programmet.

³ Records of Decision, <http://www.epa.gov/superfund/sites/rods/index.htm>.

underjordscisterner (Tullis et al., 1998). ÖNS har visat sig fungera väl på mer än 15 000 platser förorenade med BTEX (MacDonald, 2000).

ÖNS har inte alltid varit lika effektivt för alla ämnen som nämns i denna rapport. Medan exempelvis bensen normalt bryts ner nära källan rör sig MTBE upp till sex gånger längre (Reid et al., 1999; Surampalli et al., 2004). Tabell 6.1 visar sannolikheten att lyckas med ÖNS som åtgärdsmetod för olika typer föroreningar baserat på utvärderingar av en lång rad projekt från USA.

Användningen av ÖNS som åtgärdsmetod för områden förorenade med klorerade lösningsmedel har ökat sedan 2000, främst på områden med föroreningspolymer vars utbredning är mindre än 1 500 m (McGuire et al, 2003). I en kartläggning från 2004 av 191 områden förorenade med klorerade lösningsmedel användes ÖNS i 77 % av fallen (i 30 % av fallen som enda behandlingsmetod) (McGuire et al., 2004). Av de 45 områden där ÖNS användes och som studerades i detalj hade ca 30 % en uppskattad behandlingstid på över 30 år. Vid mer än hälften av områdena rapporterades att polymererna antingen var stabila eller minskande. I de flesta fall konstaterades att anaerob nedbrytning var den viktigaste ÖNS-processen.

Tabell 6.1. Sannolikhet för framgångsrik behandling av föroreningar med ÖNS baserat på erfarenheter från USA.

Föroreningstyp	Förorening	Sannolikhet för lyckad sanering
Kolväten	BTEX	Hög
	Bensin	Medium
	Alifater (icke-flyktiga)	Låg
	PAH	Låg
	Alkoholer, estrar, ketoner	Hög
	MTBE	Låg
Klorerade organiska ämnen	PCE, TCE, TCA, 11 DCA, DCE	Medium
	DCM, 12 DCA, VC	Medium till Hög
	VC, DCA	Låg
	PCB	Låg
Metaller	Ni, Cu, Zn, Pb	Medium
	Cd, Cr, Hg	Låg
Icke-metaller	As, Se	Låg
	Nitrat	Medium
	Perklorat	Låg
Radioaktiva isotoper	Co, Cs, H, Sr	Medium
	Tc, Pu, U	Låg

6.2 Danmark

6.2.1 Myndigheters ansvar och styrande rekommendationer

Det är den danska miljöstyrelsen som är tillsynsmyndighet vid sanering av förorenad mark. I praktiken är det dock den lokala myndigheten (region, tidigare amt, eller kommun) som handlägger ärenden som rör förorenad mark.

Hantering av förorenade områden finns beskrivet i en vägledning från 1998. (Miljöstyrelsen, 1998a). Detta är en teknisk vägledning som innehåller anvisningar om hur förorenade områden ska hanteras från undersökningsfas till avslutningsfas. Vägledningen används av danska myndigheter vid handläggning förorenade områden men är inte bindande.

Miljöstyrelsen uppfattar generellt inte ÖNS som en åtgärds metod som kan väljas i första hand, men en utvärdering av vilken inverkan naturliga självreningsprocesser har på grundvattenföroreningar ingår i risk- och åtgärdsutredningen som beskrivs i vägledningen. Indirekt anser man alltså att ÖNS i vissa fall kan leda till en riskreduktion.

I vägledningen beskrivs en stegvis process där fas 1 och 2 är enkla och konservativa metoder som tar hänsyn till utspädning men inte sorption, dispersion eller nedbrytning. Fas 3 är en mer fullständig modell som beaktar föroreningsreduktion till följd av utspädning, sorption, dispersion och biologisk nedbrytning vid beräkningarna. Den biologiska nedbrytningen antas då följa första ordningens kinetik.

Enligt vägledningen accepteras grundvattenföroreningar om fastställda grundvattenkriterier är uppfyllda efter att föroreningen funnits i plymen i ett år eller om kriterierna understigs maximalt 100 m nedströms källområdet/ behandlingsområdet. Den biologiska nedbrytningen antas bara ske i den mättade zonen (grundvattenzonen). För dessa beräkningar används ett programverktyg (excelark) som utvecklats av miljöstyrelsen (Miljöstyrelsen, 1998a och 1998b).

Även om Miljöstyrelsen inte betraktar ÖNS som en faktisk saneringsmetod används angreppssättet allmänt i Danmark och accepteras av vissa lokala myndigheter.

Under de senaste 10-15 åren har ett antal rapporter om användandet av naturlig självrening publicerats (Miljöstyrelsen, 1998b; Amternes Videncenter for Jordforurening, 1998; Miljöstyrelsen, 2003). Miljöstyrelsen har också tagit fram två programverktyg som kan användas för att utvärdera i vilken grad en minskande föroreningshalt beror på utspädning eller nedbrytning (Miljöstyrelsen, 2004). Programmen kan också användas till att bestämma plats specifika nedbrytningskonstanter för användning i de risk- och åtgärdsutredningar som görs i Danmark. Programmen är benämnda JAGG och GEOPROC av vilka JAGG är det överlägset mest använda.

6.2.2 Vilken metodik används i Danmark?

Angreppssättet för att hantera ÖNS-projekt i Danmark följer i många stycken de metoder och angreppssätt som tagits fram i USA. Den största skillnaden är egentligen att man har mindre stringenta krav på bevisföring för att acceptera ÖNS

vilket troligtvis har inneburit en lägre acceptans från tillsynsmyndigheter och sakägare.

I Danmark har det allmänt ansetts att följande förhållanden skall vara kända för att ÖNS skall kunna tillämpas:

- Det ska finnas god kunskap om geologi och hydrogeologi både vertikalt och horisontellt.
- Föroreningen ska vara avgränsad både vertikalt och horisontellt.
- Redoxförhållandena ska undersökas och det ska klargöras att de rådande förhållandena är gynnsamma för ÖNS.

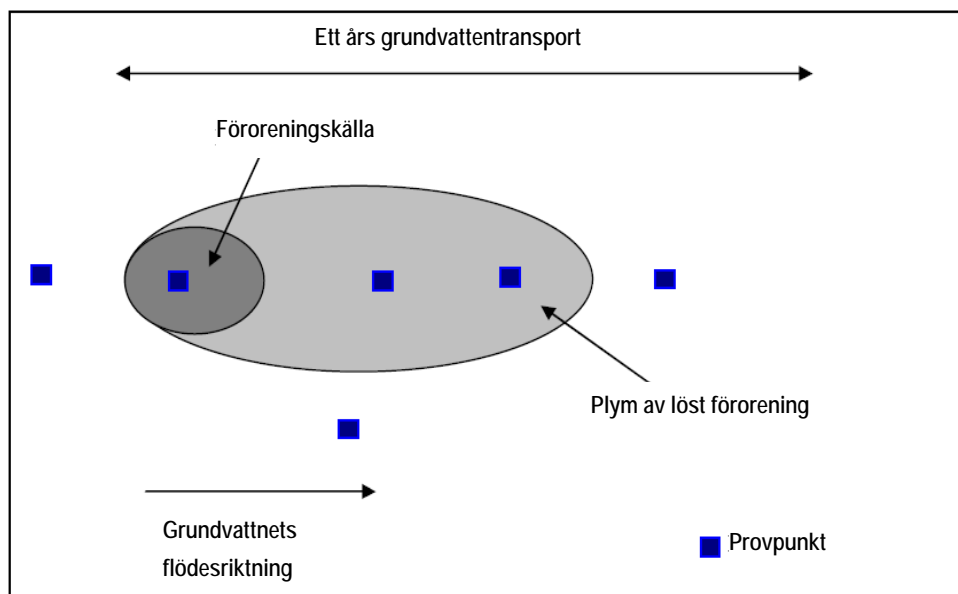
När ovanstående förhållanden är kända ska en för redoxförhållandena typisk plats-specifik, första ordningens nedbrytningskonstant tas fram och användas.

Om utredningen visar att riktvärdena för grundvattenkvalitet inte överskrids ska ett kontrollprogram initieras för att utvärdera om självreningen förlöper som beräknat. Vidare ska det införskaffas data som kan ligga till grund för en förfinad beräkning av den aktuella första ordningens nedbrytningskonstant. JAGG innehåller förslag och exempel på nedbrytningskonstanter för vissa klorerade lösningsmedel under både aeroba och anaeroba förhållanden.

Vid upprättande av kontrollprogram för ÖNS skall följande riktlinjer följas:

- Minst tre grundvattenrör ska installeras längs plymens strömningslinje: nedströms föroreningen samt uppströms och i källområdet. Dessutom ska vid behov ytterligare grundvattenrör installeras för att bestämma grundvattnets flödesriktning.
- Provtagningspunkter nedströms källområdet ska placeras på avstånd som motsvarar mindre än 1 års transportsträcka från källan.
- Prov ska tas från provpunkterna minst 2 gånger om året under 3 år.

Principen för placering av kontrollpunkter redovisas i Figur 6.1 För mer detaljerade riktlinjer för övervakning hänvisas till de danska vägledningarna (Miljøstyrelsen 1998b; Wiedemeier, T.H. et al., 1999; Weidemeier, T.H: et al 1996).



Figur 6.1. Exempel på placeringen av kontrollpunkter vid utvärdering av ÖNS i Danmark (Miljøstyrelsen, 1998a).

6.2.3 Tillämpning av ÖNS i Danmark

ÖNS har endast använts i begränsad omfattning vid efterbehandling i Danmark. Principerna har dock, som tidigare diskuterats, använts vid utvidgade risk- och åtgärdsbedömningar för att visa att naturliga processer kan minska halterna till acceptabla risknivåer. I Danmark förekommer stora skillnader i de krav som ställs på ÖNS beroende på vilken lokal myndighet som handlägger frågan. Sammanfattningsvis har ÖNS främst använts i samband med:

- Utvidgade riskbedömningar och vid saneringar av grundvattenplymer bestående olje- och bensinföroreningar och vanligen i samband med sanering av källområdet genom utgrävning eller *in situ* metoder. ÖNS har således främst använts av den danska motsvarigheten till SPIMFAB, Oliebranchens Miljøpulje (OM).
- Utvidgade risk- och åtgärdsutredningar av grundvattenplymer från deponier, särskilt i fall där föroreningen har en komplex sammansättning.

De danska miljömyndigheterna är medvetna om att naturlig självrening förekommer, men anser oftast att dokumentationen som styrker ÖNS jämfört med aktiva saneringsmetoder är otillräcklig. Dessutom anser de ofta att det saknas belegg för att föroreningen faktiskt bryts ner (och inte bara tunnas ut genom utspädning och sorption).

Generellt har det visat sig svårt att ta fram direkta bevis för att naturlig självrening förekommer. Ett direkt bevis är ett kvantitativt säkerställande av naturlig nedbrytning. För att visa att det inte endast är geohydrologi som styr utbredningen har man ibland använt konservativa spårämnen med provtagning i ett antal punkter som ligger på exakt samma strömningslinje (vilket i sig kan vara svårt). Dessutom

måste man ta hänsyn till årstidsvariationer och varierande urlakning från källområdet.

När man utför massberäkningar krävs att man kan bestämma massflödet genom två väl kända tvärsektioner i föroreningsplymen. För detta krävs många provtagningspunkter både horisontellt och vertikalt, vilket kan bli dyrt och således är det sällsynt att detta genomförs vid efterbehandlingsprojekt i Danmark. En alternativ metod som i ökande grad används i Danmark är mätningar av stabila isotoper hos modersubstanser och dess nedbrytningsprodukter (s.k. isotopfraktionering). Detta anses i Danmark vara den mest lovande metoden för dokumentation och kvantifiering av *in situ* bionedbrytning.

I de flesta projekt, där naturlig självrening beaktas, förlitar man sig i Danmark främst på indirekta bevis, alltså en kvalitativ bevisföring, exempelvis sambandet mellan en föroreningsutbredning och förändringar i redoxförhållanden på platsen. Det anses vara tämligen givet, om det finns en fysisk och rumslig koppling mellan en kraftig grundvattenförorening och en kraftig förändring i redoxförhållandena, att det är mikroorganismer som orsakar förändringarna vid nedbrytning av föroreningen.

Om föroreningsplymen sedan kan övervakas under ett antal år och det kan påvisas att plymen är stationär, ger detta ytterligare bevis på att föroreningen bryts ner mikrobiellt. Om t.ex. enbart utspädning påverkade plymen skulle utbredningen öka då mer och mer av föroreningen lakas ur från källområdet. Det ständiga problemet i dessa sammanhang är att skilja på effekterna av utspädning och mikrobiell nedbrytning, vilket gör just isotopfraktionering till en mycket lämplig undersökningsteknik.

6.3 Sverige

I Sverige är det främst Statens Geotekniska Institut (SGI) som i utvecklingsinriktade projekt har använt ÖNS som åtgärdsmetod (Larsson m.fl. 2004, Nordbäck och Tiberg 2004). Man har dessutom utvärderat metodiken och publicerat en manual (Larsson och Lind 2004, Lind m.fl. 2004). Detta arbete har enbart behandlat petroleumföroreningar. Även i en del större projekt har effekten av naturlig nedbrytning på petroleumföroreningar utvärderats. Exempelvis så beaktades effekten av naturlig nedbrytning på riskerna med petroleumrester som sprids från berg- och rumsanläggningar (Elert m.fl. 1999). I huvudstudier har man på senare tid börjat inkludera naturlig nedbrytning i noll-alternativet (dvs. inga åtgärder) vid utvärdering av åtgärdsalternativ (exempelvis Kockum m.fl. 2007). Det bör här påpekas att noll-alternativet inte är samma sak som ÖNS, eftersom ÖNS innebär en utvärdering av naturliga självreningsmekanismer samt en övervakning av dessa.

Viss medvetenhet om att naturliga processer kan reducera föroreningsinnehållet i den yttre miljön finns hos tillsynsmyndigheter (se t.ex. Miljösamverkan Västra Götaland 2006 och http://www.t.lst.se/t/amnen/Miljoskydd/forenadede/omraden/forenadede_miljoproblem.htm) men i vilken grad detta angreppssätt kommer att accepteras av myndigheter och problemägare i framtiden är i nuläget osäkert. Förhoppningsvis kommer denna rapport att leda till en ökad acceptans för

ÖNS både från myndighetssidan och hos problemägare. Givet de efterbehandlingsbehov som finns i Sverige och de begränsade resurser som finns att tillgå kan ÖNS vara ett attraktivt angreppssätt både ensamt och som kompletterande riskminskande åtgärd för att reducera risker med föroreningsplymer i grundvatten.

6.4 Referenser

Amternes Videnscenter for Jordforurening. Teknik og Administration. 1998. Intern rensning af benzinfureninger i grundvand. Nr. 6, 1998.

Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J. og Heron, G. 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry* 16, 659-718.

COWI. 2006. Arbejdsgruppen vedrørende Kærgård Plantage Delrapport nr. 5. Naturlig nedbrydning af jord- og grundvandsforureningen., 2006.

Elert, M. Lundgren, T. Landing, O. Arnbom, J. (1999) Reviderad konceptuell modell för spridningen av petroleumrester runt bergrumsanläggningar. SGU/Statens Oljelager, Dnr 9030-0418/98.

Fyns Amt. 2003. Forureningsundersøgelse og afværgeprogram. Forurenet lokalitet nr. 461-169. Rugårdsvej 234 og 238 A-D, Odense. Fyns amt & COWI A/S, juli 2003

Jørgensen, T.H., Scheutz, C., Durant, N.D., Cox, E., Nielsen, L., Mossing, C.M., Rasmussen, P., & Bjerg, P.L. 2006a. Forundersøgelser til pilotprojekt om stimuleret reduktiv deklorinerings . Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt nr. 1146

Jørgensen, T.H., Scheutz, Hansen, M.H., C., Durant, N.D., Cox, E., Nissen, L., Larsen, T.H., Rasmussen, J., Rasmussen, P., & Bjerg, P.L.. 2006b. Pilotprojekt med stimuleret in situ reduktiv deklorinerings . Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt nr. 1149

Kockum, K. (2007) Huvudstudie- fd Widerströms Trä i Hovmantorp, Lessebo kommun. Utvärderingsrapport 2007-02-09.
http://www.g.lst.se/NR/rdonlyres/C5B6F915-0DA2-4D4A-987E-708026C1668C/54455/Utv%C3%A4rderingsrapport_slutversion070209.pdf.

Larsson, L. Lind, B. Gabriellson, A. (2004) Naturlig självrening av oljeprodukter i mark och grundvatten. Pilotstudie i Brånshult, Östergötland. SIG VARIA 541-3.

Larsson, L. Lind, B. (2004) Naturlig självrening av petroleumförorenade markområden. Vägledning. SGI VARIA 541-1.

Lind, B. Larsson, L. Nordbäck, J. Nilsson, G. Tiberg, C. (2004) Naturlig självrening av oljeprodukter i mark och grundvatten. Slutrapport. SIG VARIA 541-2.

Looney, B.B., Early, T.O., Gilmore, T., Chapelle, F.H., Cutshall, N.H., Ross, J., Ankeny, M., Heitkamp, M., Major, D., Newell, C.J., Waugh, W.J., Wein, G., Vangelas, K.M., Adams, K. M., and Sink, C.H. 2006. 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. WSRC-STI-2006-00377. Aiken, SC: Washington Savannah River Company.

MacDonald, J. 2000. Evaluating natural attenuation for groundwater cleanup. *Environmental Science & Technology*. 34:346A-353A.

McGuire, T.M., Newell, C.J., and Looney, B.B. 2003. Performance of MNA at Chlorinated Solvent Sites, G-2776. Aiken, SC: Savannah River Technology Center.

McGuire, T.M., Newell, C.J., Looney, B.B., Vangelas, K.M., and Sink, C.H. 2004. Historical Analysis of Monitored Natural Attenuation: A Survey of 191 Chlorinated Solvent Sites and 45 Solvent Plumes. *Remediation*.

Miljösamverkan Västra Götaland (2006) Förorenade områden vid pågående verksamheter – tillsynshandledning.

<http://www.miljosamverkan.se/upload/Regionkanslierna/Milj%C3%B6samverkan/F%C3%B6rorenade%20omr/Handledning%20f%C3%B6rorenade%20omr%20p%C3%A5g%20verksamhet%20maj%202006.pdf>

Miljøstyrelsen. 1998a. Oprydning på forurenede lokaliteter, Vejledning nr. 6 og 7,

Miljøstyrelsen. 1998b. Naturlig nedbrydning af miljøfremmede stoffer i jord og grundvand. Miljøprojekt nr. 408, 1998.

Miljøstyrelsen. 2000. Naturlig nedbrydning af olie og chlorerede opløsningsmidler i grundvandet på Drejøgade 3 - 5. Miljøprojekt nr. 544.

Miljøstyrelsen. 2003a. Undersøgelse af kulbrintenedbrydning ved naturlige processer. Miljøprojekt nr. 752, 2003.

Miljøstyrelsen. 2003b. Afprøvning af reaktiv jernvæg til grundvandsrensning. Miljøprojekt Nr. 751 2003. Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening.

Miljøstyrelsen. 2003c. Miljøprojekt Nr. 752 2003. Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Undersøgelse af kulbrintenedbrydning ved naturlige Processer. Nykøbingvej 295, Radsted, 2003.

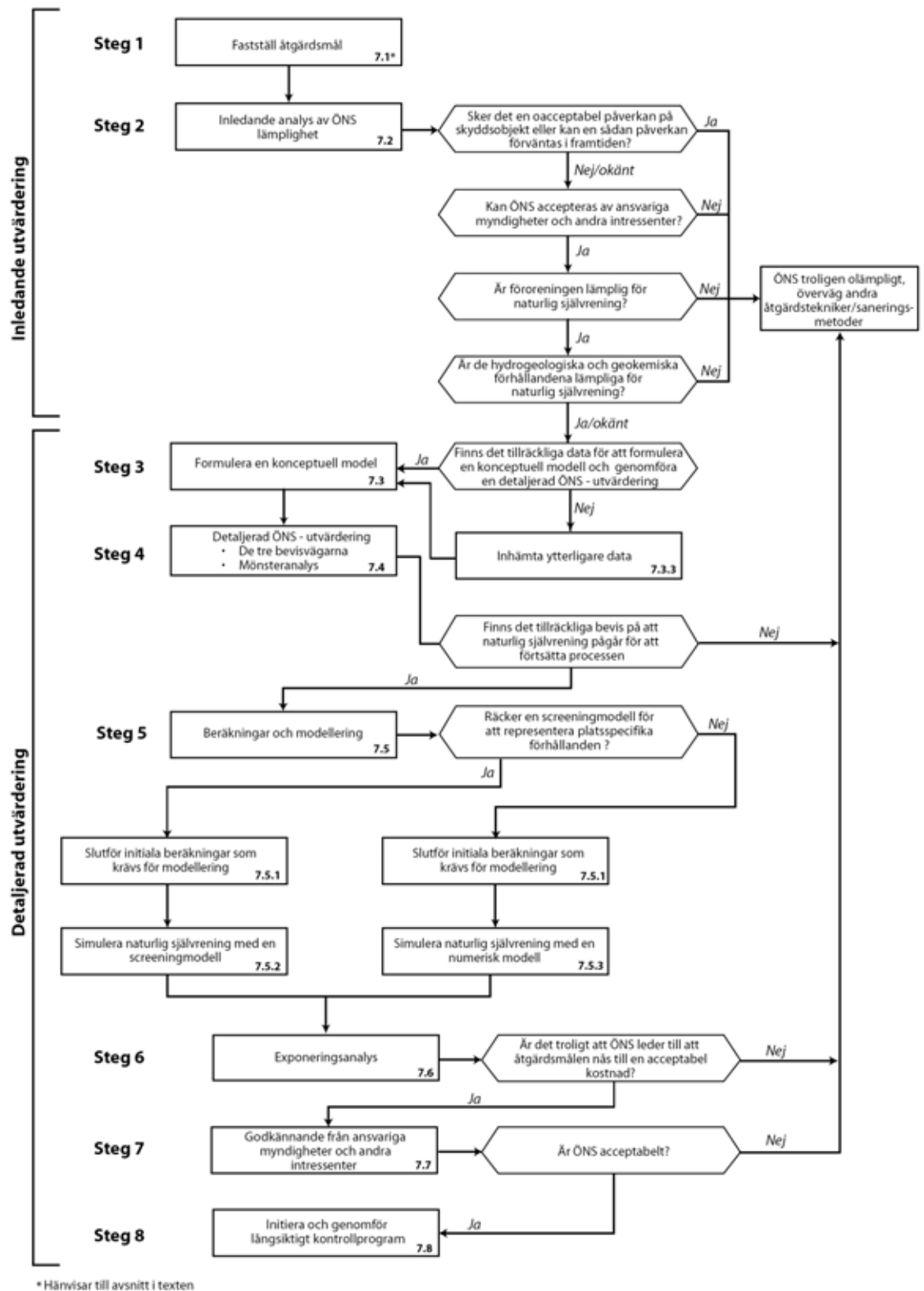
Miljøstyrelsen. 2004. GEOPROC - edb program til vurdering af geokemiske processer. Miljøprojekt Nr. 883 2004. Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening, 2004.

Miljøstyrelsen. 2007. Forundersøgelser til pilotprojekt om stimuleret reduktiv deklorinerings Miljøprojekt Nr. 1146.

- National Research Council (NRC). 2000. Natural attenuation for groundwater remediation. Washington, DC: National Academy Press.
- Nordbäck, J. Tiberg, C. (2004) 6.3.1.1.2 Naturlig självrening av oljeprodukter i mark och grundvatten. Pilotstudie i Sollentuna, Stockholm. SGI VARIA. 541-4.
- Reid, J.B., Reisinger, H.J., Bartholomae, P.G., Gray, J.C., and Hullman, A.S. 1999. A comparative assessment of the long-term behavior of MtBE and benzene plumes in Florida, USA. Natural Attenuation of Chlorinated Solvents, Petroleum Hydrocarbons, and Other Organic Compounds. Columbus, OH: Battelle Press.
- Surampalli, R.Y., Ong, S.K., Seagren, E., Nuno, J., and Banerji, S. (Editors). 2004. Natural Attenuation of Hazardous Wastes. Reston, VA: ASCE Publications.
- Tullis, D., Prevost, P.E., and Kostecki, P. 1998. Study points to new trends in use of alternative technologies at LUST sites. Soil Groundwater Cleanup. 7:12-17.
- Tuxen N., Bjerg P.L. 2005. Naturlig nedbrydning i grundvand ved lossepladser. Miljø & Ressourcer DTU. ATV møde om Jord- og grundvandsforurening - Vingstedcenteret den 8. – 9. marts 2005.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA). 2004. Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Eleventh Edition). EPA-542-R-03-009. Washington DC.
- Weidemeier, T.H. et al. 1996. Technical Protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater. Draft revision 1. Airforce Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks Airforce Base, San Antonio, Texas
- Wiedemeier, T.H. et al. 1999. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. Revision 0 3/8-99. Air force for environmental excellence.

7 Metodik för utvärdering

I detta kapitel beskrivs en metodik för att utvärdera samt implementera ÖNS. Denna baseras på gängse metodik i Nordamerika (U.S.EPA 1998) men har anpassats för svenska förhållanden. Dessa anpassningar är främst kopplade till att det finns en större acceptans för ÖNS från problemägare och myndigheter i USA och dels till att det finns en större kunskap inom området hos utförare (konsulter) i USA.



Figur 7.1. Flödesschema för ÖNS-processen.

7.1 Steg 1. Fastställande av åtgärds mål

I det första steget fastställs åtgärds målen. Målformuleringen omfattar två delar: 1) identifiering av de objekt som ska skyddas och 2) framtagning av åtgärds kriterier för jord och/eller grundvatten och porgas. Åtgärds målen baseras vanligtvis på en strävan att skydda människors hälsa och miljön (riskreduktion), men kan också baseras på andra platsspecifika faktorer, t.ex. önskemål om att öka en fastighets värde.

Mätbara åtgärds mål utgör underlag för bedömning av åtgärdsalternativen. De måste specificeras för föroreningar och medier (jord, vatten etc.) av betydelse samt exponeringsvägar och skyddsobjekt vid nuvarande och framtida markanvändning. En acceptabel föroreningsnivå eller ett nivåintervall för varje exponeringsväg måste anges. De platsspecifika åtgärds målen baseras på utförda undersökningar och riskbedömningar. När man ställer upp mätbara åtgärds mål för föroreningar i grundvatten bör man beakta att fullständig sanering till bakgrundshalter många gånger inte är genomförbar till följd av föroreningarnas omfattning och spridning, förhållandena på platsen samt tillgänglig teknik.

Åtgärds målen uppnås sällan med enbart naturlig självrening. Särskilt gäller detta när föroreningar i källområden förekommer i fri fas. Däremot kan ÖNS utgöra en kompletterande åtgärd för att reducera halterna, när källföroreningen väl tagits bort.

Den ideala situationen är att redan från början formulera åtgärds mål som kan uppnås med de metoder som står till buds. Det kan dock inträffa att det under utvärderingsprocessen av de olika åtgärdsalternativen visar sig att möjligheterna är små eller rent av obefintliga för att kunna nå uppställda åtgärds mål på grund av tekniska eller ekonomiska begränsningar. I sådana fall kan det vara nödvändigt att ompröva målen med stöd av vad som framkommit under utvärderingen och formulera mer realistiska mål. I dessa fall kan det visa sig att just ÖNS är en mer tillämpbar metod p.g.a. av dess lägre kostnad jämfört med andra in situ metoder.

7.2 Steg 2: Inledande analys

När åtgärds målen fastställts bör en inledande analys göras av tillgänglig data. Syftet med denna analys är att bedöma om ÖNS kan vara en tillämplig åtgärdsstrategi. En inledande utvärdering bör utföras innan en fördjupad analys genomförs, då den senare medför betydligt större tidsåtgång och kostnader. Dessutom kan den inledande utvärderingen snabbt leda till slutsatsen att det finns några speciella förhållanden som direkt utesluter ÖNS. Följande frågor bör besvaras vid en preliminär bedömning:

1. **Sker det en oacceptabel påverkan på skyddsobjektet eller kan en sådan påverkan förväntas i framtiden?** På platser där påverkan på människors hälsa eller miljön redan påvisats är det inte lämpligt att använda ÖNS som primär åtgärds metod. ÖNS är inte heller lämpligt på högriskplatser, t.ex. i närheten av dricksvattentäkter, där en negativ påverkan kan få stora konsekvenser. På sådana platser bör i första hand

aktiva saneringsmetoder användas. Platser, som kan vara lämpliga för ÖNS, är främst sådana där föroreningen inte utgör ett stort eller akut problem. ÖNS kan också vara tänkbart som kompletterande åtgärd till aktiva saneringsåtgärder. Om svaret på den inledningsvis ställda frågan är ”nej” fortsätter utvärderingen med nästa fråga. Annars måste andra åtgärdsalternativ övervägas. I vissa fall kan svaret på den här frågan bli ”okänt”. I dessa fall kan det vara lämpligt att utvärdera ÖNS vidare till dess att data visar att metoden är olämpligt som ensam åtgärd.

- 2. Kan ÖNS accepteras av ansvariga myndigheter och andra intressenter?** ÖNS lämpar sig inte för alla platser eftersom tidsramen är betydligt längre än för aktiva saneringsmetoder. Normalt tillämpas inte ÖNS i samband med t.ex. fastighetsöverlåtelser, då den presumtive köparen oftast inte accepterar de kontroller och inskränkningar av markanvändningen som många gånger kan vara en förutsättning för tillämpning av ÖNS. Därför föredras ofta aktiva saneringsmetoder trots att åtgärds målen kan uppnås med naturlig självrening eftersom en aktiv saneringsmetod är snabbare och effektivare. Om svaret på frågan är ”ja” bör utvärderingen fortsätta med fråga 3. Annars bör andra åtgärds metoder övervägas.
- 3. Är föroreningen lämplig för naturlig självrening?** ÖNS är olämpligt för vissa föroreningar. Även om risker med vissa metaller kan reduceras via naturliga processer (t.ex. $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$) så finns det mer inerta metaller som är olämpliga för ÖNS. Om självreningsmekanismer som baseras på fastläggning och spädning bedöms vara dominerande innebär detta oftast att ÖNS inte är tillämpligt. Om den aktuella föroreningen eventuellt kan brytas ner biologiskt eller abiotiskt bör utvärderingen fortsätta med fråga 4. Annars bör andra åtgärdsalternativ övervägas. I vissa fall, t.ex. för ämnen där det finns för lite tillgänglig information, kan experimentell bestämning av nedbrytningen behövas för att besvara frågan.
- 4. Är de hydrogeologiska och geokemiska förhållandena lämpliga för naturlig självrening?** Den naturliga självreningen påverkas starkt av vilka hydrogeologiska och geokemiska förhållanden som råder på den aktuella platsen. Exempelvis kan en låg flödes hastighet i grundvattnet bidra till en minskad utbredning av föroreningen, vilket gör att det tar mycket längre tid innan ett skyddsobjekt påverkas. På grund av detta är platser med låga flödes hastigheter i grundvattnet ofta mer lämpliga för ÖNS. Om svaret på frågan är ”okänt” på grund av för lite underlagsinformation, kan det vara värt att driva ÖNS-utvärderingen vidare till dess att frågan klarlagts.

7.3 Steg 3: Upprättande av konceptuell modell

Om ÖNS bedöms som tänkbar strategi efter den inledande analysen i steg 2 bör en konceptuell modell för det förorenade området upprättas.

En konceptuell modell är en skiss som visar hur föroreningen förväntas bete sig i fråga om källområden, utsläppsmekanismer, transport och nedbrytning (EPA, 1998). Initialt kommer en sådan modell till stor del baseras på erfarenheter från andra platser när inga data finns tillgängliga (preliminär konceptuell modell). När mer data om grundvattenflöde, nedbrytningshastigheter och källförhållanden blir tillgängliga utvecklas och förändras den konceptuella modellen mot att bli mer detaljerad och mindre osäker. En konceptuell modell ska vara så enkel som möjligt men ändå tillräckligt komplex för att beskriva den aktuella situationen (Anderson och Woesner, 1992). Ny information ska alltid jämföras med den konceptuella modellen och eventuella avvikelser ska undersökas för att klargöra om de härrör från fel i datamaterialet eller i den konceptuella modellen.

Den konceptuella modellen utgör en bas för de mer avancerade modeller som kan komma att användas på platsen. Trots att den konceptuella modellen är plats-specifik består den oftast av samma komponenter och tas oftast fram på liknande sätt.

De flesta konceptuella modeller består av källa, spridningsväg och skyddsobjekt (ITRC, 1999). Dessa kan i sin tur beskrivas av ett antal generella parametrar. Till exempel kan källan beskrivas av förekommande ämnen, massan av dessa samt de fysiska och kemiska egenskaper som påverkar hastigheten med vilken de sprids. Spridningsvägarna kan beskrivas kvalitativt eller kvantitativt med advektiva, dispersiva och/eller diffusiva transportmekanismer. Ofta innefattas även retardation, och reaktioner som ändrar föroreningskoncentrationen. Skyddsobjektet kan beskrivas med föroreningens upptagshastighet, de olika exponeringsvägarna, skyddsobjektets känslighet för exponering samt frekvens, varaktighet och intensitet av exponering.

De viktigaste beståndsdelarna i en preliminär och en mer detaljerad konceptuell modell diskuteras i nästföljande avsnitt.

7.3.1 Preliminär konceptuell modell

Alstrandet av en konceptuell modell är en stegvis process där de olika stegen inte nödvändigtvis följer varandra beroende på vilka data som finns tillgängliga i olika faser av projektet. Vid framtagandet av en preliminär konceptuell modell bör ändå följande gås igenom:

1. **Fas 1-bedömning.** Denna omfattar en beskrivning av platsens hydrogeologiska förhållanden (jord- och bergarter, lagerförhållanden, topografi, avrinning samt ytvattenförhållanden), källområdets position samt vilka ämnen som släppts ut, uppskattad utbredning horisontellt och vertikalt av grundvattenplymen och grundvattnets flödesriktning. Data fås från jord- och/eller porgasmätningar, provtagning av ytvatten

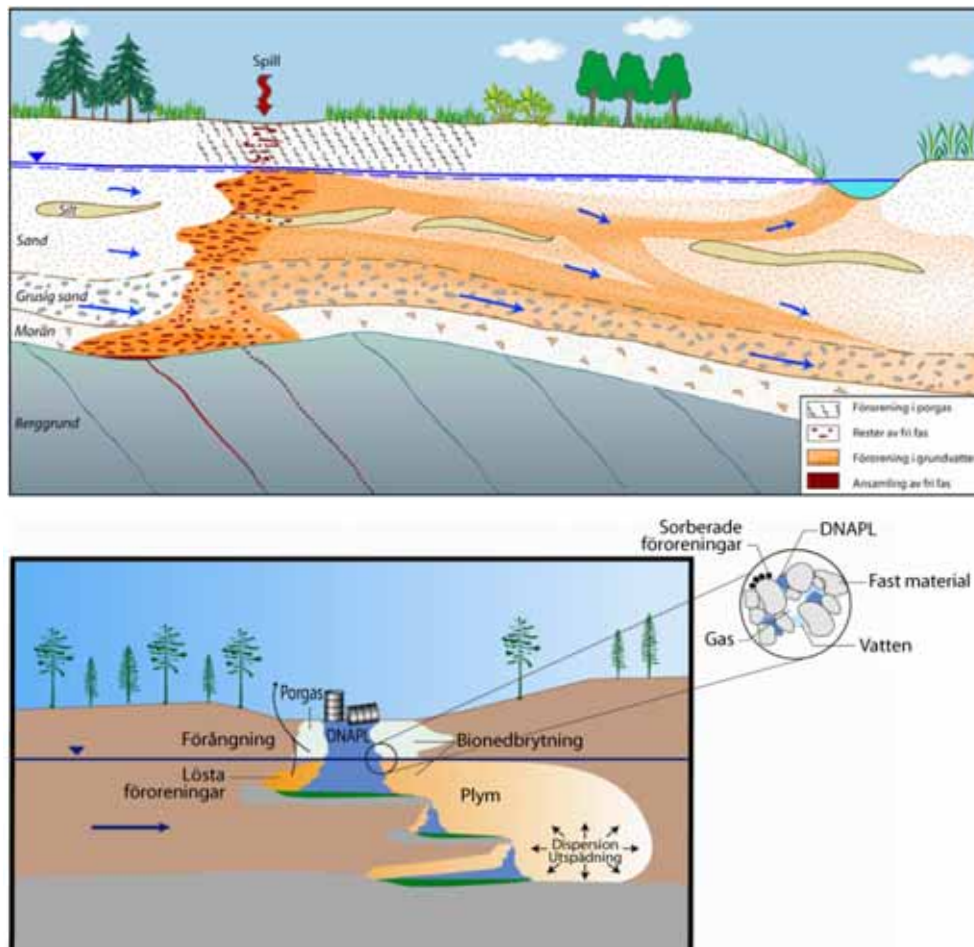
och installation och mätning av piezometrar och/eller grundvattenrör. Vidare mäts också ett anta kemiska parametrar i grundvattnet.

2. **Genomgång av regional information**, Geologiska undersökningar, topografiska kartor och data från grundvattenbrunnar kan ofta användas för att inventera tänkbara skyddsobjekt samt identifiera grundvattenzoner som inte upptäckts i fas 1-bedömningen. Dessutom kan denna genomgång ge förståelse för platsens betydelse i ett lokalt/regionalt sammanhang.
3. **Integrera tillgänglig information om platsen/verksamheten:** Andra informationskällor om platsens historik, verksamhetshistoria samt miljödata från närliggande fastigheter kan granskas för att förbättra den konceptuella modellen. Denna information kan redan ha granskats översiktligt tidigare men inte noggrant efter tecken på ÖNS (t.ex. indikationer på en stationär plym).
4. **Ta fram en grafisk beskrivning av platsen:** Information från steg 1 till 3 sammanförs till en grafisk representation av platsen. Figuren kan bestå av en karta, ett geologiskt tvärsnitt, ett blockdiagram eller en kombination av dessa. Bilden blir sedan grunden för förståelsen av vilken information som saknas och figuren bör därför uppdateras när nya data inhämtas. Figur 7.2 redovisar exempel på grafisk representation av konceptuella modeller.
5. **Uppskatta spridningshastigheter:** För detta behövs data om grundvattnets strömningshastighet vilket kan skattas utifrån data om t.ex. det geologiska materialets genomsläpplighet samt lutningen på grundvattenytan. Genom att ta hänsyn till retardation kan sedan spridningshastigheten för föroreningen i grundvatten grovt skattas.
6. **Införliva grundvattnets geokemi i den konceptuella modellen:** En analys av grundvattnets geokemiska sammansättning är vanligen avgörande för att förekomsten av biologisk nedbrytning ska kunna påvisas. Geokemiska data sammanställs för att ge en övergripande förståelse för grundvattnets redoxpotential i olika delar av plymen, huvudsakliga elektrondonatorer/elektronacceptorer samt tillgång på dessa och andra mått på grundvattnets geokemiska sammansättning. I brist på direkta mätningar av grundvattenkemin kan i vissa fall användbara slutsatser dras utifrån regionala och lokala geologiska förhållanden, klimat och kännedom om utsläppets karaktär.
7. **Genomgång av självreningsmekanismerna och uppskattning av hastigheterna:** De troligaste självreningsmekanismerna för de aktuella ämnena bestäms. Därefter kan preliminära uppskattningar göras av självreningshastigheter med stöd av litteraturvärden på dispersion, sorption, biologiska samt abiotiska nedbrytningshastigheter.

7.3.2 Slutlig konceptuell modell

När nya data hämtas in från kompletterande undersökningar bör dessa användas för att förbättra den konceptuella modellen. Därmed fås en tydligare bild av platsens kemiska och fysikaliska egenskaper vilket fyller de luckor som identifierats tidigare. Förfinandet av den konceptuella modellen är en iterativ process som kan kräva flera provtagningsomgångar.

Den utökade datainsamlingen bör fokusera på att kvantifiera grundvattenflöde, sorption, utspädning och biologisk nedbrytning genom framtagandet av t.ex. jordlagerföljder, hydrogeologiska tvärsnitt, grundvattennivåkartor, och nivåkartor över föroreningskoncentrationer.



Figur 7.2. Konceptuell modeller av utsläpp med tunga föroreningar som förekommer i fri fas (DNAPL). Ett möjligt skyddsobjekt i den övre bilden är ytvattnet.

7.3.3 Insamling av ytterligare data

Om det inte finns tillräckligt med data för att formulera en konceptuell modell och genomföra en fördjupad ÖNS-utvärdering kan det vara nödvändigt med vidare datainsamling. Två huvudsyften bör då vara styrande: 1) att visa att naturliga självreningprocesser pågår och med en tillräcklig hastighet för att motivera ÖNS som saneringsåtgärd och 2) att möjliggöra modellering av framtida förhållanden med

avseende på spridningsavstånd och koncentrationer i plymen. För att uppnå dessa syften krävs att följande parametrar bestäms:

- Förfinad fastställning av lokalisering och omfång av förorening i källområdet;
- Kemiska egenskaper hos föroreningen (sammansättning, löslighet, flyktighet osv.);
- Omständigheter på platsen som påverkar källområdet (avlopp, läckande tankar, rör eller pågående verksamheter etc.);
- Föroreningens omfattning (både i jord och grundvatten);
- Akvifärens geokemiska parametrar, bl.a.:
 - Löst syre
 - Nitrat
 - Järn(II)
 - Sulfat
 - Metan
 - Alkalinitet
 - Oxidations-reduktionpotential
 - Löst väte
 - pH, temperatur och konduktivitet
 - Klorid
- Regional hydrogeologi
 - Identifikation och karaktärisering av dricksvattentäkter
 - Identifikation och karaktärisering av regionala akvitarder / täta skikt.
- Platsspecifik hydrogeologi:
 - Identifikation och karaktärisering av dricksvattentäkter
 - Identifikation och karaktärisering av vattentäkter för industri, jordbruk eller enskilda brunnar;
 - Jordlagerföljd, identifikation av genomsläppliga/ej genomsläppliga geologiska enheter;
 - Identifikation och karaktärisering av potentiella spridningsvägar för förorening i fri fas (t.ex. öppna borrhål och topografi hos täta skikt) eller mycket genomsläppliga skikt som ger upphov till kanaliserade flödesvägar i grundvattnet;
 - Identifikation och karaktärisering av jordarter (kornstorleksfördelning, porositet etc);
 - Hydraulisk konduktivitet
 - Naturliga eller inducerade hydrauliska gradienter (storlek och riktning)
 - Identifikation och karaktärisering av ytvatten;
 - In- och utflödesområden för grundvatten.
- Identifikation av nuvarande och framtida potentiella exponeringsvägar, skyddsobjekt och exponeringspunkter.

Metoder för insamlandet av dessa data beskrivs i detalj i EPA (1998). Vidare kan även DNA-analys av mikroorganismer funna i jord och grundvattenprover och/eller bionedbrytningsförsök i laboratoriet (mikrokosmstudier) användas för att avgöra vilka nedbrytningsprocesser som är troliga på den aktuella platsen samt med vilken hastighet dessa kan tänkas fortgå.

7.4 Steg 4: Detaljerad utvärdering

I en detaljerad ÖNS-utvärdering ingår flera olika bevisvägar för naturlig självrening:

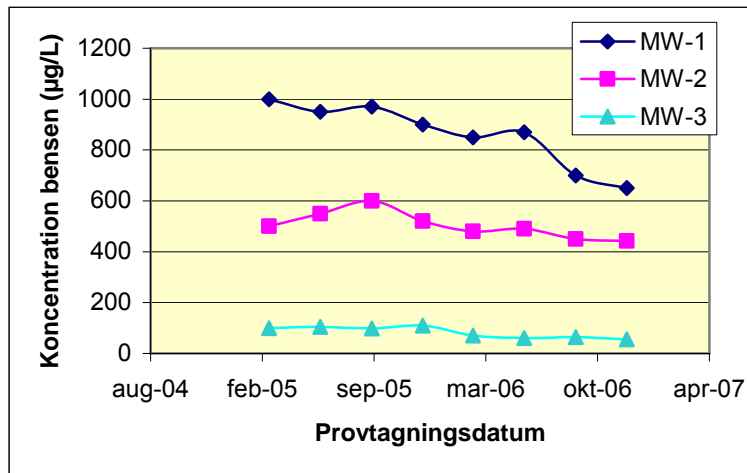
- Den första är huruvida koncentrationen eller massan av den aktuella föroreningen minskar.
- Den andra bevisvägen består av en identifiering av de pågående självreningsmekanismerna, vilket vanligen görs genom utvärdering av plats-specifika geokemiska mönster (som diskuteras i avsnitt 4.2) och/eller genom uppskattning av självreningshastigheter.
- Den tredje bevisvägen består vanligen av direkta bevis från laboratorieförsök, som utförs på förorenat material från den aktuella platsen. Den tredje bevisvägen kan också bestå av pilotförsök i fält, som direkt visar på förekomsten av en specifik självreningsmekanism.

Sammanfattningsvis används de tre bevisvägarna för att ta fram genomgripande tekniska argument för i vilken grad ÖNS är en lämplig strategi.

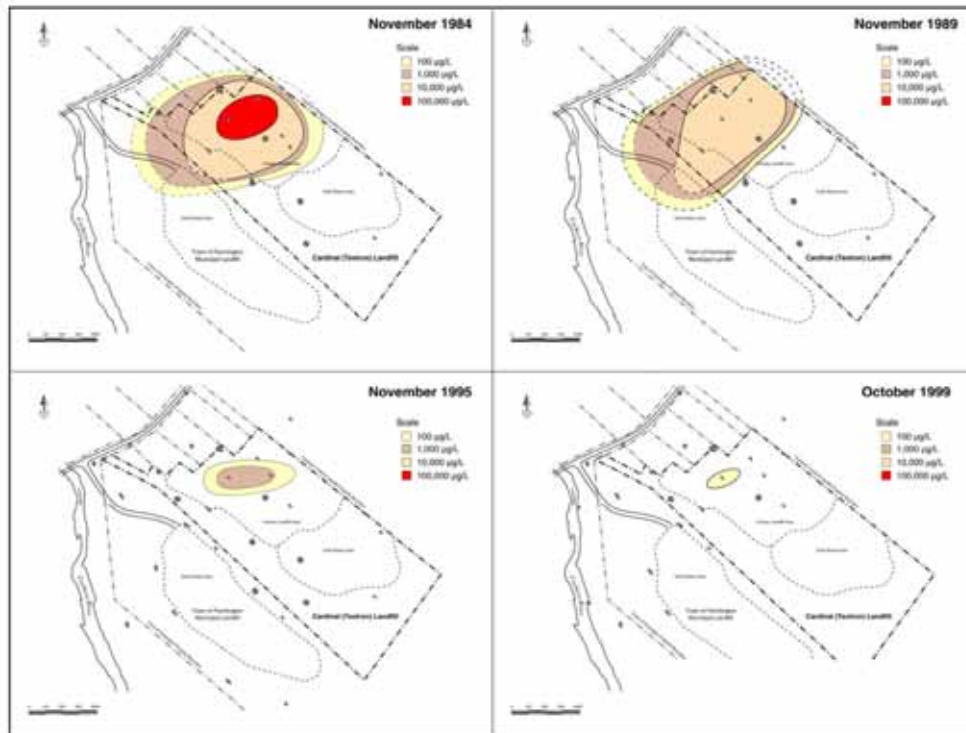
Det bör betonas att det inte finns några exakta regler eller föreskrifter, som anger hur man ska avgöra om ÖNS är tillämpligt. Exakt val av metodik beror till stor del på exponeringsrisker och resurser i projektet och den metodik som presenteras här bör ses som ett hjälpmedel i detta arbete. Den s.k. bevisvägsmetoden som redovisas i detta avsnitt anger några av de viktigaste metoderna för att påvisa ÖNS-processer. I följande sektioner redovisas de vanligaste angreppssätten för att utvärdera varje bevisväg. I kapitel 8 redovisas sedan ett faktiskt exempel, där de olika bevisvägarna användes för att nå en slutsats om huruvida ÖNS var en lämplig åtgärdsmetod. Även fallstudierna i appendix A visar hur de tre bevisvägarna kan användas för att utvärdera om ÖNS kan reducera föroreningshalterna till en sådan nivå att acceptabla risker för människa och miljö uppnås.

7.4.1 Första bevisvägen – Minskar föroreningskoncentrationen?

Det första beviset på naturlig självrening är att föroreningsmassa eller koncentration minskar. Koncentrationsdata kan jämföras över tid för att avgöra om det finns en avtagande trend och/eller för att avgöra om ett riktvärde har nåtts. Tidstrender kan visualiseras och utvärderas genom grafer som visar koncentrationen vid olika tidpunkter (Figur 7.3) vilka kan göras med de flesta kalkylprogram, eller genom konturkartor över hur den rumsliga utbredningen förändras över tid (se Figur 7.4).



Figur 7.3. Exempel på graf som visar koncentrationstrender över tid.



Figur 7.4. Minskande koncentration av diklormetan i grundvatten över tid.

Två användbara statistiska metoder för att utvärdera koncentrationstrender över tid är regressionsanalys och Mann Kendall-analys. En tredje metod, Mann Whitneys U-test, kan användas för att jämföra två dataserier och då utvärdera om ett åtgärds-mål är uppnått eller för att avgöra om två dataserier är signifikant skilda från varandra

Regressionsanalys

Regressionsanalys kan t.ex. användas för att påvisa förändringar i föroreningskoncentration över tiden på en given plats. Detta görs genom att en linje anpassas till

datamaterialet och linjens lutning ger förändringen. Det brukar rekommenderas minst 3 års kvartalsvis data för den här typen av analys.

Uppmätta koncentrationer plottas mot tid och en regressionslinje anpassas till data. Om slutsatsen att koncentrationen inte ökar ska kunna dras rekommenderas en konfidensnivå på 99 % eller mer (EPA 1992). Om ett lägre R^2 -värde används bör provtagningen fortgå kvartalsvis eller med tätare intervall, samtidigt som trenden beräknas om varje år. I Bilaga 3 diskuteras hur en 99 %-ig konfidensnivå kan uppnås även för lägre R^2 värden då mer data blir tillgängliga eftersom modellen bättre kan ta hänsyn till datamaterialets spridning kring regressionslinjen när datamängden ökar.

Mann-Kendallanalys

Mann-Kendalls test är en icke parametrisk statistisk metod som är anpassad för analys av data som inte är normalfördelat. Metoden kan användas på datamaterial som tagits fram med oregelbundna provtagningsintervall och där data bitvis saknas.

Mann-Kendall-koefficienten (S) är ett mått på trenden i en datamängd. Positiva värden på S indikerar en ökande trend (t.ex. över tid) och negativa värden indikerar en avtagande trend. I Bilaga 3 redovisas hur en Mann-Kendall analys kan utföras. Analysen finns också inbakad i programvaran MAROS som diskuteras i avsnitt 5.5.1

Mann-Whitney U-test

Mann-Whitneys U-test är ett ickeparametriskt test som ger ett mått på skillnaden mellan två dataserier genom att först slå samman dem och sedan sekventiellt sortera data. Därefter tilldelas datapunkterna ett ordningstal beroende på deras position i det kombinerade datamaterialet. Mann-Whitneys U-test testar hypotesen att två populationer är statistiskt ekvivalenta.

Datamaterialet delas först in i två grupper, A och B. Därefter ordnas datapunkterna från lägsta till högsta. Antag att data består av grundvattenkoncentrationer av en förorening. För varje koncentration A räknas hur många koncentrationer B som understiger den koncentrationen. Dessa antal summeras sedan vilket ger U-koefficienten. Alla mätvärden som understiger detektionsgränsen betraktas som noll. Om $U \leq 3$ förkastas nollhypotesen till förmån för slutsatsen att föroreningen har minskat i brunnen på minst konfidensnivå 90% (Wiedermeier et al., 1999)

Tabell 7.1 och Tabell 7.2 visar ett exempel på en tillämpning av Mann-Whitneys U-test för jämförelse av två kvartalsvis utförda koncentrationsmätningar tagna under två olika år. Exemplet undersöker om det finns en statistiskt säkerställd koncentrationsskillnad mellan de två åren (Wiedmeier et al., 1999).

Tabell 7.1. Data till Mann Whitneys U-test.

Datum	Koncentration (mg/L)	Grupp
1:a Q.95	3,5	A
2:a Q.95	2,9	A
3:e Q.95	2,6	A
4:e Q.95	2,4	A
1:a Q.96	2,3	B
2:a Q.96	0,9	B
3:e Q.96	2,8	B
4:e Q.96	2,2	B

Tabell 7.2. Mann-Whitneys U-test.

Rangordnad Koncentration (mg/L)	Grupp	Är värde från grupp B > 2,4 mg/L?	Är värde från grupp B >2,6 mg/L?	Är värde från grupp B > 2,9 mg/L?	Är värde från grupp B > 3,5 mg/L?
0,9	B	Nej	Nej	Nej	Nej
2,2	B	Nej	Nej	Nej	Nej
2,3	B	Nej	Nej	Nej	Nej
2,4	A	-	-	-	-
2,6	A	-	-	-	-
2,8	B	Ja	Ja	Nej	Nej
2,9	A	-	-	-	-
3,5	A	-	-	-	-
	Antal:	1	1	0	0

Analys:

Antal "ja": 2

U-koefficienten: 2.

=> Eftersom $U < 3$ minskar koncentrationen över tiden.

7.4.2 Andra bevisvägen (geokemiska mönster och självreningshastigheter)

Framtagande av det andra beviset omfattar: i) utvärdering av hydrogeologiska och geologiska data genom mönsteranalys (vilket diskuteras i avsnitt 4.2) och ii) uppskattning av självreningshastigheter av föroreningarna.

Analys av geokemiska mönster och föroreningsmönster

Mönsteranalys är användbart angreppssätt för att påvisa förekomsten av naturlig självrening. mönster som beaktas är t.ex.:

- Geokemiska förhållanden
- Förhållanden mellan ursprungssämnen och nedbrytningsprodukter
- Mönster av kemiska koncentrationer i tid och rum,
- Närvaro av andra föroreningar och organiska kolkällor

Den viktigaste aspekten vad gäller mönsteranalys är att observationer av flera olika parametrar beaktas samtidigt. Exempelvis, kräver reaktiva dehalogeneringsreaktioner reducerande förhållanden (vilka kan bedömas utifrån flera redoxpar) samt elektrongivare och resulterar vanligen i ökade halter av vissa nedbrytningsprodukter beroende på vilket ämne som bryts ner.

Om alla dessa data visualiseras i samma graf istället för i flera olika förenklar detta tolkningen. Avsnitt 4.2 behandlar naturliga självreningsmönster i detalj och innehåller mallar som undersökningsdata kan utvärderas mot. Visualiseringsverktyg kan också vara nyttiga för att tydliggöra geokemiska mönster på det sätt som diskuteras i avsnitt 5.4.

Uppskattningar av självreningshastigheter

Konstanter som beskriver hastigheten med vilken naturlig självrening fortgår kan beräknas med hjälp av enkla analytiska ekvationer. Alternativt kan modeller för grundvattentransport användas för att kalibrera fram hastighetskonstanter med hjälp av platsspecifika data. Första ordningens hastighet används ofta för att beskriva biologisk nedbrytning vilket är lämpligt när koncentrationerna är i storleksordningen $< 0.1 - 0.5$ mg/l. Vid högre koncentrationer rekommenderas mer avancerade modeller vilket diskuteras i Bekins et al. (1998).

Buscheck och Alcantars metod

Denna metodik använder ett uttryck för första ordningens nedbrytningshastighet som baseras på en endimensionell lösning av advektion-dispersions ekvationen givet stationära förhållanden (Buscheck och Alcantar 1995). Uttrycket tar hänsyn till advektion, retardation, dispersion, och första ordningens reaktioner (t.ex. biologisk nedbrytning och kemiska reaktioner). Nedbrytningshastigheten beräknas med följande uttryck:

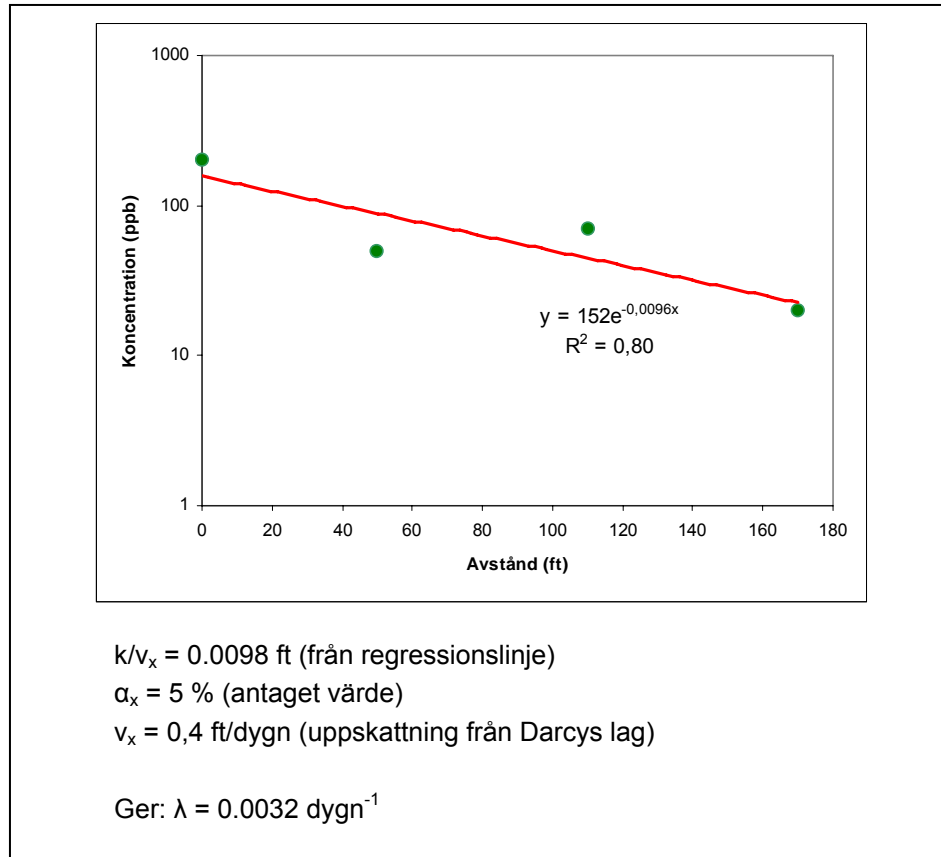
$$\lambda = \frac{v_x}{2\alpha_x} \left\{ \left[1 + 2\alpha_x \left(\frac{k}{v_x} \right) \right]^2 - 1 \right\} \quad (7.1)$$

där λ är en konstant som representerar en första ordningens nedbrytningshastighet, v_x är grundvattnets hastighet i flödesriktningen x , α_x är dispersiviteten i x -riktningen och k/v_x är lutningen (negativ) hos en linje som passats till den logaritmerade koncentrationen gentemot avstånd.

Om stationära förhållanden råder är den här lösningen oberoende av retardationsfaktorn R så länge nedbrytningen av fastlagda ämnen är försumbar, vilket oftast är fallet.

För att tillämpa den här lösningen plottas logaritmerade koncentrationer mot avståndet och en exponentialfunktion passas till sambandet (Figur 7.5). Lutningen hos den anpassade funktionen är då k/v_x . Dispersiviteten α , uppskattas utifrån storleken på plymen och den ickeretarderade strömningshastigheten vilken i sin tur

uppskattas från den hydrauliska konduktiviteten, gradienten och den effektiva porositeten (se avsnitt 7.5 nedan).



Figur 7.5. Exempel på hur Buscheck och Alcantars metod kan användas.

7.4.3 Den tredje bevisvägen

Den tredje bevisvägen omfattar vanligtvis test i laboriemiljö, där material från platsen används, eller pilotförsök i fält som påvisar och kvantifierar hastigheten och omfattningen av den självrening som förekommer.

I laborieförsöken används vanligen s.k. mikrokosmer, vilka är flaskor fyllda med jord och grundvatten från platsen som sedan inkuberas och provtas under en viss tidsperiod för att mäta avklingningen av föroreningen. Försöket upprepas samtidigt med steril jord och sterilt grundvatten för att fastställa eventuella abiotiska förluster. Alla sådana laborieförsök bör replikeras, åtminstone med triplikat.

Biologiska nedbrytningshastigheter kan skattas från mikrokosmstudier, men dessa kan skilja från de hastigheter som skattas utifrån fältdata. Hastighetskonstanter från mikrokosmstudier är dock att föredra framför litteraturvärden som är mycket mindre platsspecifika. I mer komplicerade fall kan kolonnförsök eller *in situ* försök användas för att bestämma de naturliga självreningshastigheterna.

På senare år har användandet av DNA-baserade analysmetoder gjort det möjligt att upptäcka specifika bakterier och enzymer för specifika nedbrytningsreaktioner.

Till exempel dekloreras PCE och TCE av en specifik bakterie (*Dehalococcoides*) vilket diskuteras närmare i avsnitt 3.2. Jord- och grundvattenprover kan nu analyseras kommersiellt med avseende på dessa mikroorganismer samt de mikrobiella gener som kodar för de enzymer som står för nedbrytningen (t.ex. vinylklorid-reduktas som reducerar vinylklorid). Påvisandet av en specifik mikroorganism är inte ett bevis i sig för att bionedbrytning sker. Att hitta en specifik gen som kodar för ett nedbrytningsenzym är däremot en stark indikation på mikrobiell nedbrytning eftersom detta påvisar både närvaro av och aktivitet hos mikroorganismer.

Dessa analyser är vanligen mycket mindre kostsamma och mycket snabbare än mikrokosm-studier, och kan vara mycket användbara i en ÖNS studie trots att de inte ger lika mycket information om nedbrytningshastigheter som ett laboratorie-försök skulle ha gjort.

7.5 Steg 5: ÖNS-beräkningar och -modellering

För att underbygga den bevisföring som presenteras ovan är det ofta viktigt att använda sig av beräkningar och modeller. Valet mellan att använda en screeningmodell eller en numerisk modell baseras på hur komplex den hydrogeologiska situationen är på platsen, hur noga undersökt platsen är samt vilka resurser som finns i projektet i relation till de risker som föroreningarna utgör

Om endast begränsade platsundersökningar har gjorts är en screeningmodell lämpligast, eftersom sådana kräver mindre indata. Dessa antar att hela plymen har likartade egenskaper (samma hydrauliska konduktivitet, reaktionshastigheter, hydrauliska gradient osv.) genom hela sin utbredning. I verkligheten är detta sällan fallet, men en screeningmodell ger ändå en uppskattning av plymens beteende. Vidare är screeningmodeller lättillgängliga, relativt enkla att lära sig och snabba att köra vilket ger möjlighet till omfattande känslighetsanalys. Detta i sin tur ger en god uppfattning om osäkerheten i simuleringarna över det intervall som parametrarna kan tänkas variera.

Om förhållandena på platsen är heterogena ger en numerisk modell en bättre beskrivning av plymen och dess beteende, eftersom en sådan modell kan hantera rumsligt varierande parametrar som hydraulisk konduktivitet, hastighetskonstanter, komplexa källområden, inflöden etc. På grund av detta kräver en numerisk modell ett mer detaljerat dataunderlag samt en större erfarenhet och kunnande för att kalibrera och köra modellen

7.5.1 Beräkningar innan användandet av modeller

Innan en modell kan användas måste ett antal beräkningar genomföras. Dessa omfattar grundvattnets flödes hastighet, sorption och retardation samt uppskattningar av dispersiviteten. För screeningmodeller görs dessa beräkningar och uppskattningar endast en gång eftersom samma storheter används över hela det modellerade området. För numeriska modeller kan dessa beräkningar istället utföras ett stort antal gånger för att skapa den rumsliga variation som beskriver det modellerade området.

Beräkningar av grundvattnets flödes hastighet

Flödes hastigheten hos grundvattnet i de mest transmissiva och förorenade delarna av akvifären bör beräknas. För att beräkna grundvattnets flödes hastighet måste den hydrauliska konduktiviteten, den hydrauliska gradienten samt den effektiva porositeten antingen mätas eller skattas enligt nedan.

Hydraulisk konduktivitet K

Den hydrauliska konduktiviteten, K , är ett mått på förmågan hos en matris (lera, sand m.m.) att släppa genom vatten och uttrycks i enheten av längd per tid [L/T]. I Tabell 7.3 redovisas värden på den hydrauliska konduktiviteten för olika porösa och konsoliderade jordmaterial. Tabellen visar att den hydrauliska konduktiviteten kan variera med upp till tolv storleksordningar. Generellt ökar den hydrauliska konduktiviteten i en akvifär med ökande kornstorlek och varierar mellan ungefär 3 cm/s i löst packade grovkorniga grusmaterial till 3×10^{-12} cm/s för täta skiffermaterial, leror och kristallina bergarter (Domenico och Schwartz, 1990).

Den hydrauliska konduktiviteten är direkt proportionell mot grundvattenflödet Q [L³/T] genom Darcys lag (Freeze och Cherry, 1979):

$$Q = KiA \quad (7.2)$$

där i är den hydrauliska gradienten [L/L] och A är en tvärsnittsarea vinkelrät mot grundvattnets flödeslinje [L²]. Den hydrauliska konduktiviteten hänger också ihop med akvifärens permeabilitet (genomsläpplighet) k enligt följande samband (Freeze och Cherry, 1979):

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (7.3)$$

där ρ är grundvattnets densitet (massa per volymenhet [M/L³]), g är tyngdaccelerationen (9,81 meter per sekundkvadrat [m/s²]) och μ är den dynamiska viskositeten hos grundvatten [M/LT]. Akvifärens transmissivitet och hydrauliska konduktivitet hänger ihop enligt följande uttryck:

$$K = \frac{T}{b} \quad (7.4)$$

där b är akvifärens tjocklek [L].

Rumsliga variationer i den hydrauliska konduktiviteten påverkar föroreningsplymens utbredning genom att områden med högre K utgör de huvudsakliga transportvägarna för grundvattnet och därmed också för föroreningen.

Hydraulisk konduktivitet mäts vanligen i fält genom pump- eller slugtest. Analys av data från sådana tester kan utföras med ett antal olika metoder, bl.a. metoder framtagna av Theis (1935), Cooper-Jacobs (1946), Jacobs (1947), Hantush-Jacobs (1955) och Freeze och Cherry (1979). Data från slugtester utvärderas oftast med Hvorslevs (1951) eller Cooper et al.'s (1967) metoder.

Tabell 7.3. Hydraulisk konduktivitet – litteraturvärden.

Material	Hydraulisk konduktivitet (m/dygn)	Hydraulisk konduktivitet (cm/s)
<i>Jordmaterial</i>		
Morän	$9 \times 10^{-8} - 2 \times 10^1$	$1 \times 10^{-10} - 2 \times 10^{-4}$
Lera	$9 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-7}$
Silt	$9 \times 10^{-5} - 2$	$1 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-3}$
Finsand	$2 \times 10^{-2} - 2 \times 10^1$	$2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-2}$
Mellansand	$8 \times 10^{-2} - 5 \times 10^1$	$9 \times 10^{-5} - 6 \times 10^{-2}$
Grovsand	$8 \times 10^{-2} - 5 \times 10^2$	$9 \times 10^{-5} - 6 \times 10^{-1}$
Grus	$3 \times 10^1 - 3 \times 10^3$	$3 \times 10^{-2} - 3$
<i>Sedimentära bergarter</i>		
Karst i kalksten	$9 \times 10^{-2} - 2 \times 10^3$	$1 \times 10^{-4} - 2$
Kalksten och dolomit	$9 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-7} - 6 \times 10^{-4}$
Sandsten	$3 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-8} - 6 \times 10^{-4}$
Siltsten	$9 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-6}$
Skiffer	$9 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-11} - 2 \times 10^{-7}$
<i>Kristallina bergarter</i>		
Vesikulär basalt	$3 \times 10^{-2} - 2 \times 10^3$	$4 \times 10^{-5} - 2$
Basalt	$2 \times 10^{-6} - 3 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-9} - 4 \times 10^{-5}$
Spruckna vulkaniska och metamorfa bergarter	$7 \times 10^{-4} - 3 \times 10^1$	$8 \times 10^{-7} - 3 \times 10^{-2}$
Sprickfria vulkaniska och metamorfa bergarter	$3 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-12} - 2 \times 10^{-8}$

Källa: Domenico och Schwartz, 1990

Hydraulisk gradient

Den hydrauliska gradienten, i , (förekommer i ekvation 2) är ett dimensionslöst tal som beskriver förändringen i tryckhöjd mellan två platser, dH [L], delat med avståndet, mellan dessa platser längs en strömningslinje, dL [L], (Freeze och Cherry, 1979).

$$i = \frac{dH}{dL} \quad (7.5)$$

Den hydrauliska gradienten kan beräknas mellan två brunnar som ligger längs med en strömningslinje, dock förändras vattennivån med årstiderna och mellan olika år och därför är det ovanligt att det finns två brunnar idealt placerade längs en strömningslinje. Det vanligaste sättet att beräkna hydrauliska gradienter är att man utgår från kartor med grundvattennivåer (eller kartor med ekvipotentiallinjer för tryckhöjd) vilka skapas utifrån mätningar i ett flertal grundvattenrör på platsen.

Porositet

Den totala porositeten, n [-], är ett mått på mängden tomrum per volymenhet poröst medium och mäts vanligen genom gravimetriska mätningar av jord- eller

bergprov, genom användandet av spårämnen eller genom att kalibrera en flödesmodell för grundvatten (Domenico och Schwartz, 1990)

Effektiv porositet, n_e [-], definieras som den totala porositeten i akvifären minus den specifika retentionen (i en öppen akvifär) eller magasinskoefficienten (sluten akvifär) i akvifären. S [-], (EPA, 1998).

$$n_e = n - S \quad (7.6)$$

Den effektiva porositeten är i praktiken den andel av den totala porositeten som kan leda vatten. Därför är det oftast n_e som används vid modellering av grundvattenflöde och föroreningstransport.

I Tabell 7.4 finns både total och effektiv porositet listat för ett antal vanliga akvifärsmaterial vilket också visar den svaga korrelationen mellan porositet och kornstorlek. Den totala porositeten varierar vanligen mellan 0,03 och 0,6 medan den effektiva porositeten varierar mellan 50 och 90 % av den totala (Domenico och Schwartz, 1999).

Tabell 7.4. Litteraturvärden på total och effektiv porositet samt torr-densitet.

Akvifärsmaterial	Torr-densitet (g/cm ³)	Total porositet	Effektiv porositet
Lera	1,00-2,40	0,34-0,60	0,01-0,20
Torv	---	---	0,30-0,50
Glaciala avlagringar	1,15-2,10	---	0,05-0,20
Sandig lera	---	---	0,03-0,20
Silt	---	0,34-0,61	0,01-0,30
Lössjord	0,75-1,60	---	0,15-0,35
Finsand	1,37-1,81	0,26-0,53	0,10-0,30
Mellansand	1,37-1,81	---	0,15-0,30
Grovsand	1,37-1,81	0,31-0,46	0,2-0,35
Grusig sand	1,37-1,81	---	0,2-0,35
Fingrus	1,36-2,19	0,25-0,38	0,2-0,35
Mellangrus	1,36-2,19	---	0,15-0,25
Grovgrus	1,36-2,19	0,24-0,36	0,1-0,25
Sandsten	1,60-2,68	0,05-0,30	0,10-0,40
Siltsten	---	0,21-0,41	0,01-0,35
Skiffer	1,51-3,17	0,0-0,10	---
Kalksten	1,74-2,79	0,0-0,50	0,01-0,24
Granit	2,24-2,46	---	---
Basalt	2,00-2,70	0,03-0,35	---
Vulkanisk tuff	---	---	0,02-0,35

Källor: Walton, 1998 samt Domenico och Schwartz 1990.

Porvattenhastighet

Den genomsnittliga strömningshastigheten för grundvatten i porerna kallas för porvattenhastighet och betecknas v [L/T]. Porvattenhastigheten kan beräknas med hjälp av följande ekvation som är en utvecklad form av Darcys lag (Ekvation 2):

$$v = \frac{q}{n_e} = \frac{Q}{A \cdot n_e} = \frac{Ki}{n_e} \quad (7.7)$$

där q är grundvattenflödet per kvadratmeter i akvifärens tvärsnitt [L/T].

Porvattenhastigheten används ofta i endimensionella analytiska modeller där transporttiden beräknas och används för att uppskatta plymlängder vid olika undersökningar av t.ex. naturlig självrening

Den hastighet som en förorening rör sig med, v_c [L/T], skiljer sig från vattnets porvattenhastighet med en parameter som benämns retardationsfaktorn, R [-], (Freeze och Cherry, 1979):

$$v_c = \frac{v}{R} \quad (7.8)$$

Retardationsfaktor

Retardationsfaktorer är lika med eller större än 1 och beräknas enligt (Freeze och Cherry, 1979):

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} \cdot K_d \quad (7.9)$$

där ρ_b är densiteten hos akvifärsmaterialet [M/L³] och K_d är ämnets fördelningskoefficient mellan grundvatten och jordmaterial [-]. K_d är en funktion av både jord-sammansättning och det förorenande ämnet av intresse. För organiska ämnen beräknas koefficienten vanligen enligt (Freeze och Cherry, 1979):

$$K_d = k_{oc} f_{oc} \quad (7.10)$$

där k_{oc} är oktanol-vattenkvoten och f_{oc} är andelen organiskt material i jordmaterialet. k_{oc} -värden finns att hämta i litteraturen medan f_{oc} är standardmässigt analyseras i jord- och sedimentprover.

Densiteten, ρ uttrycker kvoten mellan massan hos den torra jorden [M] och den volym denna massa upptar V_t (vilken inkluderar både jordmaterialets volym, V_s [L³] och tomrummet mellan jordkornen, V_p [L³]) (Freeze och Cheery, 1979):

$$\rho_b = \frac{M_s}{V_t} = \frac{M_s}{(V_s + V_p)} \quad (7.11)$$

Det enklaste sättet att bestämma bulkdensiteten för ett jordmaterial är att mäta eller anta ett värde på partikeldensiteten, ρ_s [M/L³], bestämma porositeten och beräkna bulkdensiteten enligt:

$$\rho_b = (1 - n) \cdot \rho_s \quad (7.12)$$

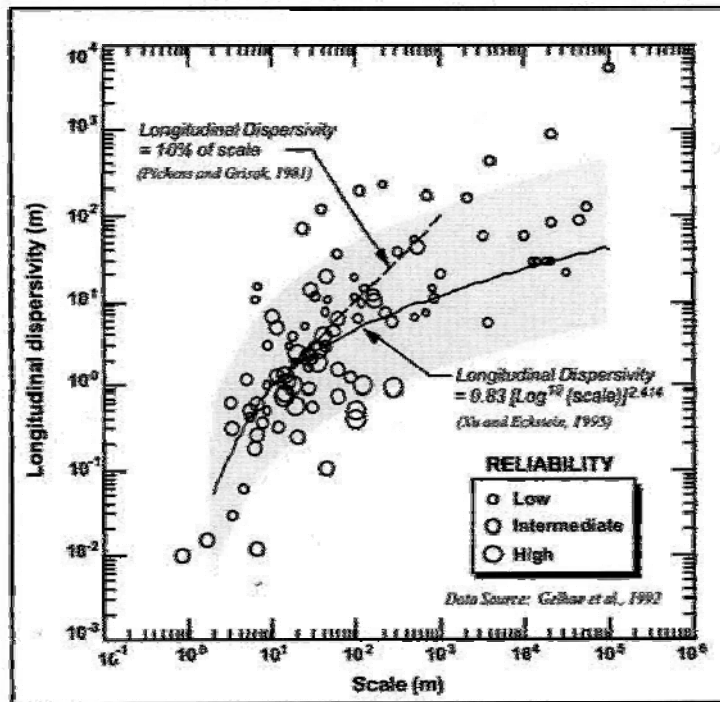
Dispersivitet

Dispersion är den process som sprider en löst förorening longitudinellt (längs med grundvattenflödet), transversellt (vinkelrätt mot flödet) och vertikalt (nedåt samt

uppåt) genom mekanisk omblandning och kemisk diffusion i akvifären. Det är dessa processer som skapar det spridningsmönster som ofta refereras till som ”en plym”. Ekvationen för longitudinell, hydrodynamisk dispersion beskrivs som:

$$D_x = \alpha_x v_x \quad (7.13)$$

där α_x är den longitudinella dispersiviteten och v_x är porvattenhastigheten i x-led. Dispersiviteten kan variera med 2-3 storleksordningar för en given plymlängd (Gelhar et al. 1992). Figur 7.6 visar litteraturdata som sammanställts av Gelhar et al. (1992) och visar hur dispersiviteten beror av avståndet från källan. Figuren kan användas för att uppskatta den longitudinella dispersiviteten både vid användandet av analytiska och numeriska modeller. Ett annat sätt att uppskatta dispersiviteten är att använda empiriska samband, som utgår från den longitudinella dispersiviteten (t.ex. $\alpha_T = 0.1\alpha_x$, $\alpha_Z = 0.05\alpha_x$).



Figur 7.6. Dispersivitetsvärden mot plymlängd (Gelhar et al., 1992).

7.5.2 Simulering av naturlig självrening med hjälp av en Screeningmodell

Det finns ett antal analytiska screeningmodeller som kan hantera omvandling och transport av föroreningar i grundvatten och som kan användas för att ge en överblick över vilka självreningsmekanismer som kan vara av störst betydelse. Dessa modeller diskuteras ingående i avsnitt 5.1.

En screeningmodell kan simulera den kombinerade påverkan från advektion, sorption, dispersion, nedbrytning och andra processer utifrån ett ganska litet dataunderlag. Till exempel kan källområdeskoncentrationen, porvattenhastigheten,

retardationsfaktorn och dispersiviteten anges i modellen. Om modellen sedan kalibreras mot övrig data från platsen kan den användas för att uppskatta storleken på de biologiska nedbrytningskonstanterna. Det innebär att nedbrytningskonstanterna används som kalibreringsparameter gentemot fältdata. Nedbrytningskonstanten kan sedan användas i modellen för att beräkna förväntade koncentrationer vid en given punkt. De resultat som modellen ger måste sedan utvärderas tillsammans med de åtgärdsåtgärder som ställts upp för platsen. En känslighetsanalys kan användas för att snabbt ge en överblick över vilka konsekvenser osäkerheter i modellparametrarna får på resultatet och klargör vilka ytterligare data som krävs för att minska dessa osäkerheter.

7.5.3 Simulering av naturlig självrening med en numerisk modell

Numeriska modeller kräver generellt mer data, och därmed också noggrannare platsundersökningar, än de analytiska men ger samtidigt oftast en bättre bild av förhållandena på platsen. Mer information om enskilda numeriska modeller finns i avsnitt 5.2.

En flödesmodell kalibreras först mot befintlig platsspecifik information om hydraulisk gradient och grundvattennivåer. Därefter uppskattas dispersiviteten utifrån publicerade data enligt de metoder som diskuteras ovan (avsnitt 7.5.1). Den hydrauliska konduktiviteten kan bestämmas experimentellt i fält. Aalternativt kan publicerade data användas.

När flödesmodellen är kalibrerad kan transportmodellen anpassas. Detta görs genom att representativa koncentrationer i källområdet och transportparametrar som fördelningskoefficient, bulkdensitet, porositet osv. anges. Om det är möjligt bör transportmodellen kalibreras mot uppmätta föroreningskoncentrationer för att goda uppskattningar av hastighetskonstanterna ska kunna göras. Om detta visar sig omöjligt på grund av t.ex. bristande dataunderlag kan hastighetskonstanterna uppskattas med hjälp av en analytisk modell (t.ex. Biochlor, Bioscreen eller Buschek och Alcantars metod) eller så kan representativa litteraturdata användas.

När dessa kalibreringar är färdiga kan modellen användas för att ge en bild av hur plymen ökar eller minskar i storlek över tiden i förhållande till de skyddsobjekt som finns på platsen. Dessa simuleringar är helt avgörande för den exponeringsanalys som diskuteras i följande avsnitt.

7.6 Steg 6: Exponeringsanalys

Vid en exponeringsanalys är det först viktigt att identifiera eventuella skyddsobjekt. Dessa kan vara både människor och/eller ekologiska skyddsobjekt och analysen bör omfatta risker för exponering både vid nuvarande och framtida förhållanden. En exponeringsanalys visar hur skyddsobjekt kan komma i kontakt med föroreningen genom att beakta:

- Källan till föroreningen.
- Vilken miljömatris föroreningen transporteras i.

- Möjliga platser där exponering kan ske (där personer eller djur kan komma i kontakt med föroreningen).
- Exponeringsvägar (hur exponering sker, t.ex. genom inandning, förtäring, absorption genom huden etc.).
- Vilken population som exponeras.

Modeller används ofta för att avgöra huruvida föroreningen når en punkt i tillräckligt höga koncentrationer för att utgöra en risk för skyddsobjekten i fråga. I Sverige används förenklade exponeringsekvationer och en rad exponeringsparametrar i den modell som används för att ta fram platsspecifika riktvärden för jord. Indirekt går det också att få fram koncentrationerna för grundvatten som inte bör överstigas för att skydda t.ex. akvatiskt liv i ytvatten eller människor i ett hus som befinner sig ovanför en grundvattenplym. Man bör dock beakta att dessa beräkningar sker baklänges, dvs. de utgår från en koncentration i någon exponeringsmatris (t.ex. damm, inandningsluft eller dricksvatten) som inte ska överstigas, varefter förenklade transportantaganden ger den koncentration i jord (och indirekt i vissa fall grundvatten) som inte får överstigas.

I praktiken bör riktvärden för grundvatten redan vara bestämda i steg 1, fastställande av åtgärds mål. Den exponeringsanalys som åsyftas i detta avsnitt har endast som syfte att fastställa om de naturliga självreningshastigheterna är tillräckliga för att reducera riskerna för människor och miljö till acceptabla nivåer nu och i framtiden. Om så är fallet är platsen en stark kandidat för sanering genom övervakad naturlig självrening. Om så inte är fallet är det troligt att en annan saneringsmetod krävs även om ÖNS fortfarande kan användas för ytterligare föroreningsreduktion när väl andra metoder gett kontroll över eller rening av källföroreningarna..

7.7 Steg 7: Godkännande från lagstiftande myndighet och andra intressenter?

Under förutsättning att den detaljerade ÖNS-undersökningen och exponeringsanalysen visar att ÖNS är en lämplig saneringsmetod är nästa steg att hålla ett möte med tillsynsmyndigheten, problemägarna, och eventuellt andra intressenter. Där presenteras de bevis för naturlig självrening som framkommit genom dels modellering och dels exponeringsanalys. Syftet med ett sådant möte är att nå konsensus om ÖNS är den metod som bör tillämpas eller inte.

7.8 Steg 8: Långsiktig övervakning

Om ÖNS har valts som åtgärds metod bör ett långsiktigt kontrollprogram tas fram för att övervaka och dokumentera att den naturliga självreningen verkligen fortgår med den hastighet som krävs för att uppnå de åtgärds mål som ställts upp. Detta kontrollprogram ska fortgå ända tills åtgärds målen är uppfyllda. Kontrollprogrammet designas så att det:

- Bekräftar de beräknade självrenings- och transporthastigheterna (och förändrar dessa om så behövs);
- Bekräftar att förhållandena på platsen inte förändras över tiden och fastställer att självrening fortgår och att de geokemiska förhållandena inte förändras;
- Varnar om vissa förhållanden förändras enligt i förväg fastställda kriterier (t.ex. förändrade redoxförhållanden) så att alternativa åtgärder kan sättas in.

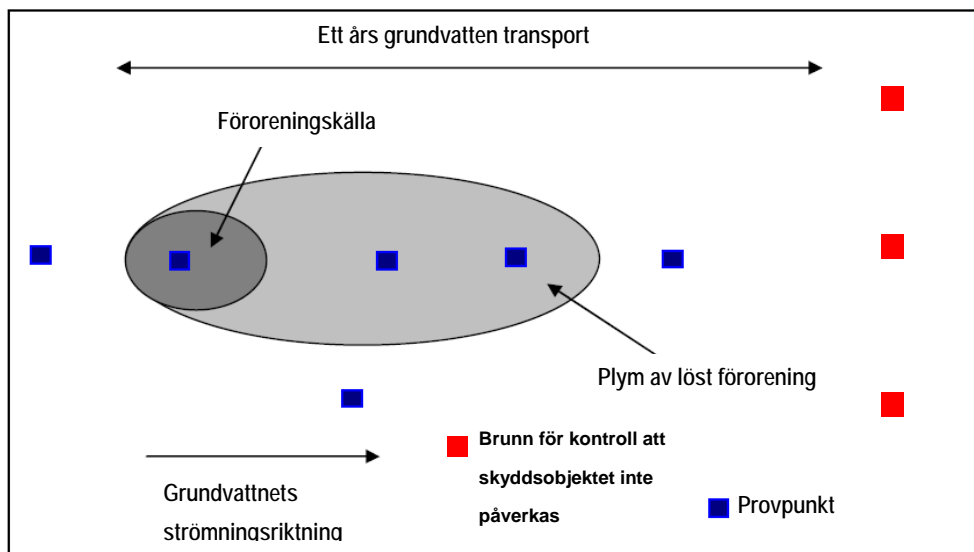
Då ett långsiktigt kontrollprogram tas fram bör storleken på plymen, akvifärens komplexitet och de krav som ställs av intressenterna beaktas. Grundvattenrören bör generellt installeras i fyra typer av områden:

- Källområde och i plymens mitt (där de högsta koncentrationerna i plymen förekommer) så att självreningshastigheterna kan mätas och därigenom bekräfta de modeller som tagits fram.
- Opåverkade områden för information om bakgrundsförhållanden.
- Nedströms det förorenade området där självreningen minskat plymkoncentrationerna så pass att de understiger de riktvärden som ställts upp men där de geokemiska förhållandena fortfarande är påverkade.
- Mellan föroreningen och skyddsobjekten.

Tabell 7.5 sammanfattar vilka typer av grundvattenrör som kan användas i ett långsiktigt kontrollprogram för ÖNS. Figur 7.7 illustrerar konceptuellt hur grundvattenrören bör placeras i ett sådant kontrollprogram.

Tabell 7.5. Komponenter i ett långsiktigt kontrollprogram.

Övervakningsbrunn	Plats	Syfte
Källa	Den brunn som är närmast källområdet	Kvantifiera koncentrationerna i källområdet
Nedströms 1	Ca 1/3 plymlängd nedströms källområdet.	Övervaka grundvattnets och föroreningens rörelser samt självreningshastigheterna nära källområdet.
Nedströms 2	Ca 2/3 plymlängd nedströms källområdet.	Övervaka grundvattnets och föroreningens rörelser samt självreningshastigheterna från brunn 1
Nedström 3	Nedströms källan strax nedanför plymgränsen.	Dokumentera plymgränsen och upptäcka förändringar i plymens storlek eller geokemi.
Bredvid 1	Två brunnar vid mitten av plymens långsidor.	Dokumentera sidledes rörelser eller stabiliteten hos plymen.
Bredvid 2	Två brunnar bortom plymens nedströms avgränsning med ungefär en plymbredds mellanrum. Dessa kan också ses som bekräftelsebrunnar så som visas i Figur 7.7.	Dokumentera sidledes rörelser eller stabiliteten hos plymen.
Uppströms	Uppströms källan längs en flödeslinje.	Mäter och övervakar bakgrundskoncentrationerna.
Bekräftelse	Flera brunnar placerade precis uppströms skyddsobjektet.	Dokumentera så att plymen inte når skyddsobjektet.



Figur 7.7. Placering av brunnar i ett långsiktigt kontrollprogram.

Provtagningsfrekvensen bör fastställas utifrån de förhållanden som råder på den aktuella platsen. Faktorer som bör vägas in är typ av förorening, avstånd till och typ av skyddsobjekt samt typ av plym (stabil, ökande eller minskande).

Generellt gäller att ju högre flödes hastighet och ju kortare avstånd till skyddsobjekten desto högre provtagningsfrekvens. Provtagningen ska utföras så ofta att mobiliteten hos föroreningen och dess nedbrytningsprodukter (både intermediärer och slutprodukter) mellan grundvattenrören kan dokumenteras. Grundvattenrör nära områdesgränser eller skyddsobjekt ska provtas så ofta att åtgärder hinner sättas in innan föroreningen sprider sig över områdesgränsen eller når skyddsobjektet.

Provtagningsfrekvensen kan också förändras över tiden vartefter syftet med övervakningen förändras, från bekräftelse av ÖNS utredningen till kontroll av självsaneringsens fortskridande. Den inledande bekräftelsen görs för att säkerställa att de prognoser som gjorts baserat på platsspecifika data var korrekta. Detta inledande steg kräver relativt frekventa provtagningar.

Ofta görs provtagningarna kvartalsvis de första åren (exempelvis 1 - 5 år). Under den efterföljande kontrollfasen kan provtagningar göras mer sällan och vid färre punkter för att bekräfta att självreningen fortgår, men bara under förutsättning att den inledande provtagningen påvisat en stabil eller minskande plym. Vidare kan antalet analysparametrar minskas för att minska kostnaderna för kontrollprogrammet

Det finns flera användbara referenser som behandlar utformningen av ett långsiktigt kontrollprogram, t.ex. *Road Map to Long-Term Monitoring Optimization* (EPA, 2005) och *Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation* (Wiedemeier et al., 2000). Vidare finns det programvaror som kan vara användbara för att analysera de övervakningsdata som samlas in (se avsnitt 5.5 för en diskussion kring tillgängliga programvaror).

7.9 Referenser

Anderson, M. och W. Woesner, 1992. *Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Advective Transport*, Academic Press, San Diego, CA.

Bekins, B., E. Warren, och E. Godsy. 1998. A Comparison of Zero-Order, First-Order, and Monod Biotransformation Models. *Ground Water* 36(2): 261-268.

Buscheck, T. och C. Alcantar. 1995. Regression Techniques and Analytical Solutions to Demonstrate Intrinsic Bioremediation. *Intrinsic Bioremediation*. R.E. Hinchee, J.T. Wilson, and D.C. Downey (Eds.). Battelle Press, Columbus, OH. 109-116.

Cooper, H.H., Jr., J.D. Bredehoeft, och I.S. Papadopoulos. 1967. Response of a finite-diameter well to an instantaneous charge of water. *Water Resources Res.* 3: 263-269.

- Cooper, H.H., Jr., och C.E. Jacob. 1946. A generalized graphical method for evaluating formation constants and summarizing well field history. *Trans. Amer. Geophys. Union*. 27: 526-534.
- Domenico, P.A., och F.W. Schwartz. 1990. *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley and Sons. New York. 824 p.
- EPA. 1998. *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water*. EPA/600/R-98/128. EPA ORD. Washington, D.C.
- EPA. 1992. *Methods for Evaluating the Attainment of Cleanup Standards, Volume 2: Groundwater*. EPA/230/R-92/014, Office of Policy, Planning, and Evaluation, Washington, D.C
- Freeze, R.A., och J.A. Cherry. *Groundwater*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1979.
- Gelhar, L.W., C. Welty, och K.R. Rehfeldt. 1992. A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers. *Water Resour. Res.* 28(7):1955-1974.
- Hantush, M.S. och C.E. Jacob. 1955. Non-steady radial flow in an infinite leaky aquifer. *Am. Geophys. Union Trans.* 36: 95-100.
- Hvorslov, M.J. 1951. Time lag and soil permeability in groundwater observations. *U.S. Army Corps Engrs. Waterways Exp. Sta. Bull.* 36, Vicksburg, Miss.
- ITRC, 1999. *Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Groundwater: Principles and Practice*. Interstate Technology and Regulatory Cooperative Workgroup, In Situ Bioremediation Team.
- Jacob, C.E. 1947. Drawdown test to determine effective radius of artesian well. *Trans. Amer. Soc. of Civil Engrs.* 112(2321): 1047-1064.
- Theis, C.V. 1935. The relation between the lowering of the piezometric surface and the rate and duration of discharge of a well using groundwater storage. *Am. Geophys. Union Trans.* 16: 519-524.
- U.S. EPA 1998. *Technical protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in ground Water*. Office of Research and Development. Washington DC. EPA/600/R-98/128.
- U.S. EPA. 2005. *Road Map to Long-Term Monitoring Optimization*. EPA 542-R-05-003. May 2005

Weiss, N. 1989. Elementary Statistics. Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA.

Wiedemeier, T.H., M.A. Lucas, och P.E. Haas. 2000. Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation. Prepared for the Air Force Center for Environmental Excellence, San Antonio, Texas. January 2000.

Wiedemeier, T.H., H.S. Rifai, C. J. Newell, och J.T. Wilson. 1999. Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface. John Wiley and Sons, USA.

8 Exempel på ÖNS-utvärdering

I det här kapitlet redovisas hur den metodik som presenteras i kapitel 7 tillämpas i ett faktiskt efterbehandlingsprojekt. Syftet är att tydliggöra för läsaren hur den stegvisa processen går till och visa hur flödesschemat i Figur 7.1 kan användas i praktiken. Efterbehandlingsobjektet är en före detta deponi i USA, där diverse klorerade lösningsmedel deponerats och som gradvis trängt ner i grundvattnet. Valet av exempel baseras på följande kriterier:

- Efterbehandlingsobjektet (en industrideponi) antas vara relativt vanligt förekommande i Sverige
- Platsens geologi och hydrogeologi är relativt väldefinierade.
- Det finns en databas med information om grundvattenkemi för platsen vilket ger möjlighet till en grundlig ÖNS-utvärdering.
- Akuta exponeringsrisker föreligger ej, eftersom platsen inte används för tillfället, vilket gör långsamma saneringsalternativ som ÖNS lämpliga så länge förekomsten av naturliga självreningsmekanismer kan styrkas.

Följande avsnitt innehåller en detaljerad genomgång av platsspecifika förhållanden (avsnitt 8.1) samt tillämpandet av utvärderingsprocessen (som presenteras i kapitel 7) på efterbehandlingsobjektet (avsnitt 8.2).

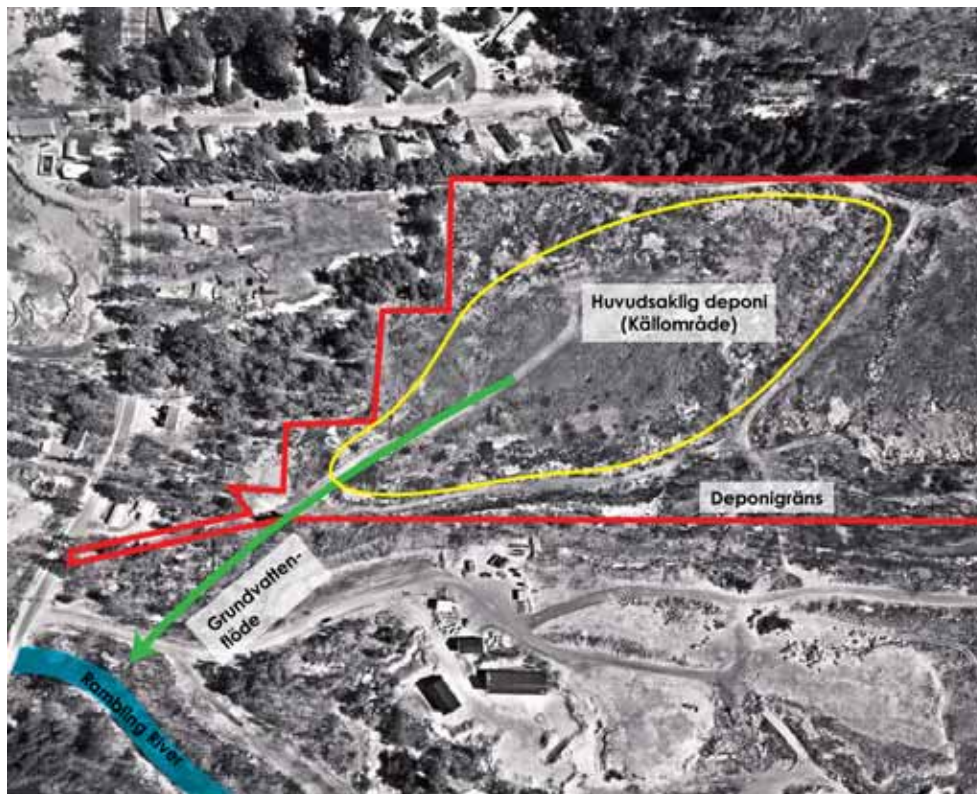
8.1 Platsbeskrivning

8.1.1 Historia och nulägesbeskrivning

Platsen består av en 16 tunnland (ca 6,5 ha) stor (privat) anläggning där industriavfall deponerades mellan 1970 och 1981. Avfallet bestod bland annat av skärningsrester av polyvinylklorid (PVC), polyuretanskum, plastavfall samt olika kemikalier, bl.a. diklormetan (DCM), tetrakloreten (PCE), och trikloreten (TCE). Det kemiska avfallet placerades vanligen i containrar som begravdes på olika platser på deponin. Undersökningar av grundvattnet i början av 1980-talet visade på förekomst av både klorerade och ickeklorerade kemikalier grundvattnet. Undersökningarna visade bl.a. att tyngre föroreningar, bl.a. MC, PCE och TCE, förekom i fri fas (DNAPL), i grundvattnet under deponin.

För närvarande är hela deponin stängd, medan den huvudsakliga deponidelen är övertäckt för att både undvika humanexponering och för att hindra infiltration och därigenom ökad spridning. Deponin är också instängslad för att förhindra att människor eller djur kommer i kontakt med förorenade jordmassor eller grundvatten. Varken yt- eller grundvatten i närheten av platsen används för uttag av dricksvatten.

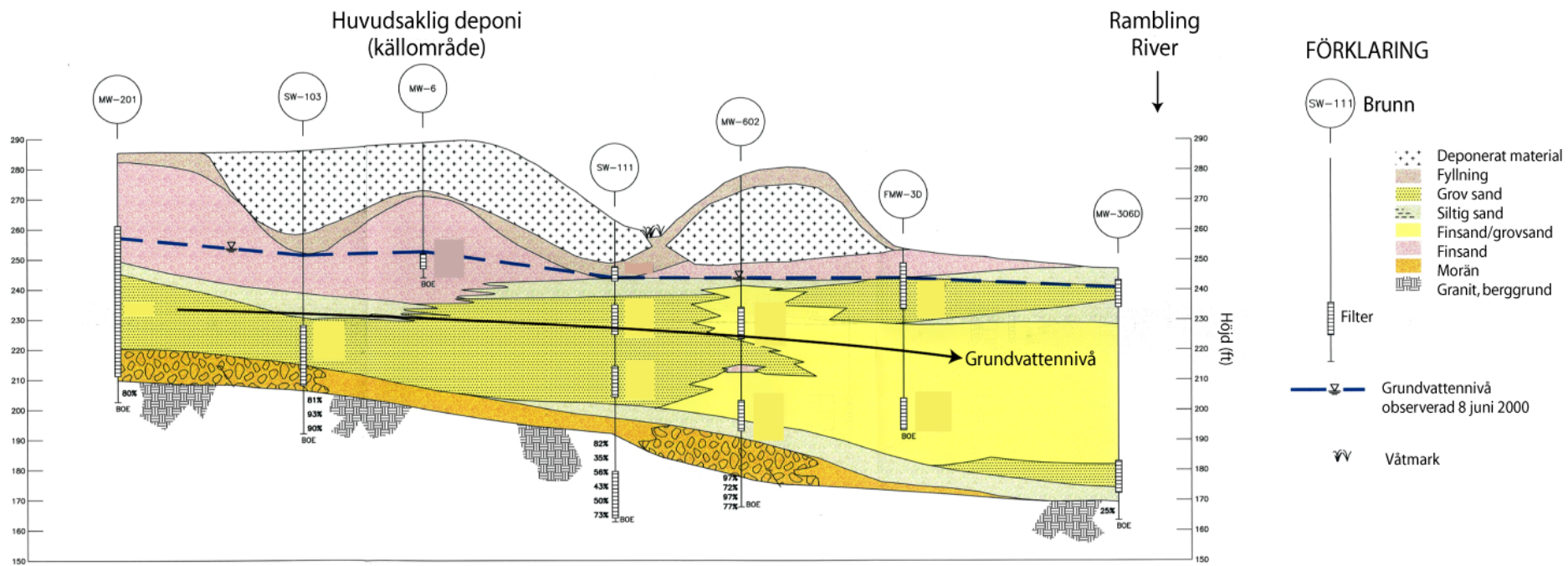
I Figur 8.1 redovisas en karta över området, i med fastighetsgränserna, grundvattenflödets riktning, recipienten Rambling River samt en ungefärlig avgränsning av källområdet.



Figur 8.1. Karta över den aktuella deponin med recipient, grundvattenflöde och fastighetsgräns markerad.

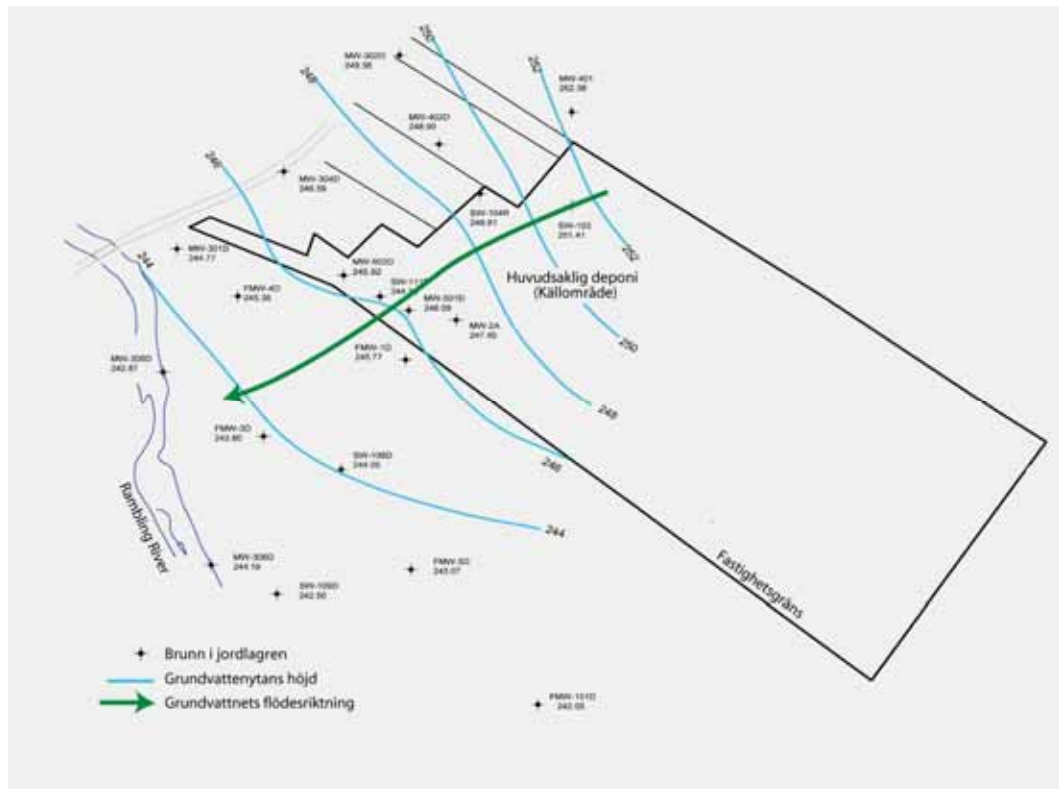
8.1.2 Geologi, hydrologi och hydrogeologi

Deponin ligger i en floddalsakvifär. Geologin består av okonsoliderade sediment främst bestående av silt, sand och grus överlagrat på något folierad, delvis sprickig berggrund bestående av granit och gnejs. Jordlagrens mäktighet varierar från 2 m uppströms platsen till ca 100 m nedströms densamma. Generellt ökar mäktigheten mot floden. De okonsoliderade jordarterna verkar fungera som en vattenförande enhet med inneboende heterogeniteter p.g.a. linser med finare eller grövre material. I Figur 8.2 redovisas ett konceptuell hydrogeologiskt tvärsnitt genom lokalen och området nedströms längs en strömningslinje.



Figur 8.2. Konceptuellt hydrogeologiskt tvärsnitt med brunnar markerade.

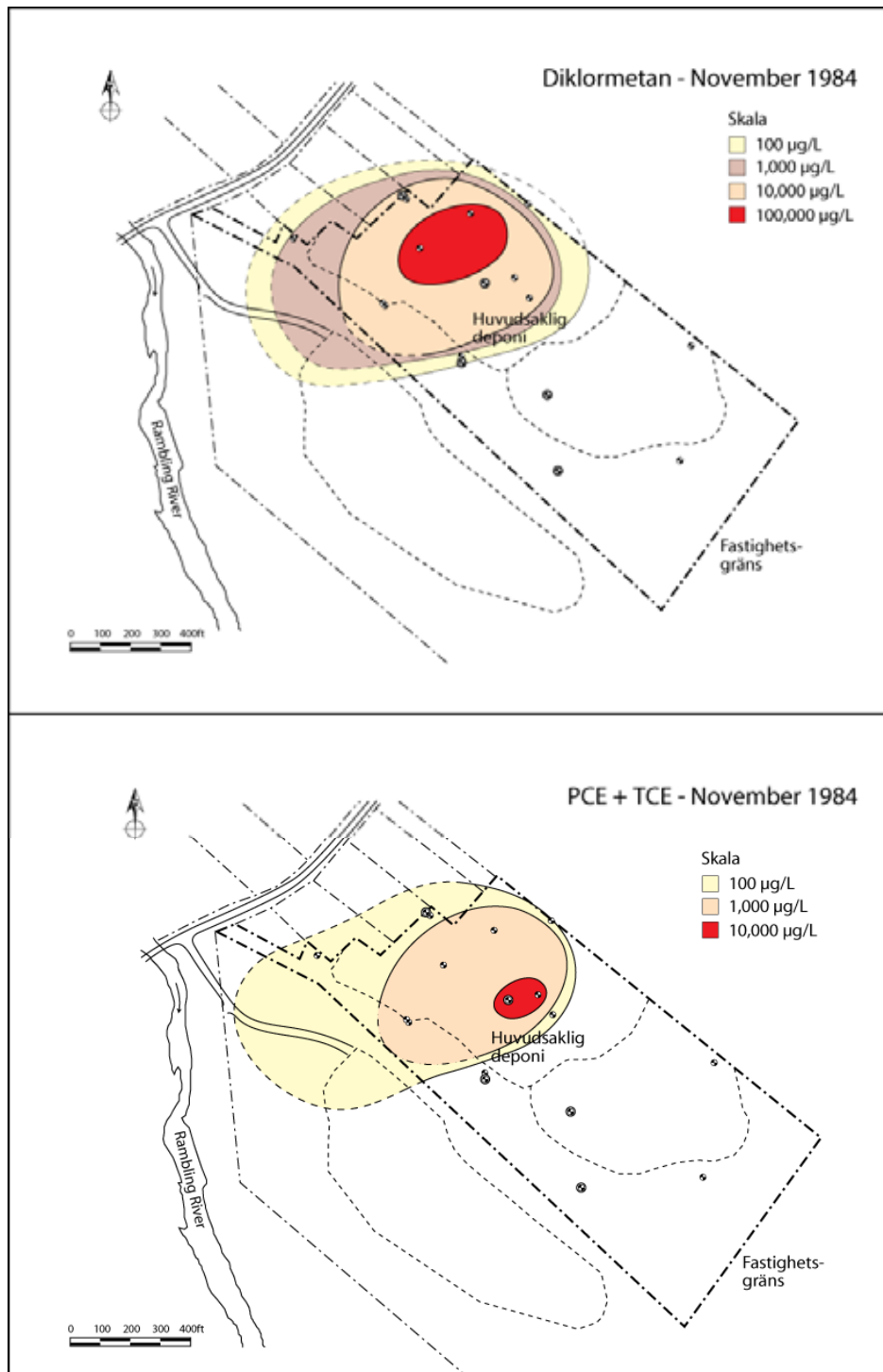
Grundvattenflödet i jordlagren har en ungefärlig riktning från öster mot väster över deponin mot floden Rambling River. Floden, som rinner mot söder med ett ungefärligt flöde av ca 0,25 kubikmeter per sekund, är den naturliga recipienten för grundvattnet som flödar genom området. Den vertikala hydrauliska gradienten är riktad nedåt på själva lokalen och uppåt nära floden. Grundvattnets genomsnittliga flödeshastighet i jordlagren varierar men kan vara så hög som 0,6 m per dygn på vissa platser. I berggrunden antas det huvudsakliga grundvattenflödet ske i den översta, vittrade delen i gränsskiktet mellan berggrund och jord. Det förväntas även förekomma mindre flödessprickor i berget. I Figur 8.3 finns grundvattenytan illustrerad med ekvipotentiallinjer samt den huvudsakliga strömningsriktningen markerad.



Figur 8.3. Den hydrauliska gradienten samt grundvattnets flödesriktning på lokalen.

8.1.3 Föroreningsituation

De miljötekniska undersökningar som inleddes omkring 1984 visade att källområdet avgränsas till jordlagren under den huvudsakliga deponin. I detta område har förhöjda halter av MC, PCE och TCE uppmätts i så höga koncentrationer det finns skäl att misstänka att föroreningar förekommer i fri fas. Figur 8.4 visar den huvudsakliga föroreningsutbredningen i det övre grundvattnet av MC, PCE och TCE 1984. I Tabell 8.1 redovisas mätningar av volatila organiska ämnen (VOC) från utvalda brunnar utförda 1996, precis innan ÖNS-utvärderingen inleddes.



Figur 8.4. Diklormetan- samt PCE+TCE-ptymens utbredning i November 1984.

Tabell 8.1. Sammanfattning av halterna flyktiga organiska kolväten 1996.

Provpunkt	Gränsvärde	Bakgrund	Källområde				Nedströms - plymens mitt				Nedströms - plymgräns			
	grundvatten	SW106A	MW6	OW101	SW103	SW104S	MW2A	MW 5	MW303D	MW301D	MW304D	MW305D	MW306D	SW109D
Diklormetan (MC)	5	<5	7 600	1 300	<1000	75	<25	<25	<42	<5	<5	<5	<5	<5
Tetrakloreten (PCE)	5	<5	34	<25	<1000	1 800	<25	<25	<42	<5	<5	<5	<5	<5
Triklloreten (TCE)	5	<5	450	170	<1000	<25	<25	<25	<42	8	<5	<5	<5	<5
1,2-Dikloreten (1,2-DCE)	70	<5	4 300	35 000	16 000	12 000	2 100	63	13	36	<5	<5	2,2	5
Vinylklorid (VC)	2	<10	<50	1300	<200	480	420	43	63	<2	<2	3	5,9	<2

8.2 Utvärderingsprocessen

I detta avsnitt utvärderas möjligheten att använda ÖNS med hjälp av den metodik som presenteras i avsnitt 7 och Figur 7.1.

8.2.1 Steg 1 - Fastställande av åtgärds mål

Först identifieras de åtgärds mål som krävs för att skydda både människors hälsa och den omkringliggande miljön samtidigt som övriga platsspecifika mål uppfylls, t.ex. att höja fastighetsvärdet. På den aktuella platsen har de föroreningar som släppts ut spridit sig till jord, porgas och grundvatten. Föroreningarna kan därmed utgöra en risk både för människors hälsa och för miljön genom ett flertal exponeringsvägar som t.ex. hudkontakt med förorenad jord eller förorenat grundvatten, förtäring av förorenad jord, grundvatten eller ytvatten, gasinträning i byggnader med påföljande inandning och/eller påverkan på människor eller miljö från utläckage av förorenat grundvatten till Rambling River.

Utifrån detta ställs ett flertal åtgärds mål upp; Åtgärdena skall leda till att:

- Kontakt eller förtäring av förorenad jord, grundvatten och/eller ytvatten förhindras.
- Gasinträning i närliggande bostäder förhindras.
- Ekologiska effekter relaterade till utläckage av föroreningar till Rambling River förhindras.
- Källföroreningar reduceras inom en överskådlig framtid.

8.2.2 Steg 2 – Utvärdera tillgängliga data och utför en inledande utvärdering.

I det här steget analyseras befintliga data (se Figur 8.1 till Figur 8.4) med avseende på fyra frågor. Dessa är relaterade till den inledande utvärderingen, vars syfte är att avgöra om ÖNS direkt kan uteslutas som saneringsalternativ.

Fråga 1: Sker det en oacceptabel påverkan på skyddsobjekten (t.ex. dricksvattenbrunnar, ytvatten) eller kan en sådan påverkan förväntas i framtiden?

Som tidigare nämnts är de boende i området anslutna till det kommunala dricksvattennätet och tillgängligheten till området är kontrollerad. Alltså finns det ingen direkt risk för att människor exponeras genom direkt kontakt med föroreningen eller förtäring av förorenad jord eller grundvatten. Därför blir svaret på den första frågan ”Nej”, vilket leder till att ÖNS-utvärderingen kan drivas vidare.

När ÖNS-utvärderingen inleddes fanns inga data tillgängliga som kunde användas för att bedöma huruvida ytvatten i området påverkades av föroreningen eller om de ångor som avgick från deponin påverkade inomhusluften i närheten av deponin. Svaret på den här frågan blir därför ”Okänt”, vilket tillåter ÖNS-utvärderingen att fortsätta, åtminstone tills eventuell påverkan från dessa exponeringsvägar är utredd.

Fråga 2: Kan ÖNS accepteras av ansvariga myndigheter och andra intressenter?

Då ÖNS-utvärderingen inleddes på platsen var både ansvariga myndigheter och andra intressenter positiva till naturlig självrening som saneringsalternativ för grundvattnet. Dock endast under förutsättning att åtgärds målen kunde uppfyllas samtidigt som både människors hälsa och miljön skyddades. Svaret på den här frågan blir således ”Ja” vilket möjliggör en fortsatt ÖNS-utvärdering.

Fråga 3: Är föroreningen lämplig för naturlig självrening?

Alla de huvudsakliga föroreningarna på platsen (MC, PCE och TCE) kan brytas ner i naturen via kända nedbrytningsvägar (se avsnitt 3). Speciellt PCE och TCE genomgår reaktiv deklorinering via cis-1,2-DCE och VC till eten, vilket är en miljömässigt ofarlig slutprodukt. Det är också känt att både cis-1,2-DCE och VC kan genomgå ett antal olika aeroba och anaeroba oxidationsreaktioner, som kan påskynda självreningen av dessa mellanprodukter i den reaktiva deklorineringen. Även MC kan brytas ner via både aerob och anaerob nedbrytning. Svaret på den här frågan blir således ”Ja”, vilket möjliggör en fortsatt ÖNS-utvärdering.

För det flesta kända föroreningar finns det dokumenterat både biologiska och kemiska nedbrytningsmönster i grundvatten. Dock kan en ny okänd förorening leda till svaret ”Okänt” på den här frågan. Om så sker kan det vara lämpligt att fortsätta ÖNS-utvärderingen med någon form av nedbrytningsstudie för klargöra om föroreningen bryts ner naturligt och i så fall genom vilka processer det sker. Det finns också föroreningar som är kända för sin persistenta natur i grundvatten (t.ex. PCB, dioxiner, furaner, 1,4-dioxan). Trots att dessa föroreningar påverkas av fysikaliska självreningsmekanismer (t.ex. sorption, utspädning och dispersion) betyder förekomst av dessa ämnen att den här frågan besvaras med ”Nej” eftersom nedbrytningen är så begränsad.

Fråga 4: Är de hydrogeologiska och geokemiska förhållandena lämpliga för naturlig självrening?

Utifrån tillgängliga data verkar förhållandena på platsen lämpliga för naturlig självrening vilket leder till svaret ”Ja” på den här frågan. Både grundvattenflödet och den kemiska sammansättningen hos grundvattnet är väl karakteriserat och i det här tidiga skedet av utvärderingen finns inga data som visar på att naturlig självrening inte skulle kunna fortgå. Tvärtom visar de mätningar som gjorts på förekomst av cis-1,2-DCE och VC vilka är mellansteg i den reaktiva deklorineringen vilket visar att naturliga självreningsprocesser pågår. Detta betyder att förhållanden, åtminstone till viss del, måste vara gynnsamma för naturlig självrening.

Om det inte finns tillräckliga data för att säkert besvara frågan blir svaret ”Okänt” och vidare undersökningar bör genomföras. Vissa platser som t.ex. sprickakvifärer i berggrund kan vara mycket svårdefinierade hydrogeologiskt sett och därför svåra att utvärdera. Även om biologisk nedbrytning sker i sprickakvifärer är nedbrytningshastigheterna ofta låga och därför bör den här frågan besvaras med ett ”Nej” vilket utesluter ÖNS som åtgärdsalternativ.

8.2.3 Steg 3 – Detaljerad utvärdering

Om den inledande utvärderingen visar att platsen är lämplig för naturlig självrening kan en detaljerad utvärdering genomföras för att säkerställa att självreningshastigheterna är tillräckliga.

Ett första steg är att bedöma om det tillgängliga datamaterialet är tillräckligt för att en konceptuell modell ska kunna formuleras. För den aktuella platsen fanns tillräckligt med data från ett flertal provtagningstillfällen mellan 1984 och 1996 med vars hjälp den preliminära konceptuella modellen formulerades. De huvudsakliga utsläppen av MC, PCE och TCE pågick i själva deponin och dessa ämnen har upptäckts i grundvattnet, både under och nedströms deponin (se avsnitt 8.1). Grundvattenplymen har avgränsats och grundvattnets flödesmönster är relativt väl definierat.

Alltså fanns det tillräckligt med data för att ta fram en preliminär konceptuell modell. De geokemiska förhållandena var däremot inte tillräckligt väl karakteriserade för att genomföra en detaljerad/fördjupad utvärdering av den naturliga självreningen.

Enligt vad som diskuteras i avsnitt 7 krävs att ett antal geokemiska parametrar är kända för att omfattningen av den pågående bionedbrytningen ska kunna bedömas (första bevisvägen) samt huruvida de rådande redoxförhållandena och övriga geokemiska förhållanden gynnar bionedbrytningen (andra bevisvägen). Eftersom dessa data inte fanns tillgängliga, då den detaljerade utvärderingen inleddes, blev svaret på den första frågan ”Inhämta ytterligare data”. Framst behövdes redoxparametrar (löst syre och redoxpotential), mätningar av eten och etanhalter, som är slutprodukter vid reduktiv deklorinering, anjoner och lösta metalljoner för att bedöma vilka elektronaccepterande processer som pågick (nitratreduktion, sulfatreduktion, järn- och manganreduktion) samt metanhalter, eftersom metanbildande processer ofta sker tillsammans med reduktiv deklorinering. Vidare rekommenderades också mätningar av acetathalter för att eventuell acetogenes av MC skulle kunna bedömas.

I Tabell 8.2 redovisas de geokemiska data som inhämtades 1996 med syfte att stödja den detaljerade ÖNS-utvärderingen. Dessa data förbättrade den konceptuella modellen (se avsnitt 8.2.4) och bidrog till att båda de frågor som ställts då den detaljerade utvärderingen inleddes, kunde besvaras med ett ”Ja”. Därmed kunde den detaljerade utvärderingen fortgå.

Tabell 8.2. Sammanfattning av geokemiska data för som används för att utvärdera den andra bevisvägen (fortsätter på nästa sida).

Provpunkt	Bakgrund		Källområde			Nedströms - plymens mitt				Nedströms - plymgräns			
	SW106A	MW6	OW101	SW103	SW104S	MW2A	MW5	MW303D	MW301D	MW304D	MW305D	MW306D	SW109D
Fältparametrar													
Löst syre (mg/L)	8,8	0,5	0,7	0,7	0,1	0,1	0,2	0,0	6,6	4,6	0,3	0,2	0,41
Oxidations-Reduktionspotential (mV)	282	-43	1,0	-73	-110	-140	-145	-108	264	172	-118	-144	-141
pH	6,9	6,1	6,0	6,4	6,0	6,6	6,5	6,3	7,6	6,3	6,9	6,9	6,63
Temperatur (°C)	8,0	12	10,4	10,4	10	14,2	10,4	8,8	8,3	8,4	8,9	9,7	9,4
Lösta organiska gaser (µg/L)													
Metan	<0,1	7 323	1 452	EA	757	8 269	662	1 265	0,4	<0,1	2 100	4 000	32 000
Eten	<0,1	43	140	15	38	760	710	5 500	42	9	3 500	19 000	16 000
Etan	<0,1	<0,1	<0,1	EA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	<0,02	11
Flyktiga fettsyror (mg/L)													
Ättiksyra	18	280	210	82	160	150	33	29	<1	7	83	250	120
Propansyra	ED	30	28	8,9	14	ED	ED	<3	<1	<3	<3	<3	<3
Kolinnehåll (mg/L)													
Total Organic Carbon (TOC)	0,5	300	70	176	178	133	29	EA	1,2	EA	EA	EA	EA
Dissolved Organic Carbon (DOC)	0,7	284	639	167	183	120	33	EA	1,6	EA	EA	EA	EA
Biological Oxygen Demand (BOD)	ED	520	460	170	270	140	46	38	<2,0	<5	81	270	>110

Provpunkt	Bakgrund		Källområde		Prov- punkt	Nedströms - plymens mitt				Nedströms - plymgräns			
	SW106A	MW6	OW101	SW103		SW106A	MW6	OW10 1	SW103	Provpunkt	SW106A	MW6	OW1 01
Chemical Oxygen Demand (COD)	ED	1 150	1 180	504	483	361	102	114	5	5	120	420	250
<u>Oorganiska parametrar (mg/L)</u>													
Alkalinitet, total	24	424	355	288	284	249	124	39	42	46	71	86	140
Klorid	1,7	78	157	150	82	73	27	23	18	17	33	220	310
Nitrat	0,16	<0,01	0,04	0,05	ED	ED	ED	0,33	4,2	3,6	0,07	0,3	0,7
Nitrit	ED	<0,005	ED	ED	ED	ED	ED	<0,05	<0,005	<0,05	<0,05	<0,3	0,8
Löst mangan	<0,009	5,7	3,7	2,5	4,7	6,6	2,6	1,9	0,022	<0,005	4,7	8,5	7
Löst järn	0,02	310	248	210	168	203	74	44	<0,1	<0,05	160	220	110
Sulfat	5,0	5,0	ND	7	8	6	ED	<1	10	3	17	<5	<10
Sulfid	0,04	<0,02	0,19	0,04	0,02	ED	0,04	<0,5	<0,02	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

Anmärkningar:

EA - Ej Analyserad

ED - Ej Detekterad

< - Ej detekterad över detektions-
gränsen

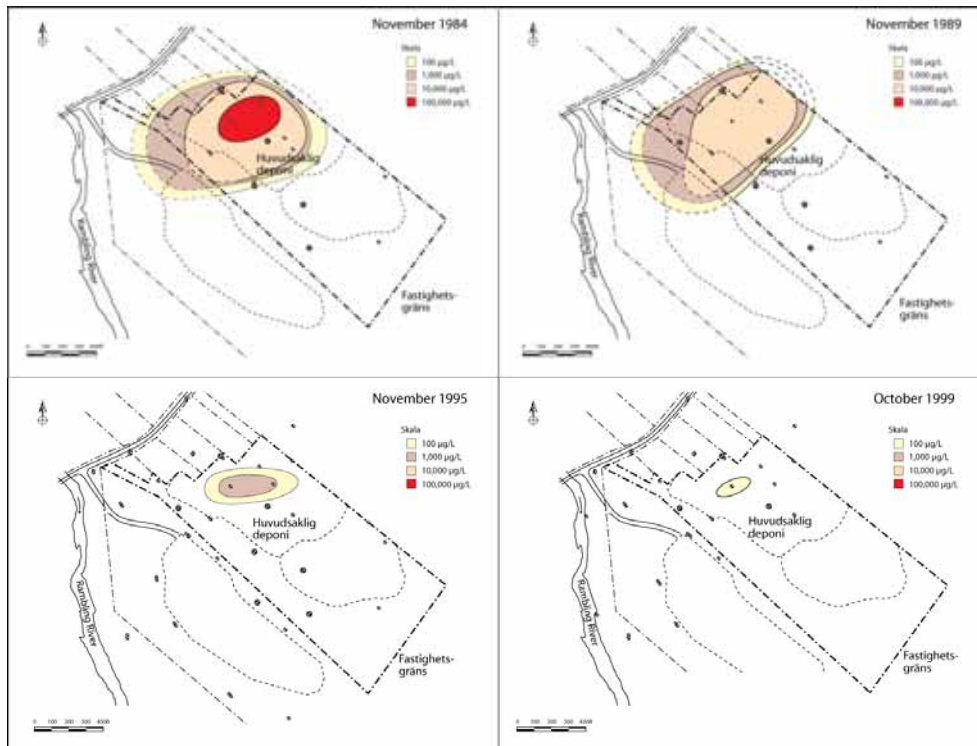
8.2.4 Steg 4 – Detaljerad ÖNS-utvärdering

Den detaljerade ÖNS-utvärderingen innehåller vanligen två kompletterande delar: i) utvärdering av de tre bevisvägarna och ii) mönsteranalys. Dessa båda delar beskrivs i detalj i kapitel 7 och 4 i den här rapporten.

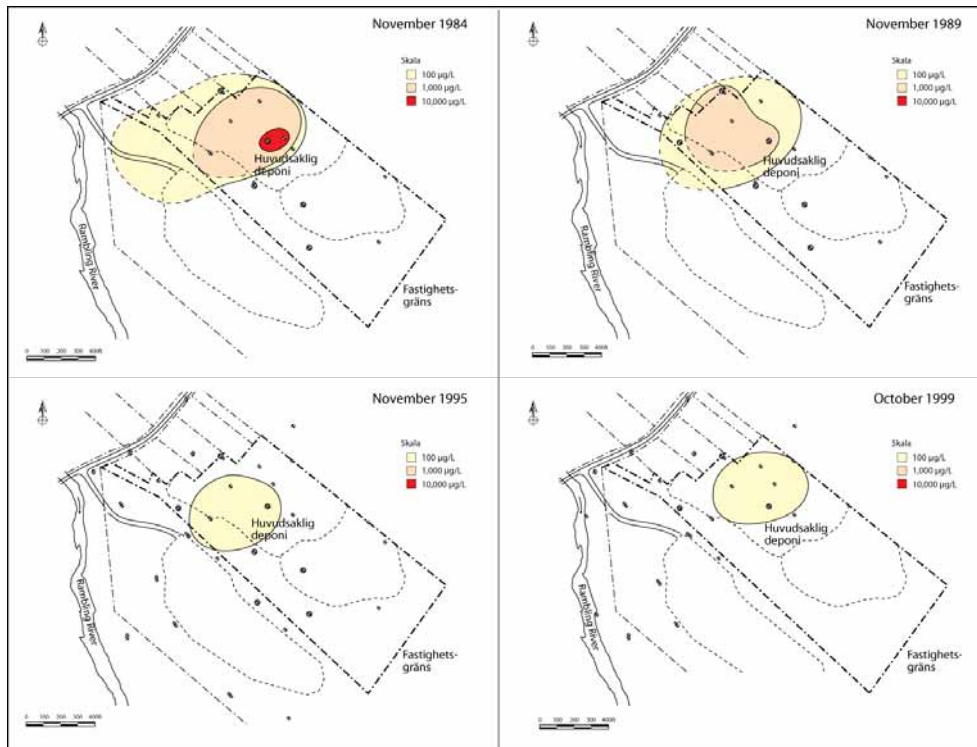
Med de data som presenterats så här långt finns tillräcklig information för att utvärdera den första och andra bevisvägen. Den första bevisvägen innebär vanligen en bedömning av massreduktionen av de aktuella föroreningarna. Massreduktionen kan antingen dokumenteras över tiden i en given punkt (grundvattenrör/brunn) eller över en sträcka längs en flödeslinje. Den andra bevisvägen innebär att geokemiska data från platsen sammanställs och analyseras för att säkerställa att förhållandena på platsen överensstämmer med de nedbrytningsmönster som förekommer. Den andra bevisvägen omfattar många gånger också uppskattningar av nedbrytningshastigheter och förhållanden mellan modersubstans och nedbrytningsprodukter. I det aktuella fallet gjordes också mikrokosmstudier, med jord och vatten från platsen, för att generera data för den tredje bevisvägen (direkta bevis på nedbrytning). Följande avsnitt beskriver utvärderingen av de tre bevisvägarna för den aktuella platsen.

Första bevisvägen

Då ÖNS-utvärderingen inleddes fanns ett rikt datamaterial, som möjliggjorde användandet av ett antal olika metoder för att styrka massreduktionen. Detta innefattade kartor med koncentrationsprofiler vilka visar minskande koncentrationer och krympande plymer över tiden, och/eller grafer med avtagande koncentrationer i en given punkt över tiden (ibland utvärderade med regressionsanalys). Observera att minskande koncentrationer i sig inte är ett entydigt bevis för massreduktion. Orsaken kan också vara ickeförstörande självreningsprocesser såsom spädning och fastläggning.



Figur 8.5. Diklormetanplymens utbredning vid olika tidpunkter.

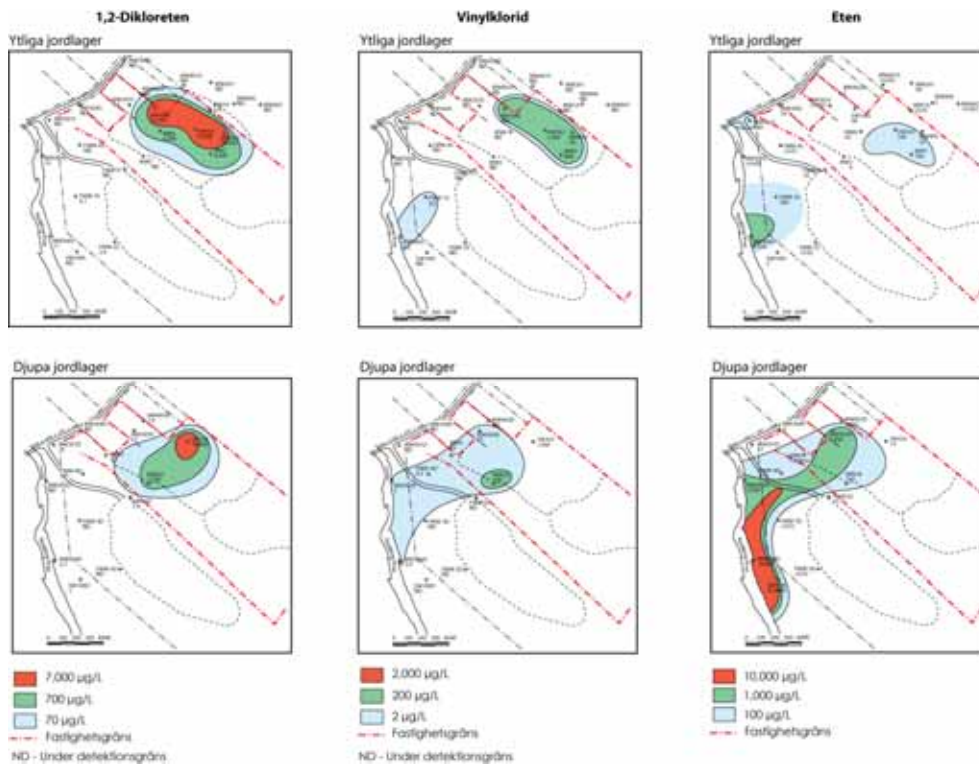


Figur 8.6. Utbredning av PCE+TCE-plymen vid olika tidpunkter.

Figur 8.5 och Figur 8.6 visar kartor över hur de olika plymerna av respektive förorening förändrats mellan 1984 och 1999. Baserat på dessa kan massreduktionen av föroreningarna sammanfattas på följande sätt:

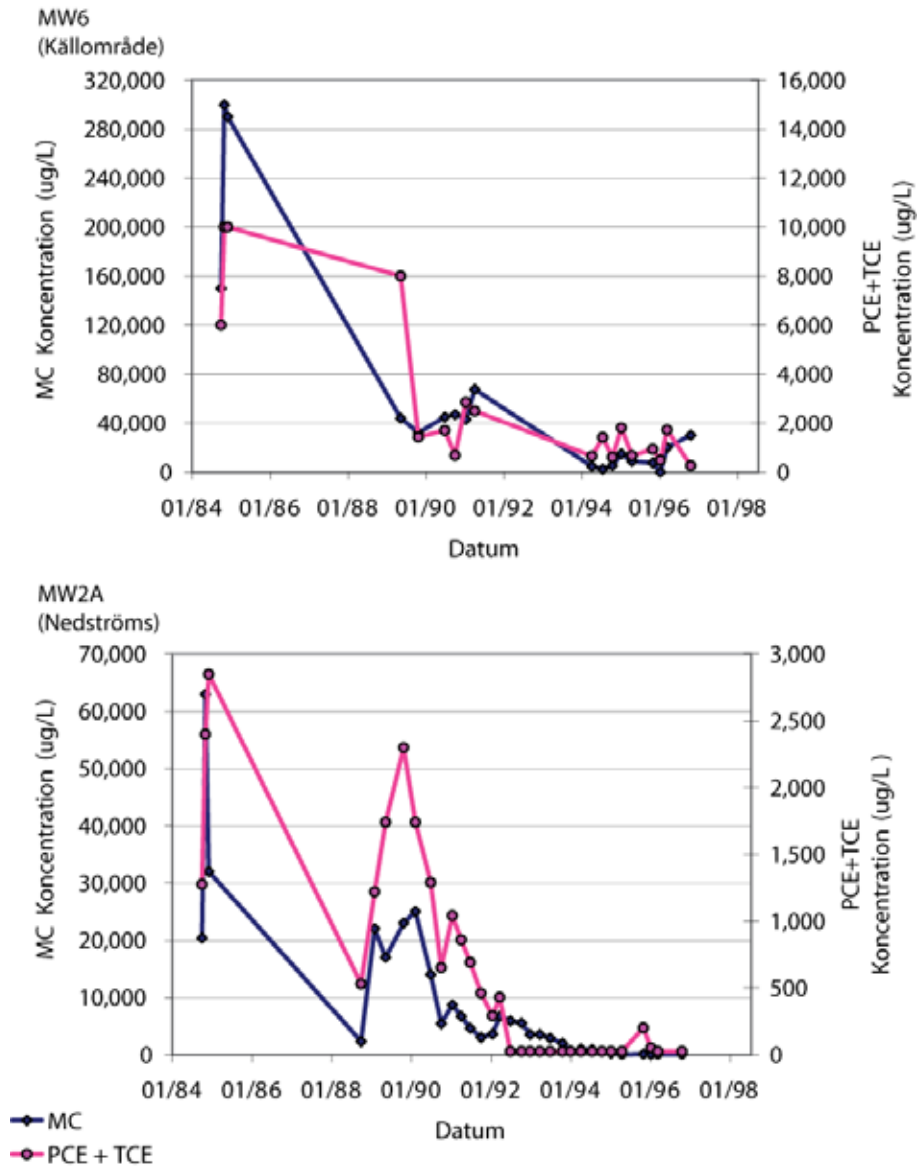
- Diklormetan: Koncentrationen minskar drastiskt från över 600 000 µg/L 1989 till mindre än 350 µg/L 1999. Den huvudsakliga massreduktionen verkar bero på omfattande anaerob oxidation av MC till acetat och CO₂ vilket påvisats i andra studier (Freedman och Gossett, 1991; Braus-Stromeyer et al. 1993; Lehmicke et al., 1996). Resultaten visar tydligt att diklormetankoncentrationen minskar både i källområdet och i resten av plymen. 1999 kunde MC bara hittas i halter över detektionsgränsen i en brunn och plymen hade minskat till att bara omfatta den ursprungliga deponin vilket visar att naturlig självrening är en effektiv saneringsmetod för den här föroreningen.
- Klorerade etener: Koncentrationerna av PCE och TCE minskade från 40 000 µg/L (sammantaget) 1984 till mindre än 350 µg/L 1999. Massreduktionen beror huvudsakligen på den omfattande reductiva dekloreringen till cis-1,2-DCE. VC verkar vara en tillfällig nedbrytningsprodukt och ackumuleras inte i grundvattnet utan dekloreras direkt vidare till eten. När det gäller etenkoncentrationerna överskrider dessa VC-koncentrationer vilket tyder på att det sista reaktionssteget (från VC till eten) är effektivt och således inte begränsande. Detta är mycket viktigt eftersom VC är det hälsofarligaste ämnet i nedbrytningskedjan från PCE/TCE till eten. Ibland slutar nedbrytningen vid VC som då ackumuleras i akvifären vilket gör att ÖNS inte blir tillämpligt som ensam åtgärd.

I Figur 8.7 redovisas den rumsliga utbredningen och koncentration av cis-1,2-DCE, VC och eten 1999 vid slutet av ÖNS utvärderingsperioden.



Figur 8.7. Jämförelse av rumslig utbredning av 1,2-DC, VC och Eten.

Figur 8.8 redovisar koncentrationsminskningen av MC över tiden för utvalda brunnar både i källområdet och nedströms detta.



Figur 8.8. Massreduktionen MC, PCE och TCE i två brunnar över tiden.

Andra bevisvägen

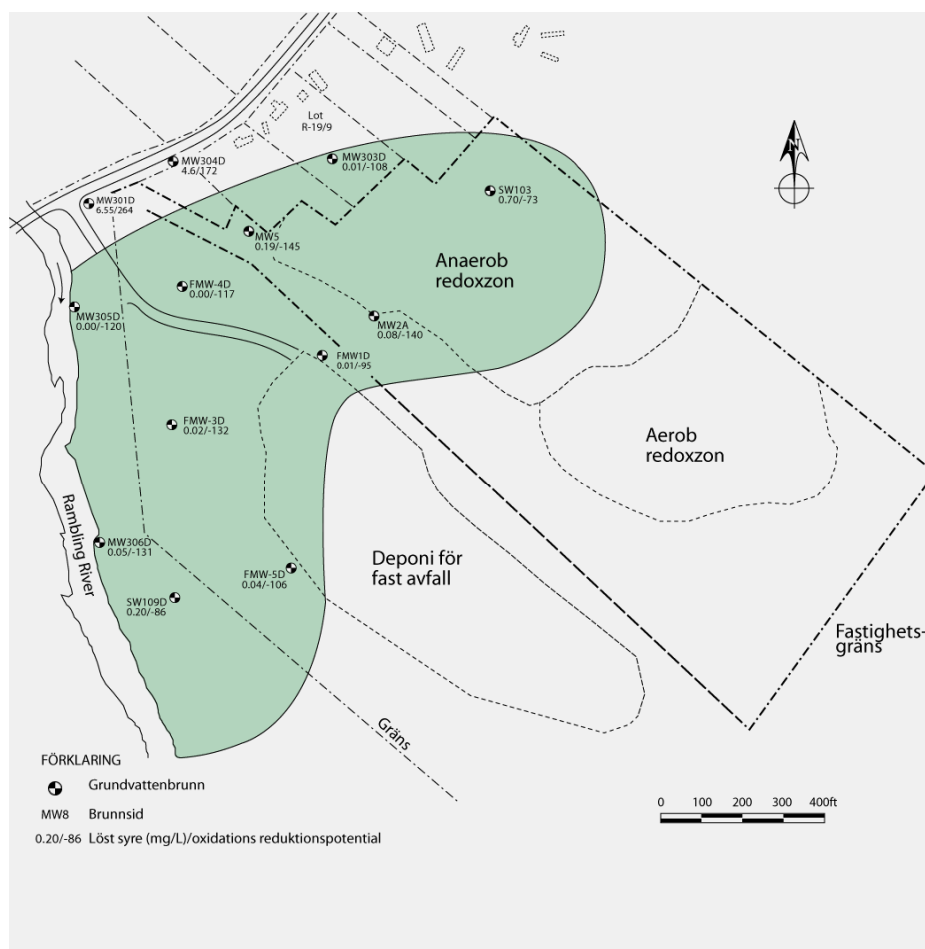
För bekräfta (och eventuellt kvantifiera) de inblandade nedbrytningsmekanismerna är det viktigt att utvärdera den underliggande geokemin. De data som presenteras i Tabell 8.2 utgör ett underlag för att utvärdera sambandet mellan geokemi och självrening:

Redoxförhållanden: De naturliga redoxförhållandena uppströms föroreningsplymen är aeroba och oxiderande med en koncentration av löst syre på 8,8 mg/L och redoxpotential på 282 mV. I källområdet blir redoxförhållandena anaeroba och reducerande med en koncentration av löst syre vanligen under 1 mg/L och en redoxpotential på ner till -110mV. De reducerande förhållandena kvarstår nedströms källan vilket, bl.a. visas genom låga halter löst syre och reducerande förhållanden i brunnarna MW2A, MW5 och MW303D (se Figur 8.9). De anaeroba redoxförhållandena gynnar anaeroba reduktionsreaktioner av PCE och TCE samt anaerob oxidation av MC. De mönster som dominerar är de som beskrivs i avsnitt 4.1.2 och 4.1.3. I de grundare delarna av akvifären där syrerikt vatten infiltrerar till grundvattnet samt nedströms, där syrehaltigt grundvatten som inte påverkats av källområdet, blandas in i plymen är det möjligt att en del aeroba oxidationsreaktioner förekommer för MC och VC och möjligen för cis-1,2-DCE. Redoxförhållandena på platsen presenteras grafiskt i Figur 8.9

Tillräcklig förekomst av elektrongivare för att underhålla nedbrytningen: Det finns ett antal olika organiska ämnen som kan fungera som elektrongivare vid reduktiv deklorinering av klorerade etener till eten. Dessa inkluderar bl.a. acetat som bildas vid anaerob oxidation av MC, och andra energirika kolkällor (t.ex. löst organiskt humöst material). Mätningarna visar på förhöjda halter av lätta fettsyror, TOC, DOC, BOD och COD i brunnarna i källområdet (Tabell 8.2) vilket indikerar en på god tillgång på elektrondonatorer för de reduktiva deklorineringsreaktionerna. Vid anaerob oxidation av MC fungerar MC självt som elektrongivare och därför krävs det ingen ytterligare sådan för att reaktionen ska fungera. Koncentrationen av dessa organiska ämnen minskar relativt fort nedströms källområdet vilket bekräftar konsumtionen av dem.

Tillräcklig förekomst av elektronacceptorer för att underhålla nedbrytning: Nitrat, sulfat, järn (Fe^{3+}) och mangan (Mn^{4+}) är vanliga elektronacceptorer vid anaeroba oxidationsreaktioner. På den aktuella platsen var koncentrationerna av både nitrat och sulfat (även nitrit och sulfid) låga, vilket gör det svårt att avgöra vilken roll dessa spelar vid den anaeroba oxidationen av MC. Koncentrationerna av löst järn å andra sidan är höga, vilket tyder på att järnreduktion är den huvudsakliga elektronaccepterande reaktionen i grundvattnet. På samma sätt som för organiska elektrongivare minskar järnkoncentrationen med ökande avstånd från källområdet. Metanhalterna är förhöjda inom källområdet och omedelbart nedströms vilket tyder på en aktiv metanproduktion. Det är vanligt att metanproduktion sker samtidigt som reduktiv deklorinering. Sammantaget tyder dessa indikatorer på att de föreslagna nedbrytningsmekanismerna pågår.

Andra indikatorer: Både alkaliniteten och kloridkoncentrationen är förhöjda i källområdet och omedelbart nedströms detta. Detta tyder på CO₂ produktion i samband med nedbrytning av organiska substrat samt frigörelse av kloridjoner i samband med deklorinering av klorerade lösningsmedel.



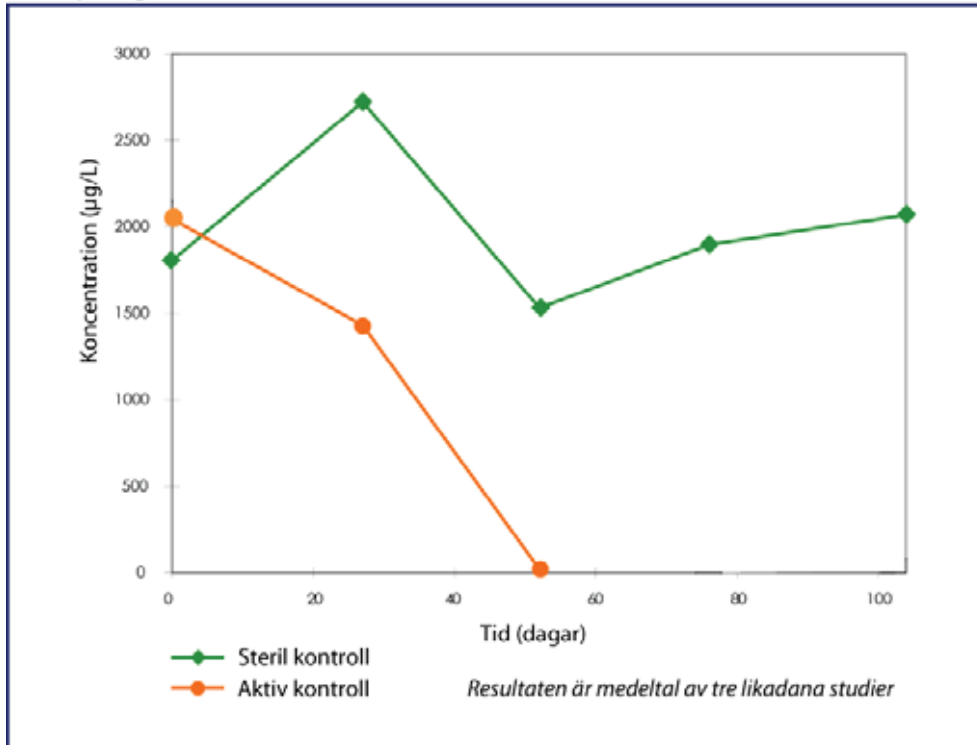
Figur 8.9. Redoxförhållanden inom området där det gröna fältet indikerar det område där anaeroba förhållanden råder. I den övriga akvifären råder aeroba förhållanden.

Tredje bevisvägen

I många fall skulle de data som presenterats vid utvärdering av de första två bevisvägarna vara tillräckligt för att acceptera ÖNS som åtgärdsmetod. I detta fall genomfördes även mikrokosmstudier på jord och grundvatten från området (prover tagna nära brunn MW5) för att bestämma platsspecifika nedbrytningshastigheter. Dessa användes sedan vid de modelleringar och beräkningar som presenteras i steg 5. En bild på de flaskor som inkuberades med jord och grundvatten (mikrokosmflaskor) visas i Figur 8.10 tillsammans med ett typiskt resultat där halterna minskar i den biologiskt aktiva flaskan men är konstanta i den sterila flaskan. Dessa studier visade att halveringstiden för MC, PCE, TCE och cis-1,2-DCE och VC vid verklighetstroga anaeroba reduktiva förhållanden var 40, 49, 25, 68

och 14 dygn
respektive.

Nedbrytning av diklormetan i microcosmstudierna



Typiska Microcosmstudier på akvifärsmaterial och grundvatten



Figur 8.10. Bild på mikrokosmerna och diagram över resultaten.

Sammantagen slutsats från de tre bevisvägarna

När alla data sammanfattats och utvärderats med utgångspunkt från de tre bevisvägarna framträder en tydlig bild av hur nedbrytningen av MC, PCE och TCE fortgår. Speciellt intressant är förekomsten av förhöjda halter organiska substrat vilka antagligen läcker ut från deponin samtidigt som de klorerade lösningsmedlen och orsakar de anaeroba och reducerande förhållanden som gynnar den anaeroba oxidationen av MC via acetat till CO₂ och klorid. Dessa förhållanden gynnar också den reductiva deklorineringen av PCE och TCE via cis-1,2-DCE och VC till eten, i källområdet och omedelbart nedströms detta. De tidsserier som redovisas i Figur 8.5 och Figur 8.6 visar tydligt på den avtagande trenden i koncentration av de ursprungliga föroreningarna samtidigt som mikrokosmstudierna har gett halveringstider för de tre huvudsakliga föroreningarna.

8.2.5 Steg 5 - Modellering av naturlig självrening

Från diskussionen kring åtgärds mål i steg 1 och de data som presenteras från den detaljerade utvärderingen i steg 4 kvarstår en frågeställning att besvara: Är den naturliga självreningen tillräckligt stor för att minska utläckaget av klorerade lösningsmedel och deras nedbrytningsprodukter till Rambling River inom en rimlig tidsram? Från Figur 8.7 framgår att endast vinylklorid är ett problemämne i detta avseende och frågan blir då om utsläppet av vinylklorid kommer att minska till gällande riktvärden (2 µg/L). Det här avsnittet besvarar den frågeställningen genom användandet av screeningmodellen Biochlor.

Den indata som krävs för Biochlor är bl.a. porvattenhastigheten (547 ft/år) och den longitudinella dispersiviteten (21,3 ft beräknad utifrån plymlängden med Xu-Ecksteins samband). Jordmaterialets densitet antogs vara 1,6 kg/dm³ och för den organiska halten, f_{oc} , användes ett värde på 0,03 %. Modellen beräknade retardationskoefficienter för var och en av de klorerade föroreningarna. Eftersom det främst är vinylklorid som är av intresse i det här steget, användes dess retardationskoefficient (1,06) i den fortsatta modelleringen.

Från kartor över plymen, både från ovan och i form av tvärsnitt, uppskattades plymens tjocklek i källområdet till ungefär 50 ft (ca 15 m) och dess längd till ungefär 600 ft (ca 180 m). Genom att använda historisk information om PCE och TCE koncentrationer från en brunn i källområdet kunde en avklingningskonstant skattas till 0,22 år⁻¹ för källområdet. Utsläppet antogs ha skett då verksamheten på platsen inleddes 1970.

Utgångskoncentrationerna i källområdet vid tiden $t=0$ (1970) uppskattades genom att en koncentration ansattes, modellen kördes till $t=1989$ och koncentrationen i modellen jämfördes med verkliga uppmätta koncentrationer från den tidpunkten. Utgångskoncentrationen varierades sedan tills en god överensstämmelse uppnåddes. Utgångskoncentrationerna anpassades så att de inte överskred de aktuella ämnenas vattenlöslighet. Den här kalibreringen gav följande utgångskoncentrationer: PCE 150 mg/l, TCE 200 mg/l, cis-1,2-DCE 300 mg/l och VC 290 mg/l. Den reductiva deklorineringen antogs ha börjat strax efter utsläpets början.

En andra kalibrering genomfördes för att uppskatta de biologiska nedbrytningshastigheterna med en mindre dataserie från 1996. Modellen kördes över en 26-års period (1970-1996) och modellerade resultat jämfördes med mätdata från 1996 från två brunnar nära plymens centrumlinje. Nedbrytningskoefficienterna varierades därefter tills en god överensstämmelse uppnåddes mellan uppmätta och modellerade halter 1996. Denna kalibrering resulterade i följande första ordningens nedbrytningskonstanter: PCE 5 år⁻¹, TCE 9 år⁻¹, DCE 21 år⁻¹ och VC 11 år⁻¹. Storleksordningen på dessa nedbrytningskonstanter baserade på fältdata stämde överens med dem framtagna genom mikrokosmstudierna. I Figur 8.11 och Figur 8.12 visas indata till Biochlor och kalibreringen för VC 1996.

BIOCHLOR Natural Attenuation Decision Support System

Version 2.2
Excel 2000

Case Study
Rate Constants Cal.
Run Name

Data Input Instructions:

115 → 1. Enter value directly...or
 or
 0.02 → 2. Calculate by filling in gray cells. Press Enter, then **C**
 (To restore formulas, hit "Restore Formulas" button)
 Variable* → Data used directly in model.

Test if Biotransformation is Occurring → **Natural Attenuation Screening Protocol**

TYPE OF CHLORINATED SOLVENT: Ethenes Ethanes

1. ADVECTION
 Seepage Velocity* Vs (ft/yr)
 Hydraulic Conductivity K (cm/sec)
 Hydraulic Gradient i (ft/ft)
 Effective Porosity n (-)

2. DISPERSION
 Alpha x* (ft) Calc. Alpha x
 (Alpha y) / (Alpha x)* (-)
 (Alpha z) / (Alpha x)* (-)

3. ADSORPTION
 Retardation Factor* R
 Soil Bulk Density, rho (kg/L)
 Fraction Organic Carbon, foc (-)
 Partition Coefficient Koc

PCE	426	(L/kg)	1.82	(-)
TCE	130	(L/kg)	1.25	(-)
DCE	125	(L/kg)	1.24	(-)
VC	30	(L/kg)	1.06	(-)
ETH	302	(L/kg)	1.58	(-)

Common R (used in model)* =

4. BIOTRANSFORMATION

Zone	Path	λ (1/yr)	half-life (yrs)	Yield
Zone 1	PCE → TCE	5.000		0.79
	TCE → DCE	9.000		0.74
	DCE → VC	21.000		0.64
	VC → ETH	11.000		0.45
Zone 2	PCE → TCE	0.000		
	TCE → DCE	0.000		
	DCE → VC	0.000		
	VC → ETH	0.000		

5. GENERAL
 Simulation Time* (yr)
 Modeled Area Width* (ft)
 Modeled Area Length* (ft)
 Zone 1 Length* (ft)
 Zone 2 Length* (ft)

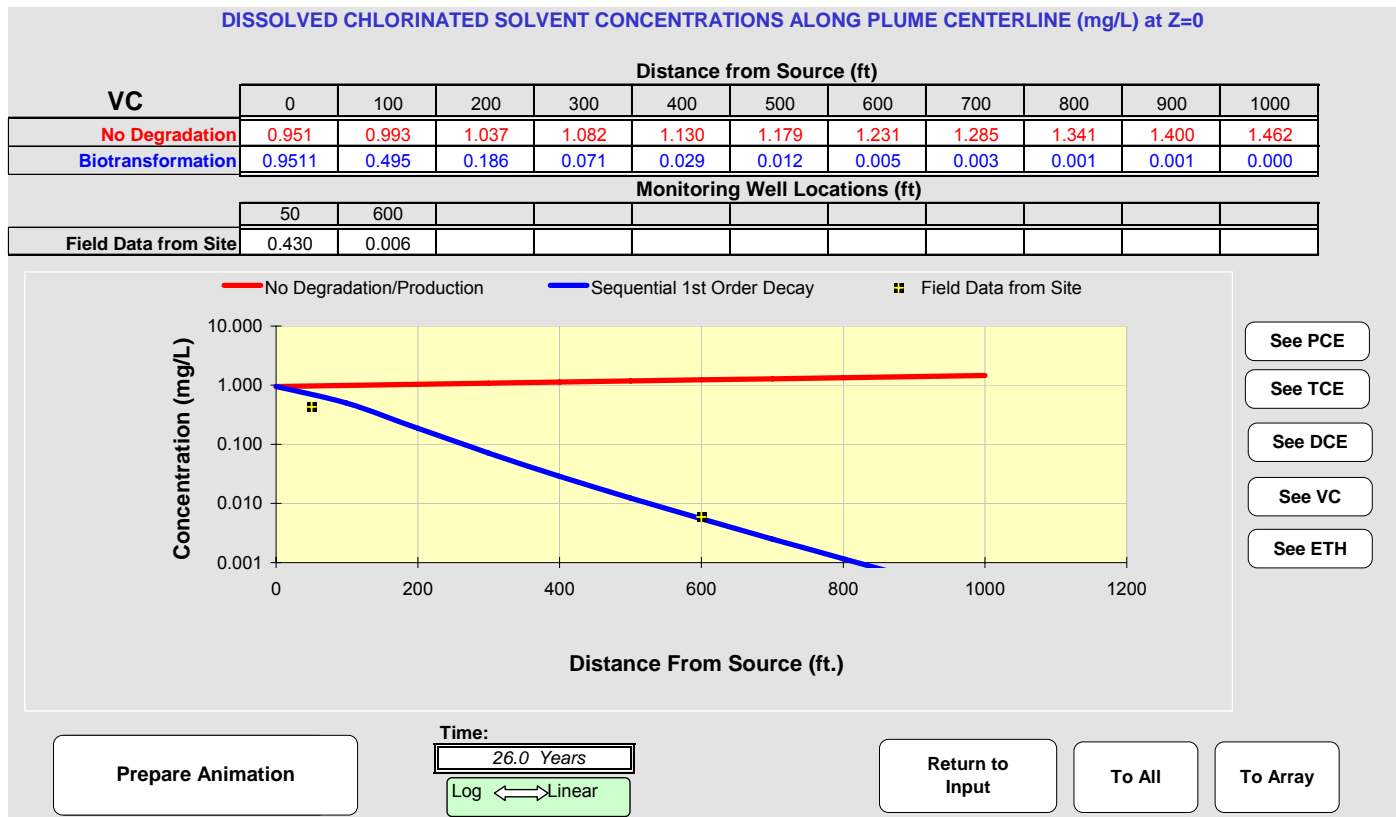
6. SOURCE DATA TYPE: Decaying Single Planar
 Source Options
 Source Thickness in Sat. Zone* (ft)
 Width* (ft) (ft)
 Conc. (mg/L)* C1
 PCE 150.0 0.22
 TCE 200.0 0.22
 DCE 300.0 0.22
 VC 290.0 0.22
 ETH 0 0.22

7. FIELD DATA FOR COMPARISON

Conc. (mg/L)	0.25	.005							
PCE Conc. (mg/L)	.025	.005							
TCE Conc. (mg/L)	.025	.005							
DCE Conc. (mg/L)	.063	.002							
VC Conc. (mg/L)	0.4	.006							
ETH Conc. (mg/L)									
Distance from Source (ft)	50	600							
Date Data Collected	1996								

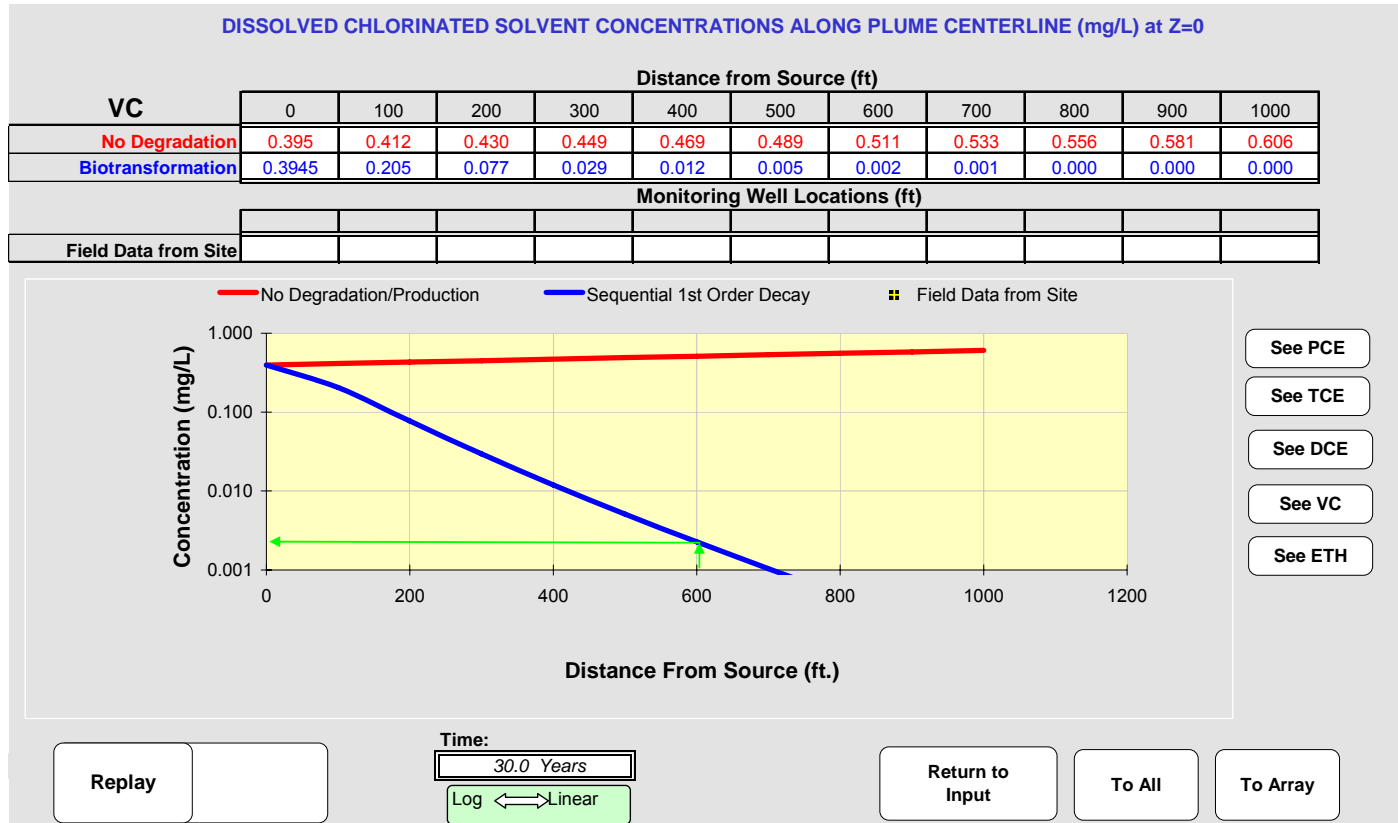
8. CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:

Figur 8.11. Skärmen för inmatning av parametrar till Biochlor, bilden visar bl.a. de hastighetskonstanter som erhållits genom kalibrering.

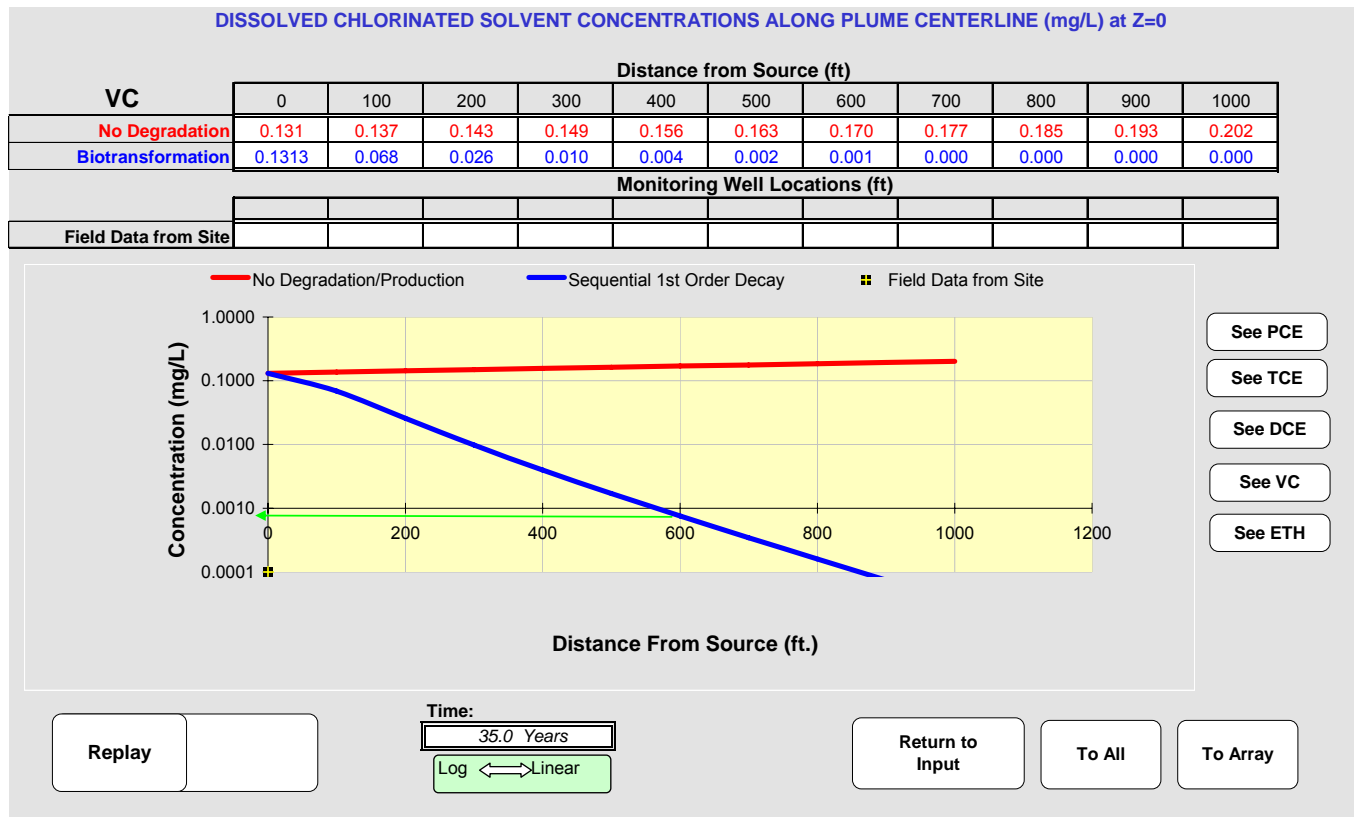


Figur 8.12. Resultatbild från Biochlor som visar kalibreringen av vinylkloridplymen med data från 1996.

Biochlor simulerade en 50 års period för att dra slutsatser om vinylkloridplymens förändringar över tiden. Efter 30 år visar modellen att koncentrationen i plymen fortfarande överskrider riktvärdet på 2 µg/L 600 ft nedströms källan vilket motsvarar utflödespunkten i floden (se Figur 8.13). Efter 35 år (eller 2005) visar modellen att plymkoncentrationen sjunkit under riktvärdet i utflödet (se Figur 8.14). Detta betyder att det krävs ungefär 9 år efter 1996 för vinylkloridplymen ska minska så mycket att åtgärds målen uppnås. Dessa resultat är viktiga att ta med både vid en riskanalys och vid en diskussion med tillsynsmyndigheter och övriga berörda vilket diskuteras i steg 6 och 7.



Figur 8.13. Resultat från Biochlor som visar att VC koncentrationen efter 30 år överskrider riktvärdet på 0,2 µg/L vid utflödespunkten i floden.



Figur 8.14. Resultat från Biochlor som visar att VC koncentrationen efter 35 år underskrider riktvärdet på 0,2 µg/L vid utflödespunkten i floden.

8.2.6 Steg 6 – Exponeringsanalys

De föroreningar som finns på platsen har som tidigare nämnts spridit sig till jord, porgas och grundvatten vilket skapat flera tänkbara exponeringsvägar som kan hota människors hälsa och miljö. Dessa exponeringsvägar omfattar:

- Hudkontakt med förorenad jord eller grundvatten.
- Förtäring av förorenad jord, grund- eller ytvatten.
- Inandning till följd av gasinträngning i närliggande bostäder.
- Ekologiska effekter relaterade till utflöde av förorenat grundvatten i Rambling River.

Eftersom den aktuella platsen är en före detta deponi har redan ett antal kontrollåtgärder vidtagits innan ÖNS-utvärderingen inleddes 1996. Dessa åtgärder omfattar in-stängsling för att förhindra tillträde för obehöriga till platsen. Området har också fått restriktioner för vilken framtida markanvändning som är tillåten. Genom dessa åtgärder antas risken för att någon ska exponeras genom antingen hudkontakt eller förtäring vara liten. Det finns en viss risk för exponering via förtäring av förorenat grundvatten, dock är alla fastigheter i närheten av deponin anslutna till det kommunala vattenledningsnätet och de boende i området är medvetna om förorenings-situationen vilket gör att den risken bedöms som låg. År 2000 genomfördes en porgasundersökning där föroreningskoncentrationer påvisades i porgasen. Detta föranledde att ett extraktionssystem för porgas installerades på platsen för att förebygga potentiella risker i samband med gasinträngning. Den enda risk som återstår är ett förorenat utflöde till Rambling River.

Under 2001 samlades både vatten och sedimentprover in för analys med syfte att bedöma av om utflödet av förorenat grundvatten orsakade en oacceptabel risk. Resultaten från analyserna visade att varken halterna i vattnet eller sedimenten överskred sina riktvärden.

Utifrån frånvaron av risk för människors hälsa och miljö framstår ÖNS som ett bra åtgärdsalternativ för att åtgärds målen ska kunna nås. Därmed kan utvärderingen fortsätta till nästa steg där slutsatserna presenteras för ansvariga myndigheter.

8.2.7 Steg 7 – Godkännande från ansvariga myndigheter och andra intressenter

I det här steget presenteras framtagna data för ansvarig myndighet för att påvisa ÖNS förmåga att nå uppställda åtgärds mål som enskild åtgärd alternativt att en aktiv saneringsmetod krävs, med naturlig självrening som efterpoleringsmetod.

Data från den aktuella platsen verkar stödja ÖNS som enskild åtgärds metod, både med tanke på de kraftigt minskade föroreningskoncentrationer som påvisats och den frånvaro av risker som finns. Om ett riskbaserat synsätt används vid den slutliga bedömningen av ÖNS tillämplighet så finns det en god möjlighet för tillsynsmyndigheter att godkänna ÖNS som en åtgärd när bevisen är på den nivå som

framlagts i detta exempel. Beroende på projektets storlek samt de exponeringsrisker som förekommer finns också möjligheten att tillämpa ÖNS även med mindre starka bevis.

I USA å andra sidan har många enskilda delstater åtgärds mål som uttryckligen förbjuder föroreningsspridning utanför ursprungsfastigheten *oavsett* de risker som föroreningsspridningen utgör. Det aktuella efterbehandlingsobjektet fanns i en sådan delstat. Trots den omfattande naturliga självrening som påvisats på den aktuella platsen (och som hela tiden fortgår) och den frånvaro av risker som också påvisats kunde ÖNS därmed inte accepteras som åtgärd då den inte räckte för att förhindra spridning utanför den ursprungliga fastigheten. På grund av detta krävs det en aktiv sanering av källområdet för att förhindra vidare spridning utanför fastigheten. De föroreningar som redan spridits utanför fastigheten kommer dock att brytas ner via naturlig självrening.

8.2.8 Steg 8 – Långsiktigt kontrollprogram

I avsnitt 7.8 presenteras detaljerade krav på vad som ska ingå i ett långsiktigt kontrollprogram av naturlig självrening. I det här fallet rekommenderas att grund- och ytvattenprover tas på halvårsbasis (torr och våt årstid) för att bekräfta att den påvisade avtagande trenden fortgår och för att säkerställa att förhållandena fortsätter att vara gynnsamma för ÖNS. De analytiska parametrar som finns listade i Tabell 8.2 utgör en god början på ett långsiktigt kontrollprogram. Över tid, när plymen stabiliserats eller börjar krympa, kan det vara möjligt att minska antalet analysparametrar, antalet provpunkter eller provtagningsfrekvensen för att minska kostnaderna för det långsiktiga kontrollprogrammet.

Bilaga 1 - Projektexempel från Danmark

Övervakad Naturlig Självrening.

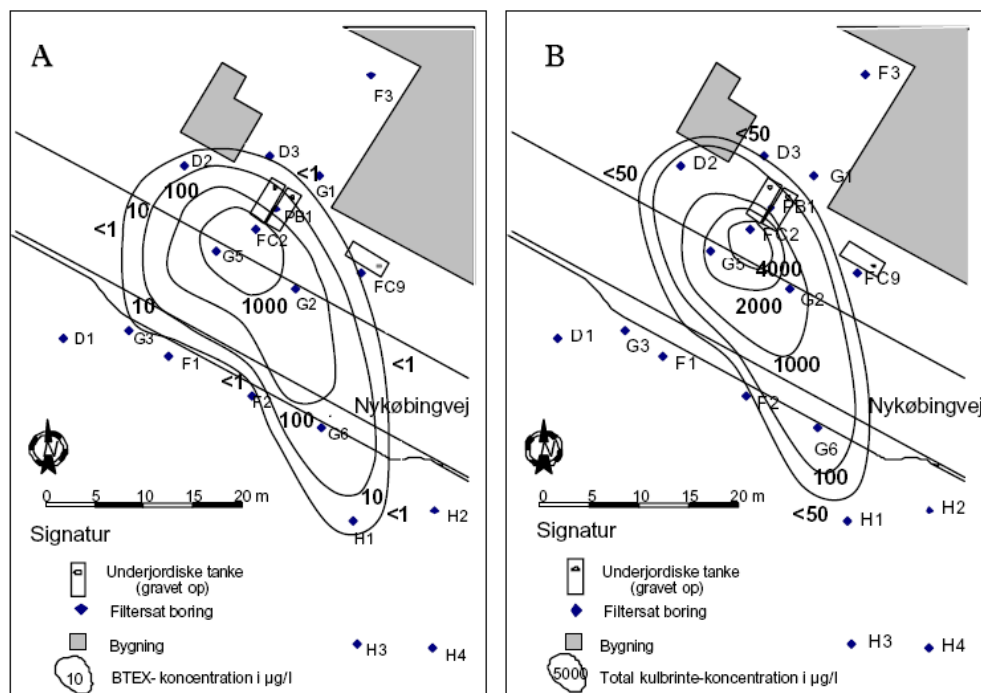
Projektexempel med bränslekolväten

Bränslekolväten är de vanligaste förekommande grundvattenföroreningarna i Danmark. Detta är också de den föroreningstyp för vilken det finns mest erfarenhet vad gäller övervakad naturlig självrening i Danmark.

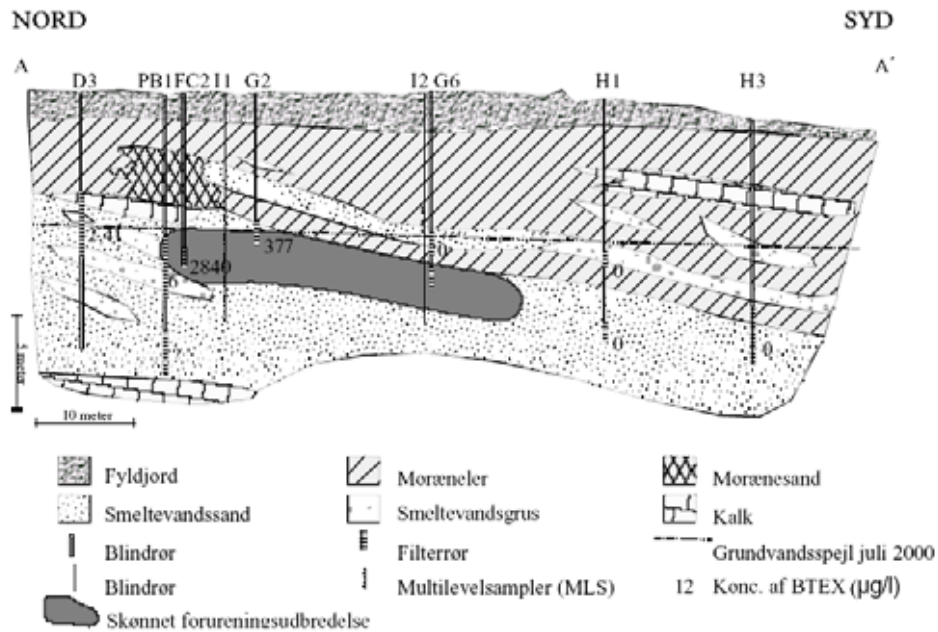
I detta avsnitt beskrivs ett väldokumenterat fall med bensinföroreningar i ett heterogent grundvattenmagasin. På platsen, Nykøbingvej 295 på Lolland, har en undersökning och en övervakning av naturlig självrening genomförts för Oljebranschens Miljösällskap (OM) och Miljøstyrelsen (Miljøstyrelsen, 2003a).

Bakgrund och undersökningar

Efter att två nedgrävda bensintankar och en stor mängd förorenad jord avlägsnats kvarstod en restförorening som bedömdes utgöra ca 600 kg bensin. Den kvarvarande föroreningen fanns i ett källområde med en radie på 6 m och i djupintervallet 5 – 8 m u my. Föroreningens horisontella utbredning varierade med årstiden, men bedömdes ligga i storleksordningen 30-40 meter nedströms källområdet (se Figur 15 och Figur 16).



Figur 15 Bedömd horisontell föroreningsutbredning av summa BTEX och totalhalt bränslekolväten i den mättade zonen.



Figur 16 Bedömd vertikal utbredning av föroening (summa BTEX) i den mättade zonen, juli 2000.

Viktiga delar av kontrollprogrammet samt resultaten av ÖNS utvärderingen baserat på data från kontrollprogrammet redovisas i Tabell 3

Tabell 3 Kontrollprogram och de viktigaste resultaten från ÖNS utvärderingen.

Uppmätt parameter	Syfte med mätning	Resultat av mätning
BTEX och totalhalt bränslekolväten	Föroreningsituation	Upp till ca 8 000 µg/l bränslekolväten, Bensen upp till 650 µg/l.
Trimetylbensener (TMB)	Svårnedbrytbar beståndsdel i bensin som kan användas som "konservativ" markör för kvantifiering av nedbrytning.	Upp till 324 µg/l (1,2,3 trimetylbensen)
Redoxparametrar (syre, nitrat, löst järn, sulfat, metan, klorid, sulfid)	Bestämning av redoxförhållandena för att bedöma nedbrytningspotentialen samt om biologiskt nedbrytning påverkat redoxförhållandena.	Reducerande förhållanden med nitrat- och järnreduktion
Nedbrytningsprodukter från BTEX bionedbrytning	Direkt bevis för nedbrytning	Påvisat i mycket låga koncentrationer. Osäkerheter med analysmetoden gjorde angreppssättet oanvändbart.
Koldioxid, ammonium, bikarbonat	Skattning av massbalansen för kolväten med ursprung i föroreningar. Indirekt bevis för nedbrytning.	Trovärdig bestämning av de olika parametrarna, men osäkerheter i tolkningen då kol löses upp och fälls ut i en lång rad geokemiska processer.
Isotoper av BTEX	Direkt bevis för nedbrytning av oljekolväten	Påvisade att nedbrytning förekommer men kvantifiering av nedbrytning misslyckad

Tolkning och utvärdering

Utifrån genomförda mätningar och analyser bedömdes det att de organiska föroreningarna i grundvattnet bryts ned naturligt under aeroba, nitratreducerande och järnreducerande förhållanden. Denna bedömning baserades främst på förändringar i redoxkemin som sammanfaller med föroreningsplymens utbredning. I föroreningsplymens nedre är inte detta samband lika tydligt, troligtvis för att det sker en övergång till mer reducerande förhållanden i övergången från semi-artesiska till artesiska grundvattenförhållanden.

Det har varit svårt att kvantifiera den massreduktion som orsakats av naturliga nedbrytningsprocesser. Detta beror främst på att det inte har varit möjligt att beräkna eller skatta effekten av utspädning.

Ändå har det tydligt visats att det sker en kraftig reduktion i koncentrationen av kolväten med avståndet från föroreningskällan. Inledande flödesberäkningar tyder också på att den observerade reduktionen i haltkoncentrationer längs med grundvattnets flödeslinje inte enbart kan bero på utspädningseffekten. En precis geohydrologisk flödesberäkning i flera tvärsnitt på olika avstånd från källan för att påvisa en massreduktion har dock inte varit (resursmässigt) möjlig.

Trimetylbensen har inte kunnat användas som en konservativ markör för nedbrytning eftersom ämnet tycks genomgå en större reduktion än till exempel bensen.

I det aktuella fallet har det rått stor oenighet mellan den danska miljöstyrelsen och konsulten huruvida naturlig självsanering i form av bionedbrytning i praktiken är påvisad. I konsult- och universitetskretsar i Danmark är det en utbredd uppfattning att bränslekolväten på de flesta platser bryts ned effektivt i grundvatten. För detta talar det faktum att i stort sett inga dricksvattenbrunnar i Danmark har slutat användas till följd av utsläpp av bränslekolväten utan oftast till följd av utsläpp av pesticider och klorerade lösningsmedel.

Projektexempel med klorerade lösningsmedel

I Danmark har det ofta observerats att klorerade etener i grundvatten (till exempel PCE och TCE) bryts ned till dikloreten och i mindre omfattning till vinylklorid. Fullständig nedbrytning till eten och etan är betydligt mer ovanligt.

ÖNS har därför inte använts som huvudsakligt saneringsalternativ för klorerade lösningsmedel i Danmark. Det finns dock ett flertal efterbehandlingsprojekt där man har försökt påvisa naturlig nedbrytning (se bl.a. Miljøstyrelsen, 2000; Miljøstyrelsen 2003b; Miljøstyrelsen, 2007 och COWI, 2006). Alla dessa projekt kännetecknas av att det är fråga om blandade föroreningar (t.ex. samtidig förekomst av PCE och bränslekolväten) samt att det har skett en ändring av redoxstatus till sulfatreducerande och/eller metanogena förhållanden.

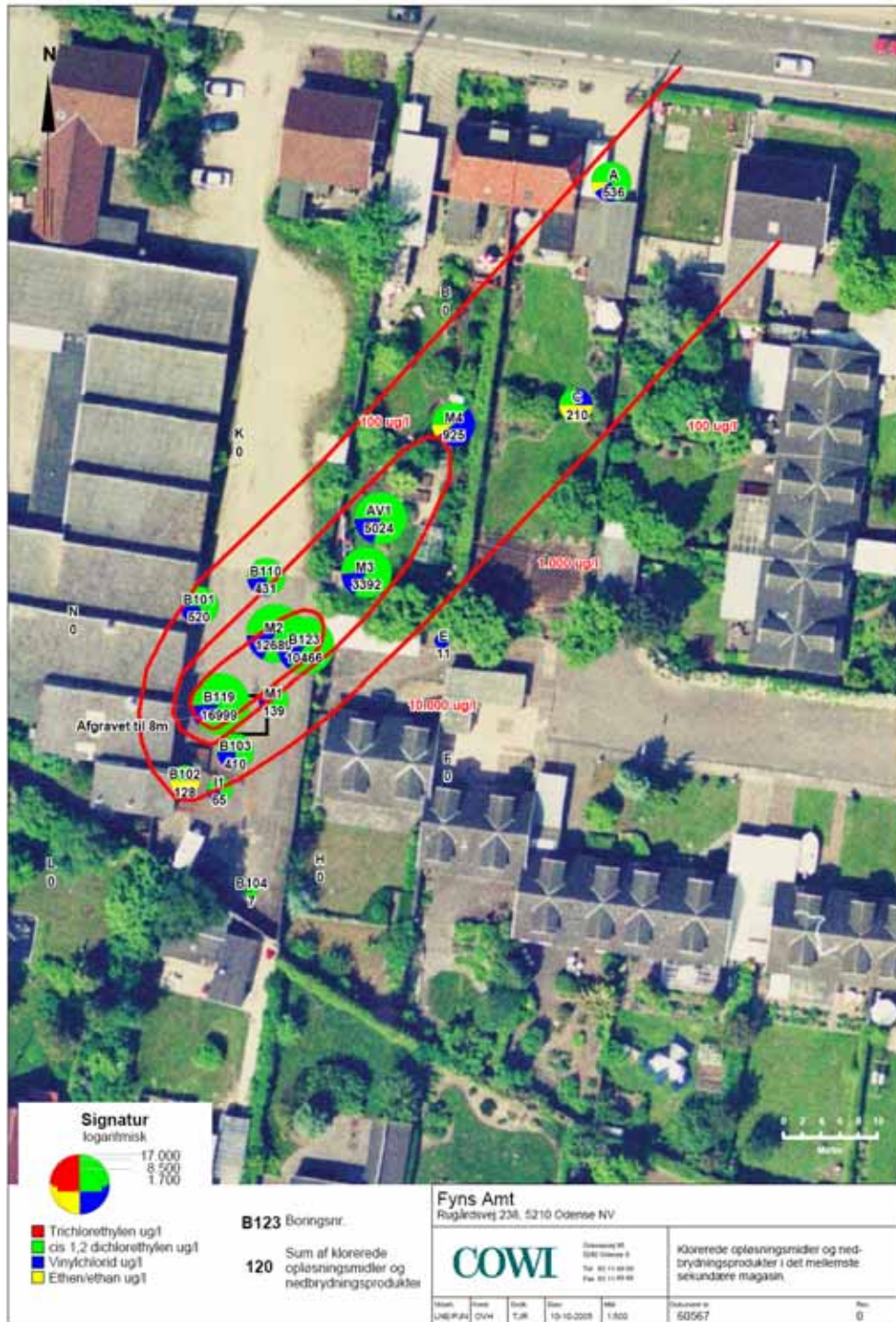
I detta avsnitt beskrivs ett projektexempel med förekomst av TCE och skärolja från en nedlagd maskinverkstad i Odense (Miljøstyrelsen, 2007; COWI 2003). I detta projekt utvärderades bl.a. om naturlig självrening via bionedbrytning var en viktig process för att minska riskerna med grundvattenföroreningarna.

Tabell 4 redovisar det kontrollprogram som använts för att bedöma om naturlig självrening av TCE förekommer samt de viktigaste resultaten från ÖNS-utvärde-

ringen baserat på resultaten från kontrollprogrammet. I Figur 17 redovisas den rumsliga utbredningen av TCE, 1,2-DCE, VC samt etan/etan.

Tabell 4 Kontrollprogram och de viktigaste resultat vid utvärderingen av ÖNS

Parameter som mättes i kontrollprogrammet	Syfte med kontrollprogram	Resultat av kontrollprogram
Klorerade etener (PCE, TCE, DCE samt VC)	Att bestämma föroreningsituation och nedbrytningsprodukter	TCE: <16 µg/l, cDCE: <32.000 µg/l, VC: <5.100 µg/l.
Redoxförhållanden (syre, nitrat, löst järn, sulfat, klorid, sulfid)	Bestämning av redoxförhållandena för att bedöma nedbrytningspotentialen samt om biologiskt nedbrytning påverkat redoxförhållanden.	Reducerande förhållanden med järn- och sulfatreduktion.
Eten och etan	Slutprodukt vid nedbrytning av klorerade etener (ej giftigt)	Upp till 92 µg eten/l och 12 µg/l etan.
Specifika nedbrytande mikroorganismer (<i>Dehalococcoides</i>).	Speciella bakterier som är de enda som kan bryta ned klorerade etener fullständigt till eten.	Upp till 2,4 x10 ⁴ celler/l.
Väte	Används som elektrondonator av bakterier vid nedbrytning.	Generellt förhöjd halt (upp till 6,5 nM).
pH och oorganiska joner (t.ex. pH, Ca; Mg, K, NH ₄ , P, HCO ₃ , Cl)	Belysa geokemiska förhållanden	pH är neutralt och påverkas av den höga vätekarbonathalten
VOC, oljekolväten, bränslekolväten	Undersöka förekomst av elektrondonatorer.	Svagt förhöjda halter av VOC och kolväten.
Isotopförhållandet mellan ¹² C och ¹³ C för klorerade etener.	För bedömning och kvantifiering av den naturliga bionedbrytningen	Mätningar av isotoper indikerar tydligt bionedbrytning i källområdet men mindre omfattning i plymen.



Figur 17 Utbredning av klørede løsningsmedel och eten/etan. Föroreningsplymens bredd är ca 25 m, längden ca 100 m och mäktigheten 0,5 - 1,5 m.

Undersökningarna visar att:

- Det finns starka indikationer på att naturlig reduktiv deklorering pågår med omfattande omvandling av TCE till cis-DCE och VC och en begränsad omvandling till eten. Isotopanalyserna stödjer att det sker omfattande omvandling av TCE till cis-DCE och VC.
- I grundvattenplymen är det generellt reducerande förhållanden (vanligtvis järnreducerande), med ställvisa inslag av sulfatreduktion och metanbildning. Uppmätta vätehalter stödjer den generella bedömningen av redoxförhållandena.
- Det har konstaterats att *Dehalococcoides* sp. förekommer i både jord och grundvatten från platsen. Det har påvisats större förekomst av *Dehalococcoides* sp. i källområdet än i övriga områden vilket stödjer bedömningen att reduktiv deklorering pågår.
- Första ordningens nedbrytningskonstant har beräknats till $0,0085 \text{ dag}^{-1}$.

Sammanfattningsvis visar resultaten att koncentrationen av klorerade lösningsmedel minskar utöver vad som kan förklaras av utspädningsförhållanden. Det finns således klara indikationer på att det sker naturlig nedbrytning via reduktiv deklorering och kanske också anaerob oxidation där järn (och eventuellt mangan) används som elektronacceptorer.

För närvarande (2006) saneras den mest förorenade delen av grundvattenplymen (med halter $> 1\,000 \mu\text{g/l}$) genom att elektrondonatorer i form av laktat och emulgerad sojaolja sätts till grundvattnet, vilket stimulerar den reduktiva dekloreringen. Föroreningen i den övriga delen av plymen förväntas brytas ned via naturlig bionedbrytning. Detta dokumenteras för närvarande genom ett ÖNS baserat kontrollprogram.

Projektexempel från deponi

Äldre deponier i Danmark ger ofta upphov till lakvatten med höga halter av t.ex. klorid, kalium, ammonium och löst organiskt kol samt antropogena ämnen såsom klorerade lösningsmedel, bekämpningsmedel och bränslekolväten. Lakvattnet förorenar sedan typiskt grundvattnet under deponin.

Efterbehandling av själva deponin (källan) eller föroreningsplymen är typiskt mycket dyrt och komplicerat p.g.a. deponiernas storlek, heterogenitet och den komplicerade blandning av föroreningar som deponin ger upphov till. Dessutom kommer lakvatten att perkolera ner till grundvattnet i många årtionden (upp till 100 år) vilket innebär att en eventuell grundvattensanering måste fortgå under mycket lång tid vilket ytterligare ökar komplexiteten och kostnaderna för en efterbehandling.

ÖNS kan därför vara en lämplig åtgärdsstrategi för förorenat grundvatten under deponier. Det är välkänt att det sker naturlig nedbrytning (oftast bionedbrytning) av lakvattenföroreningar i grundvatten (Christensen *et al.*, 2001.), men användandet

av ÖNS som en egentlig åtgärdsstrategi har ändå bara använts vid ett fåtal deponier i Danmark.

Vid Sjølundadeponin i Danmark har ÖNS använts för att hantera problemen med en förorenad grundvattenplym. Deponin är belägen i ett tidigare grustag på södra Jylland. På platsen har hushållsavfall, byggavfall och sannolikt även kemikalieavfall deponerats från 1965 - 1975 (Tuxen och Berg, 2005). Deponin har inte varit tätad nedåt (med t.ex. geomembran) och dessutom har ingen uppsamling av lakvatten skett.

Ett grundvattenmagasin på ett djup av 15 - 20 m u m y bestående av finsand har förorenats av lakvatten från deponin. Mellan grundvattenmagasinet och deponin finns en 15 - 18 meter djup omättad zon och akvifären avgränsas nedåt av ett mäktigt lerlager. Grundvattenhastigheten har beräknats till 30 - 80 m/år. Geologiska sektioner samt en översiktskarta med isolinjer, placering av borrpunkter och transekter visas i Figur 18.

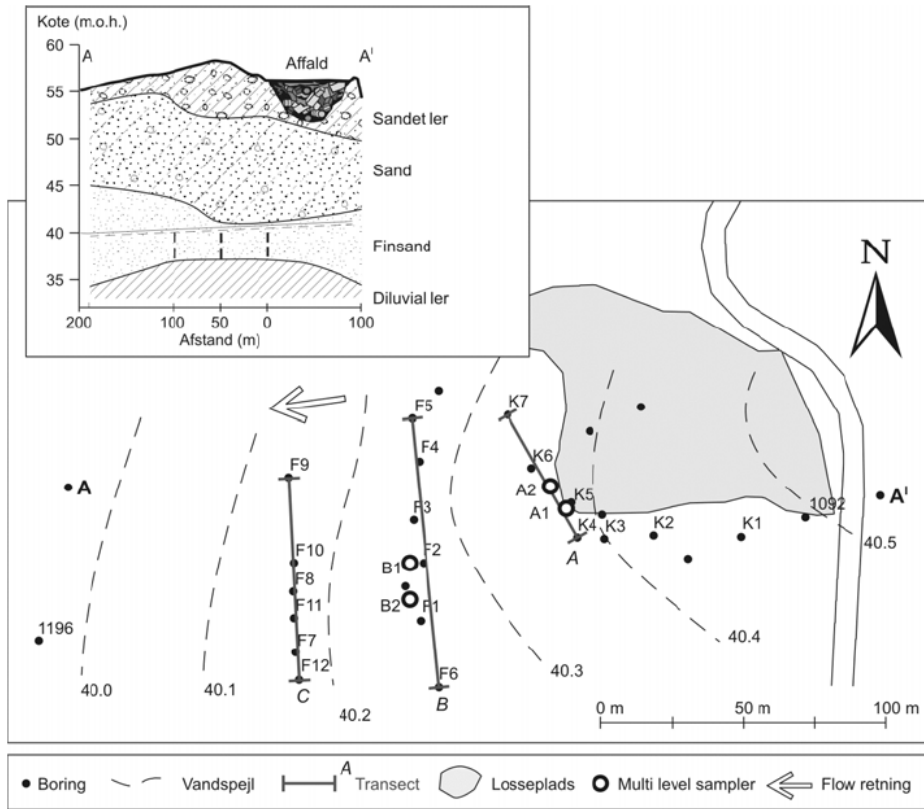
Grundvattnet är måttligt påverkat av bränslekolväten och metaller från deponin. Fenoxisyror, bl.a. MCPP och diklorprop, har däremot orsakat betydligt större problem med halter på upp till 500 µg/l.. Undersökningarna visar att koncentrationerna av fenoxisyror avtar kraftigt med avståndet från deponin, särskilt mellan transekt B och C (50 - 100 meter nedströms deponin, Figur 18). I transekt C överstiger inte bekämpningsmedelskoncentrationerna i grundvattnet uppställda riktvärden för dricksvatten i Danmark (summahalt bekämpningsmedel < 0,5 µg/l) vid de flesta provtagningstillfällena. Strategin för att implementera ÖNS har främst inbegripit en detaljerad ÖNS utvärdering enligt metodiken med tre bevisvägar (se avsnitt 7.4 i huvudrapporten). Resultaten från utvärderingen medelst de tre bevisvägarna redovisas i Tabell 5.

Sammantaget visar undersökningarna att det med stor sannolikhet sker naturlig nedbrytning av fenoxisyror i grundvattnet nedströms deponin. Med de redoxförhållanden och massflöden som råder för närvarande verkar det också som att nedbrytningshastigheten är så hög att gränsvärdena för dricksvatten kan uppfyllas på ett avstånd av 100 meter från deponin.

Tabell 5 Provtagningsprogram för bedömning av ÖNS av fenoxisyror i grundvattnet nedströms deponin.

Bevisväg som visar att naturlig självrening sker	Genomförda undersökningar	Resultat
Direkta bevis	Beräkning av massflöde av föroreningar genom 3 transekter nedströms deponin (transekt A, B och C i Figur 18). Massflödet beräknas utifrån hydrogeologiska data (hydraulisk konduktivitet, grundvattensytans gradient) samt koncentrationer av föroreningskomponenter. Klorid användes som konservativt spårämnen för bedömning av utspädningseffekt.	Beräkning av massflöde visar att det sker en markant minskning av massflödet av förorening nedströms deponin som inte enbart kan förklaras av utspädning.
Indirekta bevis	Bildning av specifika nedbrytningsprodukter. Då nedbrytningskomponenterna även kan förekomma som orenheter vid produktionen har undersökning av MNA kombinerats med bestämning av förhållandet mellan föroreningskomponent och orenheter/nedbrytningsprodukter. Undersökning av redoxzoner i föroreningsplymen	Tydlig indikation på att naturlig nedbrytning sker Kan inte användas som indirekt bevis på att nedbrytning av fenoxisyror sker på platsen, då fenoxisyror finns i koncentrationer på µg/l i motsats till löst organiskt kol som finns i koncentrationer på mg/l
Kompletterande bevis	Mätning av förändring av kvoten mellan olika enantiomerer* Laboratorieförsök med grundvatten och sedimentprover från platsen för att påvisa nedbrytning av MCCP vid olika redoxförhållanden	Metoden kunde påvisa att diklorprop bryts ned men kunde inte påvisa nedbrytning av MCCP En förhöjd nedbrytningspotential och ett förhöjt antal specifika mikroorganismer med förmåga att bryta ner fenoxisyror vid närvaro av syre kunde observeras. Detta är ett viktigt bevis för att massreduktion av fenoxisyror sker i den aeroba zonen i grundvattnet.

* Ämnen som innehåller ett kiralt center (en kolatom med fyra olika substituenten) kan förekomma i spegelvända former, så kallade enantiomerer. De två enantiomererna behöver inte nödvändigtvis brytas ned lika snabbt och nedbrytning kan därför leda till att förhållandet mellan dem ändras med tiden eller med avståndet från föroreningskällan.



Figur 18 Geologisk sektion, placering av borrpunkter samt uppmätta grundvattennivåer vid Sjølundedeponin. Pilen indikerar grundvattnets flödesriktning. Losseplads betyder deponi på danska.

Referenser

Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J. og Heron, G., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry* 16, 659-718.

COWI 2003, Fyns Amt, Forureningsundersøgelse og afværgeprogram. Forurenet lokalitet nr. 461-169. Rugårdsvej 234 og 238 A-D, Odense. Fyns amt & COWI A/S, juli 2003

COWI 2006. Arbejdsgruppen vedrørende Kærgård Plantage Delrapport nr. 5. Naturlig nedbrydning af jord- og grundvandsforureningen., 2006.

Miljøstyrelsen, 2000. Naturlig nedbrydning af olie og chlorerede opløsningsmidler i grundvandet på Drejøgade 3 - 5. Miljøprojekt nr. 544..

Miljøstyrelsen, 2003a. Undersøgelse af kulbrintenedbrydning ved naturlige processer. Miljøprojekt nr. 752, 2003.

Miljøstyrelsen 2003b Afprøvning af reaktiv jernvæg til grundvandsrensning. Miljøprojekt Nr. 751 2003. Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening..

Miljøstyrelsen, 2004. GEOPROC - edb program til vurdering af geokemiske processer. Miljøprojekt Nr. 883 2004. Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening..

Miljøstyrelsen 2007. Forundersøgelser til pilotprojekt om stimuleret reduktiv deklorerer Miljøprojekt Nr. 1146.

Tuxen N., Bjerg P.L. Miljø & Ressourcer DTU. 2005 Naturlig nedbrydning i grundvand ved lossepladser. Nina Tuxen, Poul L. Bjerg Miljø & Ressourcer DTU. ATV møde om Jord- og grundvandsforurening - Vingstedcenteret den 8. – 9. marts 2005.

Bilaga 2 - Projektexempel från USA

Övervakad Naturlig Självrening

Bakgrund

En detaljerad ÖNS-utvärdering enligt den bevisföringsmetodik som presenteras i kapitel 7 har använts för att bedöma huruvida ÖNS är lämpligt som åtgärdsmetod vid ett efterbehandlingsobjekt med 1,2-dikloretan (1,2-DCA) i grundvattnet. På platsen har en kemisk tillverkningsindustri haft sin verksamhet. 1,2-DCA har använts som råmaterial i tillverkningen av polyvinylklorid (PVC) och ett antal andra kemiska och farmaceutiska produkter. Den stora användningen har lett till omfattande utsläpp av ämnet till den yttre miljön.

Den årliga produktionen av 1,2-DCA i USA uppgick 1993 till 8,2 miljarder kg vilket gjorde ämnet till det mest producerade klorerade lösningsmedlet i USA (U.S. EPA 1999). Detta kan jämföras med produktionen av trikloreten (TCE) som 1991 var ca 0,2 miljarder kg. 1,2-DCA är generellt en god kandidat för ÖNS då den kan brytas ner via ett antal olika nedbrytningsvägar, bl.a. aeroba och anaeroba biologiska nedbrytningsreaktioner och abiotiska omvandlingar.

Den här fallstudien ger en kort bakgrund om efterbehandlingsobjektet samt presenterar resultaten från utvärderingen av var och en av de tre bevisvägarna (se avsnitt 7.4 i huvudrapporten). Slutsatsen har dragits att ÖNS är en lämplig åtgärdsstrategi på den aktuella lokalen.

Platsbeskrivning

På platsen finns en grund akvifär nedanför en deponi med tillhörande nitrifikationsdammar. Deponin har använts av en kemisk fabrik i sydöstra USA och var i bruk fram till omkring 1979. Den förorenade akvifären sträcker sig till ett djup av ungefär 8 m u my. Grundvattenytan fluktuerar under året mellan 1 och 4 m u my på grund av varierande inflöde till den grunda akvifären. Geologin på lokalen består från markytan och nedåt av lerig silt till 3 m underlagrad av ungefär 5 m silt och siltig sand.

Den hydrauliska konduktiviteten är ungefär $6,7 \times 10^{-5}$ cm/s. Den hydrauliska gradientens lutning är relativt låg, i medeltal 0,015 m/m. Grundvattnets strömningshastighet är låg på lokalen, med ett medeltal på ca 1 m/år. Tryckhöjdsytan varierar kraftigt med årstiderna, både i storlek och i riktning, vilket leder till en form av vågrörelse fram och tillbaka i akvifären. Detta fenomen ökar troligtvis uppehållstiden för 1,2-DCA samtidigt som spridningen reduceras. 1,2-DCA är den enda klorerade förorening som påvisats på lokalen och utgör också den huvudsakliga kolkällan i grundvattnet.

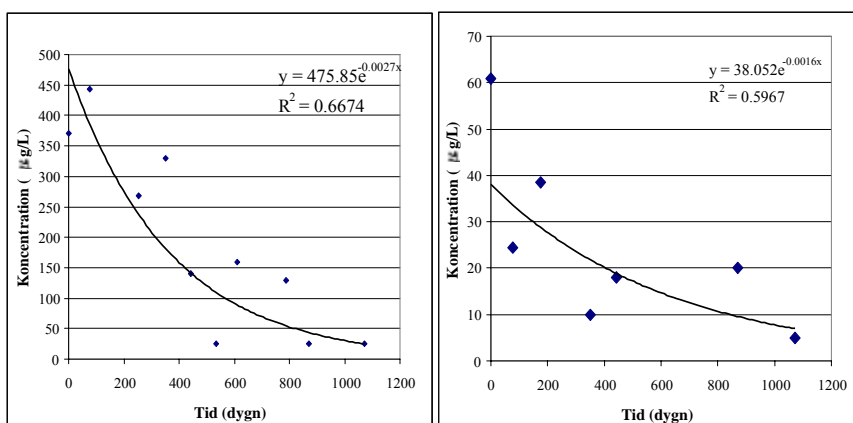
På lokalen finns sju grundvattenbrunnar på varierande avstånd från källan. Då ÖNS-studien gjordes hade det tagits grundvattenprover från dessa vilka analyserats med avseende på flyktiga organiska ämnen under en treårsperiod. Inga geokemiska data fanns tillgängliga vilka kunde användas för slutsatser om naturliga självreningsprocesser. Med anledning av detta samlades ytterliggare data in för att styrka ÖNS utvärderingen.

Den ÖNS utvärdering som genomfördes följde den bevisföringsmetodik som redovisas i avsnitt 7. De tre bevisvägarna består av:

- 1) Dokumenterad massreduktion av föroreningen
- 2) Geokemiska bevis som tyder på naturlig självrening
- 3) Direkta bevis på naturlig självrening från mikrokosmstudier i laboratorium

Bevisväg 1, massreduktion av 1,2-DCA

Två olika angreppssätt användes för att utreda och kvantifiera massreduktionen. Först användes historiska grundvattendata från de två brunnarna (AE-3 och AE-4) med den längsta mätserien (ca 3 år) för att påvisa massreduktion av 1,2-DCA och beräkna hastigheten för denna. Detta gjordes genom att koncentrationsdata för 1,2-DCA plottades mot tid och en exponentialfunktion anpassades till grafen. Lutningen hos funktionen gav självreningshastigheten (k). Mätdata och den anpassade funktionen kan ses i Figur 19. De beräknade k -värdena blev $-0,0068$ och $-0,0054$ dag^{-1} för AE-3 respektive AE-4. Dessa värden representerar en halveringstid på mellan 0,3 och 0,4 år under antagandet att nedbrytningen följer första ordningens kinetik.



Figur 19 Beräkning av nedbrytningshastigheter med historiska koncentrationsdata från brunnarna AE-3 (vänster) och AE-4 (höger)

Det andra angreppssättet innebar att den totala massan kloridjoner i grundvattnet användes för att uppskatta den totala massan 1,2-DCA som brutits ner under antagandet att huvuddelen av kloridjonerna kommer från nedbrytningen av 1,2-DCA. Det antagandet framstår som rimligt för lokalen då inga andra signifikanta kloridkällor hittats.

Bakgrundshalten klorid har antagits vara 250 mg/L (vilket är koncentrationen i brunn RFI-J, se Tabell 6). Det geometriska medelvärdet av kloridjonkoncentrationen inom det förorenade området beräknades till ca 470 mg/L efter korrigering mot bakgrundnivån. Plymens volym uppskattades till ungefär 1×10^7 l, utifrån en yta på $150 \times 50 \times 5$ m samt en porositet på ca 25 %. Utifrån detta uppskattades massan kloridjoner till ca $4,7 \times 10^6$ g. Om den producerade massan kloridjoner sedan divideras med molmassan för klor ($35,5$ g/mol) fås substansmängden producerade kloridjoner i grundvattnet ($1,3 \times 10^5$ mol). Vidare är det känt att en mol 1,2-DCA som bryts ner ger 2 mol kloridjoner vilket ger en nedbryten substansmängd på

$6,6 \times 10^4$ mol. Detta värde multiplicerades sedan med molmassan för 1,2-DCA (99 g/mol) vilket gav en uppskattad (bio)nedbryten massa på ca 6 600 kg 1,2-DCA, vilket är att betrakta som en betydelsefull nedbrytning.

Bevisväg 2, geokemiska bevis

Tabell 6 sammanfattar uppmätta kemiska och geokemiska data. Redoxförhållandena är anaeroba och reducerande i källområdet med en koncentration av löst syre < 0,5 mg/L och ORP (oxidations-reduktionspotential) värden på mellan -47 och -147 mV.

Koncentrationen 1,2-DCA varierar från under bestämningsgränsen upp till 4 500 mg/L och har varit relativt stabil sedan 1997 vilket indikerar en källförorening som kontinuerligt förorenar grundvattnet. 1,2-DCA-koncentrationerna sjunker dock kraftigt med avståndet från källområdet. Eten har detekterats i grundvattnet i koncentrationer på upp till 48 mg/L i det anaeroba källområdet vilket tyder på att dihaloelimination till eten är den dominerande självreningsmekanismen. Kloretan (CA) och etan har bara hittats i låga koncentrationer vilket antyder att stegvis reduktiv deklorering inte är en signifikant mekanism på lokalen. Att nedbrytningen går mot eten stämmer även med observationer från andra lokaler (Bosma et al. 1998, Cox et al. 1998, Gerritse et al. 1999 Klecka et al. 1998).

Koncentrationen löst CO₂ är också förhöjd (upp till 437 mg/L) i de brunnar som ligger i källområdet jämfört med bakgrundnivån (239 mg/L) vilket antyder att 1,2-DCA oxideras till CO₂. Koncentrationerna nitrat och ammonium är höga (upp till 110 och 18 mg/L respektive) i flera brunnar på lokalen. Detta kan förklaras med de tidigare nitrifikationsdammarna. Nitrat förbrukas dock helt (<0,05 mg/L) inom det förorenade området vilket tyder på att anaerob oxidation av 1,2-DCA under nitratreducerande förhållanden kan vara en viktig självreningsmekanism. Kloridkoncentrationerna i källområdet och nedströms är också, som nämnts tidigare, ungefär en storleksordning större än bakgrundnivåerna vilket styrker antagandet om en kraftig nedbrytning av 1,2-DCA.

Geokemiska data indikerar också järn- och manganreduktion, sulfatreduktion, acetogenes och metanogenes. I motsats till vad som observerats på en annan 1,2-DCA-förorenad lokal (Cox et al. 1998) verkar det finnas en omvänd proportionalitet mellan eten- och metankoncentrationen. I brunnarna (t.ex. RFI-D, RFI-C, AE-3) har det uppmätts höga etenkoncentrationer samtidigt med låga metankoncentrationer (<4 mg/L). Samtidigt är metankoncentrationerna höga (<20 mg/L) i punkter där eten inte hittats alls. Detta tyder på att de förhöjda halterna 1,2-DCA hämmar metanogena mikrobiella processer samtidigt som dihaloeliminationen inte påverkas. Det verkar också finnas ett samband mellan metanogena mikrobiella processer och sulfatreduktion på så vis att de högsta metankoncentrationerna uppmätts i brunnar där allt sulfat förbrukats (<5 mg/L, RFI-F).

Tabell 6 Bevisväg 2 – Föroreningsdata samt geokemiska data

Brunn:	RFI-J	RFI-D	AE-3	RFI-C	RFI-F	AE-4	RFI-A
Avstånd från källa (m):	Bakgrund	0	30	70	85	100	125
<u>Redox</u>							
Löst syre (mg/L)	0,15	0,27	0,20	0,22	0,28	0,66	0,34
ORP (mV)	64	-61	-41	-115	-76	-129	-147
<u>Flyktiga klorerade ämnen (mg/L)</u>							
1,2-Dikloretan	<0,001	4 500	<0,1	700	0,005	<0,001	<0,001
Kloretan	<0,001	<100	<0,1	<25	<0,001	<0,001	<0,001
Vinyl Klorid	<0,001	<100	0,48	<25	<0,001	<0,001	<0,001
Trikloretan	<0,001	<100	<0,1	<25	<0,001	<0,001	<0,001
1,2-Dikloretan (total)	<0,001	<100	<0,1	<25	<0,001	<0,001	<0,001
<u>Lösta gaser (mg/L)</u>							
Eten	<0,001	48	17	13	0,001	0,027	0,004
Etan	<0,001	<0,001	0,003	0,001	<0,001	0,002	<0,001
Metan	4,63	1,29	1,39	3,73	19,8	2,11	2,16
Koldioxid	239	426	437	388	181	208	190
<u>Biokemiska parametrar (mg/L)</u>							
Klorid	250	1 200	1 000	780	970	400	620
Acetat	<1	<1	<1	8,5	<1	<1	<1
Nitrat	71	0,88	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Nitrit	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Ammoniak	11	12	3,6	7,2	1,6	2,0	1,6
Löst järn	0,4	28	5,8	0,51	0,26	1,7	1,4
Löst mangan	1,4	6,1	7,6	2,1	0,48	0,98	1,5
Sulfat	90	45	130	66	<5	130	18
Sulfid	<0,01	0,23	0,15	0,20	0,13	0,10	<0,01
Biological Oxygen Demand	<2	12	<2	<2	<2	<2	<2
Chemical Oxygen Demand	53	1 400	27	120	63	140	33
Dissolved Organic Carbon	22	30	3,9	12	13	6,2	5,9

Bevisväg 3, direkta bevis

Utifrån de data som presenterats vid utvärdering av bevisväg 1 och 2 verkar det troligt att flera biologiska nedbrytningsmekanismer verkar samtidigt på lokalen. För att få en bättre förståelse för dessa samt deras inbördes (kvantitativa) fördelning utfördes mikrokosmstudier på laboratorium med jord och grundvatten från lokalen.

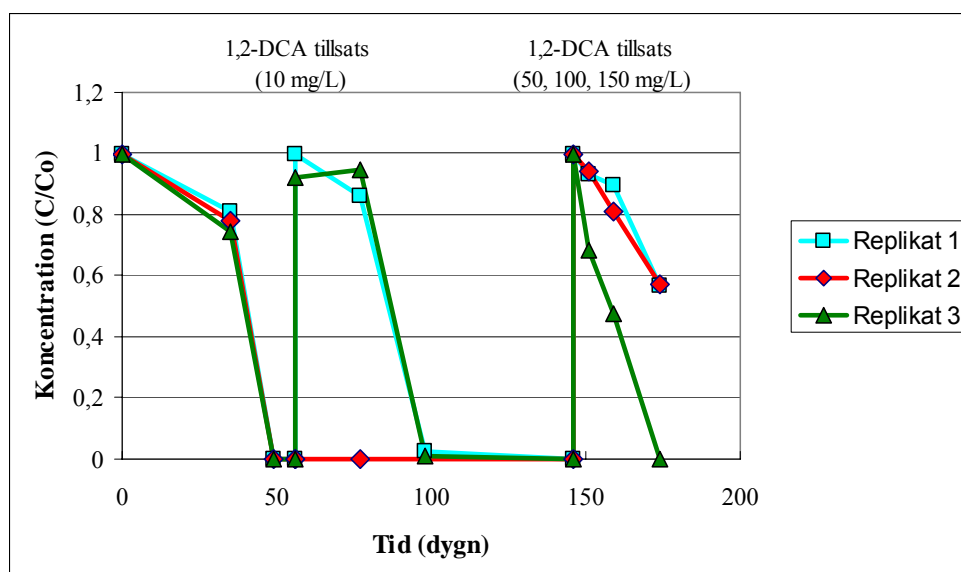
Nedbrytningen av 1,2-DCA mättes under både aeroba och anaeroba redoxförhållanden. Nedbrytningen av 1,2-DCA studerades också vid tillsats av acetat (en elektrongivare) eller nitrat (en elektronacceptor) vilka båda påvisats på lokalen (se Tabell 6) och vilka kan bidra till självreningen av 1,2-DCA. Mikrokosmerna provtogs löpande för analys av 1,2-DCA och de förväntade intermediära nedbrytningsprodukterna (CA, vinylklorid, kloretanol och kloracetat) och slutgiltiga nedbrytningsprodukterna (eten, etan och CO₂) baserat på kända nedbrytningsvägar för 1,2-DCA enligt avsnitt 3 och figur 3.5 i huvuddokumentet.

De nedbrytningsvägar som indikerades av fältdata bekräftades av mikrokosmförsöken. Resultaten från mikrokosmstudierna diskuteras vidare uppdelat på respektive nedbrytningsmekanism.

Reduktiv dihaloeliminering av 1,2-DCA

Dihaloeliminering av 1,2-DCA till eten observerades i både anaeroba kontrollprover (utan tillsatt elektrongivare) och i mikrokosmförsök med tillsatt acetat. Halveringstiderna vid dihaloeliminering varierade mellan 33 och 230 dygn och tillsats av acetat reducerade halveringstiden till så lite som 3 dygn.

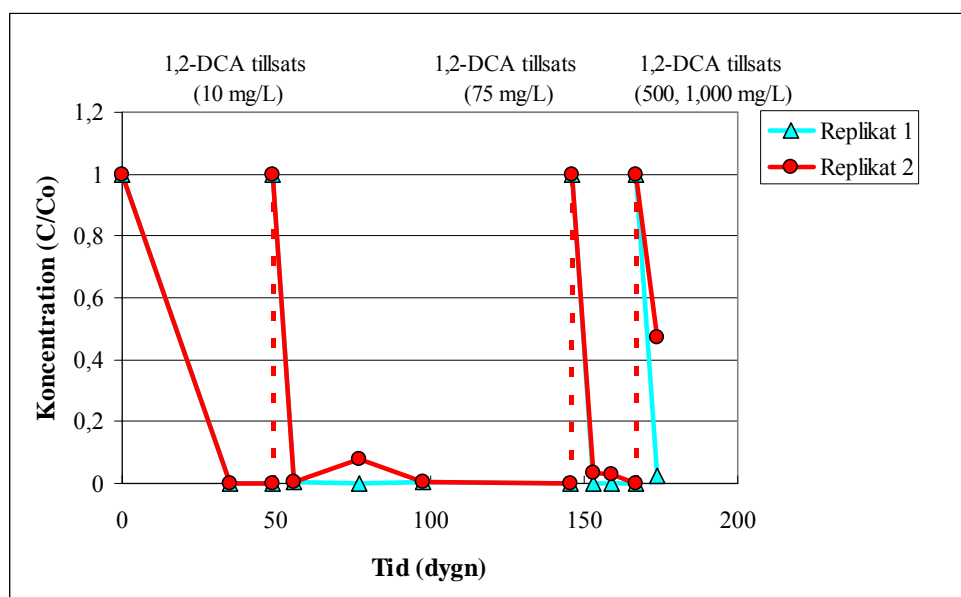
Figur 20 visar dihaloeliminering av 1,2-DCA (10 mg/L) till eten vid närvaro av acetat. Bildningen av eten motsvarade mellan 62 och 99 % av massreduktionen av 1,2-DCA. Påfyllnad av 1,2-DCA till mikrokosmförsöken visade på dihaloeliminering vid så höga koncentrationer som 150 mg/L (Figur 20). Hastigheten för dihaloelimineringen minskade dock med ökande koncentration 1,2-DCA, halveringstiden uppskattades till ca 35 dygn vid utgångskoncentrationer på 75 och 150 mg/L vilket ska jämföras med halveringstider på 3 och 5 dygn för utgångskoncentrationer på 10 respektive 50 mg/L. Varken CA eller etan återfanns i mikrokosmerna vilket stämmer väl överens med fältdata.



Figur 20 Reduktiv dihaloeliminering av 1,2-DCA vid närvaro av acetat. Utgångskoncentrationen var 10 mg/l i alla replikaten. 1,2-DCA tillsattes i två omgångar; första gången ökades koncentrationen till 10 mg/l i de tre replikaten, andra gången ökades koncentrationen till 50 mg/l i det första, 100 mg/l i det andra och 150 mg/l i det tredje. Skalan på Y-axeln visar 1,2-DCA koncentrationen normaliserad mot utgångskoncentrationen.

Anaerob oxidation av 1,2-DCA under nitratreducerande förhållanden

Biologisk nedbrytning av 1,2-DCA i närvaro av nitrat var mycket snabb (Figur 21), dessutom verkade hastigheten oberoende av 1,2-DCA-koncentrationen. Halveringstiderna vid anaerob oxidation varierade mellan 1 och 6 dygn för utgångskoncentrationer av 1,2-DCA på mellan 10 och 1 000 mg/L vilket är mer än 10 % av 1,2-DCAs vattenlöslighet (omkring 8 500 mg/L). Trots att det saknas dokumentation av nitrifikationsdammarnas påverkan kan deras närvaro förklara varför den mikrobiologiska populationen så enkelt kunde anpassa sig till att anaerobt oxidera höga halter 1,2-DCA vid närvaro av nitrat.

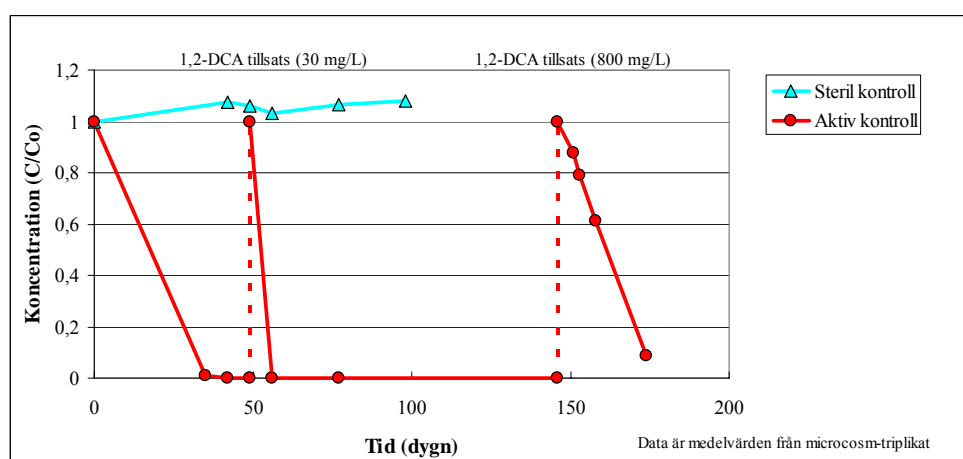


Figur 21 Anaerob oxidaton av 1,2-DCA under nitratreducerande förhållanden. Utgångskoncentration 1,2-DCA = 10 mg/L. Första tillsatsen = 10 mg/L, andra tillsatsen = 75 mg/L, tredje tillsatsen = 500 mg/L (replikat 1) och 1000mg/L (replikat 2) . Skalan på Y-axeln visar 1,2-DCA koncentrationen normaliserad mot utgångskoncentrationen.

Aerob oxidation av 1,2-DCA

Snabb och fullständig aerob oxidation av 1,2-DCA observerades i mikrokosm-studier med startkoncentrationer av 1,2-DCA på mellan 10 och 1 000 mg/L.

1,2-DCA koncentrationen verkade även i detta fall ha liten påverkan på nedbrytningshastigheten. Halveringstiderna vid aerob oxidation varierade mellan 2 och 5 dygn för startkoncentrationer på 10 mg/L och 8 dygn vid startkoncentrationer av 1,2-DCA på över 800 mg/L (se Figur 22). Kloretanol och kloracetat vilka är intermediärer i nedbrytningskedjan observerades tillfälligt och slutprodukten var CO₂.



Figur 22 Aerob oxidaton av 1,2-DCA. Utgångskoncentration av 10 mg/L, första tillsatsen = 30 mg/L, andra tillsatsen = 800 mg/L. Skalan på Y-axeln visar 1,2-DCA koncentrationen normaliserad mot utgångskoncentrationen.

Slutsatser

ÖNS-utvärderingen gav klara bevis för att utbredningen av 1,2-DCA i grundvattnet begränsas av självreningsprocesser. I det anaeroba källområdet genomgår 1,2-DCA kraftig reaktiv dihaloeliminering till eten. Mikrokosmförsöken tyder också på att anaerob oxidation till CO₂ vid nitratreducerande förhållanden är en viktig process även om det är svårt att avgöra dess effekt i fält enbart utifrån mätdata från grundvattenrör.

Aerob oxidation bedöms också vara en starkt bidragande faktor till självreningen av 1,2-DCA i utkanterna av pplymen där inblandning av syrerikt vatten möjliggör aeroba processer. Utvärderingen visar också att inom källområdet där 1,2-DCA-koncentrationerna uppgår till 50 % av ämnets löslighet fortgår den reaktiva dihaloelimineringen vilket bekräftas av mikrokosmstudierna som visar att både anaerob och aerob oxidation av 1,2-DCA fortgår vid koncentrationer upp till 10 % av lösligheten. Dessa data är mycket viktiga eftersom de visar att naturlig självrening fungerar även i det förorenade källområdet såväl som i pplymen där 1,2-DCA är mer utspädd.

I nuläget och inom en överskådlig framtid så förekommer inga humana eller ekologiska exponeringsrisker på området. Kombinationen av det långsamma grundvattenflödet, de höga nedbrytningshastigheterna samt frånvaron av oacceptabla risker innebär att ÖNS är en tillämplig åtgärds metod i detta fall.

Referenser

Bosma T.N.P., M.A. van Aalst, H.H.M. Rijnaarts, J. Taat, J. Bovendeur. 1997. Intrinsic dechlorination of 1,2-dichloroethane at an industrial site. In: In Situ and On-Site Bioremediation: Volume 3. Alleman, B.C. And Leeson, A. (Eds). Battelle Press, Columbus, OH.

Cox, E.E., M. McMaster och D.W. Major. 1998. Natural Attenuation of 1,2-dichloroethane and chloroform in groundwater at a superfund site. In: The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Editors: G.B. Wickramanayake and R.E. Hinchee. Monterey CA, Battelle Press. Volume 1:309-314.

Gerritse, J., A. Borger, E. van Heiningen, H.H.M. Rijnaarts, T. Bosma, J. Taat, B. van Winden, J. Dijk, och J.A.M. de Bont. 1999. Assessment and monitoring of 1,2-Dichlorethane dechlorination. In: The Fifth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium, Editors: A. Leeson and B.C. Alleman. San Diego CA, Battelle Press. Volume 5(2):73-77.

Klecka, G. M., C.L. Carpenter, och S.J. Gonsier. 1998. Biological transformations of 1,2-dichloroethane in subsurface soils and groundwater. J. Contam. Hydrology. 34: 139-154.

Bilaga 3 - Statistiska metoder

Övervakad Naturlig Självrening

Regression

Att anpassa en funktion eller en trendlinje till ett datamaterial kan enkelt göras med de analysverktyg som finns i Microsoft Excel® eller andra liknande programvaror. Dessa verktyg kan också uppskatta passningen mellan funktionen och datamaterialet (R^2 , regressionskoefficienten). När regressionsanalys används kan det minsta R^2 -värde som krävs för att regressionslinjen ska vara användbar beräknas (alltså det minsta R^2 -värde som krävs för att med ett visst mått av statistisk säkerhet kunna dra slutsatsen att data faktiskt följer en trend och inte är slumpmässigt).

De R^2 -värden som ges i Tabell 7 nedan är de minsta värden som måste uppnås för att slutsatsen att uppmätta data följer en trend ska kunna dras givet en konfidensnivå på 95 % eller en 99 %. Det minsta R^2 -värde som krävs minskar då mer data blir tillgänglig eftersom modellen bättre kan analysera datamaterialets spridning runt regressionslinjen när mer data finns tillgängliga. Genom att bättre definiera datamaterialets fördelning runt regressionslinjen kan regressionsmodellen enklare urskilja vad som faktiskt är en trend och vad som är ett slumpmässigt på samma konfidensnivå trots att data har en större spridning (Weiss 1989).

Den praktiska nyttan av nedanstående tabell är att ett lägre R^2 värde kan accepteras som bevis för en minskande trend av föroreningskoncentrationer givet fler antal mätningar över tid. Om en koncentrationstrenden baseras på endast ett fåtal mätningar gjorda under 1- 2 år krävs det alltså en mycket tydlig trend för att man skall kunna dra slutsatsen att koncentrationerna faktiskt minskar. Om koncentrationstrenden baseras på data från en längre tidsperiod eller fler mätningar krävs det en mindre tydlig trend för att samma slutsats skall kunna dras.

Tabell 7. Minsta R^2 -värde som krävs för att slutsatsen att datamaterialet följer en trend ska kunna dras på konfidensnivån 95 % eller 99 %.

Antal datapunkter	Minsta R^2 -värde då en påvisad trend är tillförlitlig	
	95% konfidensnivå	99% konfidensnivå
3	0,976	0,999
4	0,810	0,960
5	0,648	0,872
6	0,531	0,778
7	0,448	0,694
8	0,387	0,623
9	0,339	0,563
10	0,301	0,513
15	0,194	0,350

Mann-Kendall analys

Följande metodik baseras på information inhämtad från Wisconsin's miljömyndighets hemsida (www.dnr.state.wi.us/org/aw/rr/archives/pub_index.html). Nedan följer en stegvis redogörelse för hur en Mann-Kendallanalys används för att påvisa trender i föroreningskoncentrationer.

Steg 1: Data ska samlas in från minst fyra provtagningstillfällen för varje förorening och sorteras efter tidpunkt för provtagning. Datamaterialet bör baseras på:

- 1) En eller flera provtagningsbrunnar nära plymens gräns nedströms.
- 2) En provtagningspunkt nära källområdet, och
- 3) Minst en provtagningspunkt längs en flödeslinje mellan källområdet och plymens gräns.

Steg 2: För att Mann-Kendallanalysen ska kunna använda mätningar under bestämningsgränsen ska dessa ges ett och samma värde som är lägre än bestämningsgränsen. Detta gäller även om bestämningsgränsen varierar över tiden.

Steg 3: Beräkna Mann-Kendallkoefficienten genom att lägga in data för varje förorening sorterad efter tidpunkt för provtagning. Jämför sedan data sekventiellt, börja med datapunkt 1 och jämför den med punkt 2 till n, jämför sedan datapunkt 2 med 3 till n o.s.v. Varje rad fylls med +1, 0 eller -1 på följande sätt:

- Koncentrationen $x_i >$ datapunkt 1: $\rightarrow +1$
- Koncentrationen $x_i =$ datapunkt 1: $\rightarrow 0$
- Koncentrationen $x_i <$ datapunkt 1: $\rightarrow -1$

Där n är antalet mätdatapunkter, X_i är mätvärdet i en given datapunkt mellan 2 och n.

Fortsätt för de kvarvarande raderna, summera varje rad och fyll i resultatet i slutet av raden. Addera sedan summan av varje rad för att få fram Mann-Kendallkoefficienten. Se Tabell 8 nedan för ett exempel:

Tabell 8 Exempel på Mann-Kendall beräkning

	Provtagning 1	Provtagning 2	Provtagning 3	Provtagning 4	Provtagning 5	
Föreningens- koncentration >	100	50	85	75	50	Summa rader
Jmf. med provtagning	>	-1	-1	-1	-1	-4
Jmf. med provtagning		>	+1	+1	0	+2
Jmf. med provtagning			>	-1	-1	-2
Jmf. med provtagning				>	-1	-1
						Mann Kendall koefficienten, S (Totalt) =
						-5

Tabell 9 Typvärden på Mann-Kendallkoefficienten, S

n	Intervall för S	S_{\max} $\alpha = 0.2^*$
4	- 6 till + 6	-4
5	- 10 till + 10	-5
6	- 15 till + 15	-6
7	- 21 till + 21	-7
8	- 28 till + 28	-8
9	- 36 till + 36	-10
10	- 45 till +45	-11

* Sannolikheten att den beräknade Mann-Kendall koefficienten $S \leq S_{\max}$ är som mest α

Steg 4: Test för en neråtgående trend. Utvärdera trenderna i datamaterialet för varje förening som hittats i plymen. Utvärdera nollhypotesen (att det inte finns någon trend) mot alternativet att det finns en neråtgående trend. Nollhypotesen kan förkastas, dvs. en neråtgående trend existerar om båda följande villkor är uppfyllda:

- Mann Kendall koefficienten, S, är ett stort negativt tal (Se Tabell 9 för storleksordning på S)
- $S \leq |S_{\max}|$ på signifikansnivå α (se Tabell 9). Om det beräknade S-värdet är lika med eller större än absolutbeloppet av S_{\max} kan slutsatsen att plymen expanderar dras på signifikansnivån α .

Steg 5: Test för en uppåtgående trend. En uppåtgående trend (vilket är detsamma som en expanderande plyn) påvisas om båda följande villkoren uppfyllts:

- S är ett positivt tal
- $S \geq |S_{\max}|$ på signifikansnivå α (se Tabell 9). Om det beräknade S -värdet är lika med eller större än absolutbeloppet av S_{\max} kan slutsatsen att plymen expanderar dras på signifikansnivån α .

Steg 6: Om Mann-Kendallanalysen indikerar att det inte finns en trend i datamaterialet bör en analys av variationskoefficienten göras. Eftersom Mann-Kendallanalysen är ickeparametrisk tar den inte hänsyn till spridningens storlek i datamaterialet. Ett datamaterial med stor spridning kan resultera i att Mann-Kendallanalysen pekar på att det inte finns någon trend när det egentligen inte går att dra en sådan slutsats på grund av alltför stor spridning i datamaterialet. I sådana fall kan det krävas ytterliggare datainsamling för att avgöra om plymen är stabil, avtagande eller expanderande.

Referenser

Weiss, N. 1989. *Elementary Statistics*. Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA.

Övervakad Naturlig Självrening som åtgärdsstrategi på förorenade områden

RAPPORT 5893

NATURVÅRDSVERKET
ISBN 978-91-620-5893-7
ISSN 0282-7298

Denna rapport är avsedd att ge en introduktion till användandet av Övervakad Naturlig Självrening (ÖNS) som en åtgärdsmetod vid efterbehandling av förorenat grundvatten. Rapporten innehåller en översikt över de viktigaste naturliga självreningsprocesserna för de vanligaste grupperna av organiska och oorganiska ämnen samt en genomgång av metoder för att utvärdera om ÖNS kan beaktas som en tillämplig åtgärdsmetod. Rapporten innehåller också en fallstudie för att exemplifiera hela arbetsgången samt flera fallstudier som exemplifierar viktiga delar av arbetsgången vid efterbehandlingsprojekt i USA och Danmark.

Naturvårdsverket har inte tagit ställning till innehållet i rapporterna. Författarna svarar ensamma för innehåll, slutsatser och eventuella rekommendationer.

Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering samlar in, bygger upp och sprider kunskap om förorenade mark- och vattenområden. Genom Hållbar Sanering kan myndigheter, forskare och företag söka bidrag för utredningar, seminarier och utvecklingsprojekt som täcker kunskapsluckor på kort och lång sikt. Hållbar Sanering styrs av en programkommitté som består av representanter från Banverket, Göteborgs stad, KTH, Linköpings Universitet, Länsstyrelsen i Kalmar, Naturvårdsverket, Norges Teknisk- Naturvetenskaplige Universitet; SGI, SLU, Sydkraft SAKAB och Umeå Universitet.

