



Västerbergslagens utbildningscentrum
Kvalificerad Yrkesutbildning
Markekologisk Design



Klorerade alifater

- en metodikjämförelse för grundvattenprovtagning
mellan en passiv diffusionsprovtagare och
konventionell pumpteknik.

Ann-Christine Lember
VT-2010

Förkortningar och synonymer:

I detta arbete förekommer följande förkortningar och synonymer:

Som synonymer för klorerade lösningsmedel:

- Klorerade lösningsmedel, klorerade alifater, klorerade etener, klorerade alifatiska lösningsmedel, klorerade alifatiska kolväten eller klorerade kolväten.

De förkortas även med engelska förkortningar:

- CAH (chlorinated aliphatic hydrocarbons), CHC (Chlorinated hydrocarbons), VOC eller CVOC (Chlorinated volatile organic compounds).

De klorerade ämnen som behandlas här:

- Perkloreten, tetrakloreten, PCE
- Trikloreten, TCE, Tri
- Dikloreten, cis-1,2-DCE (cDCE), trans-1,2-DCE (tDCE), 1,1-DCE
- Kloreten, Vinylklorid, VC

Passiva diffusionsprovtagare:

- PDB-provtagare (passive diffusion bag)

Innehållsförteckning

Innehållsförteckning.....	1
1. Rapportens uppbyggnad.....	4
1.1. Inledning.....	4
1.2. Syfte	5
1.3. Avgränsning	5
1.4. Rapportens uppbyggnad	5
1.4. Metod	6
2. Bakgrund	7
2.1 Nulägesbeskrivning.....	7
2.2 Historik.....	8
2.3 Egenskaper	9
2.3.1 Toxicitet och exponering.....	9
2.4 Spridningsmekanismer	10
2.4.1 Fri fas.....	11
2.4.2 Rörlighet i mark och vatten.....	12
2.4.3 Fördelning vätskefas - gasfas	12
2.4.4 Fördelning fastfas - vätskefas.....	13
2.5 Nedbrytning.....	14
2.5.1 Abiotisk nedbrytning.....	14
2.5.2 Co-metabolisk nedbrytning.....	14
2.5.3 Mikrobiell nedbrytning	14
3. Provtagningssteknik.....	17
3.1 Vakuumteknik	17
3.1.1 Peristaltisk pump	17
3.2 Tryckpump/dränkbara pumpar	18
3.2.1. Waterrapump/tröghetslyftpump/inertial pump.....	18
3.2.2 Membran/blås/bladderpump.....	20
3.2.3 Dränkbar elektrisk motorpump	21
3.3 Lågflödesteknik (Low-flow)	23
3.4 Passiv diffusions provtagare (PDB)	24
3.5 Multinivåprovtagnings.....	29
3.5.1 Grundvattenrör	30
3.5.2 CMT, Continuous Multichannel Tubing.....	30
4 Sammanfattning av undersökningar	33
4.1 Undersökning 1	33
4.2 Undersökning 2	36
4.3 Undersökning 3	39
4.4 Undersökning 4	42
4.5 Undersökning 5	44
4.6 Undersökning 6 Lerums kemtvätt	47
4.7 Undersökning 7 Alingsås kemtvätt	49
5. Analys/diskussion.....	51
6 Slutsatser	55
7 Källförteckning.....	56

1. Rapportens uppbyggnad

1.1. Inledning

Projektet är ett 10-poängs examensarbete för KY-utbildningen Markekologisk design, Västerbergslagens Utbildningscentrum och kommer att utföras under 10 arbetsveckor våren 2010.

Idén till examensarbetet föddes i samband med min praktik på länsstyrelsen i Västra Götaland, då jag kom i kontakt med ett projekt som gällde en före detta kemtvätt i Lerums kommun. Objektet är förorenat med klorerade alifater och har i ett tidigare skede sanerats, men det finns fortfarande föroreningar kvar på objektet och en ny huvudstudie har inletts. Inom ramen för huvudstudien kommer både konventionell och passiv provtagning att användas och en ny typ av provtagare för inomhusluft kommer att testas. Under diskussionerna framkom en önskan om att få till stånd en jämförelse mellan konventionell och passiv provtagningsmetodik i ett riskbedömningsavseende, vilket också blev ämnet för examensarbetet.

En riskbedömning görs oftast med syftet att avgöra om den aktuella föroreningssituationen innebär risker för människa eller miljö. Riskbedömningen används sedan för att bestämma vilka åtgärder som krävs för att reducera dessa risker till en rimlig nivå. En riskbedömning ska utföras med en acceptabel säkerhet och därför är det viktigt att på ett säkert och pålitligt vis få tillgång till så tillförlitliga data som möjligt.

Klorerade alifater är ämnen med mycket speciella egenskaper, vilket gör att de kan röra sig både vertikalt, horisontellt, med- och motströms och är ofta tyngre än vatten samt flyktiga och kan diffundera in och ut ur byggnader. Egenskaperna gör att det finns en mängd olika sätt som de kan spridas i mark, luft och vatten, vilket i sin tur kräver en stor mängd provtagningsmedier och analyser för att kunna fastställa utbredning och spridningsrisker, ex. under grundvattnet eller i inomhusluften. Detta kräver kostnadseffektiva metoder som är enkla att utföra och där faktorer som reliabilitet och minimering av osäkerhetsfaktorerna av största vikt.

Traditionellt har provtagning skett med aktiva provtagningsmetoder med utrustning som ofta är både tung och strömkrävande, men på senare år har så kallade passiva provtagare kommit in på den svenska markanden. Det är provtagare som bygger på metoder där föroreningarna diffunderar eller sorberar till ett provtagningsmedium i en provtagare. Metoderna har använts i Norge, Holland och Nordamerika under en längre tid, men har ännu inte fått samma genomslag i Sverige. Om det beror på att metoderna inte är tillämpbara här, på traditioner eller andra faktorer är ännu oklart, men denna studie kanske kan bringa klarhet i orsakerna när den är genomförd.

1.2. Syfte

Avsikten med detta arbete är att göra en jämförelse av olika provtagningsteknikers användningsområde/förmåga för att få fram relevant underlag för en riskbedömning på ett område förorenat med klorerade alifater främst perkloretylen (PCE).

Jämförelser mellan passiva och konventionella provtagningstekniker i grundvatten.

- Vilken metodik bygger teknikerna på och hur fungerar de?
- Vilka för och nackdelar finns med olika typer av provtagare?
- Vilka är metodernas begränsningar? (ex. detektionsgränser, geologi, ämnen)
- Hur påverkas resultaten av yttre faktorer? (ex. temp, halter, flöde, mm.)
- Vad betyder analysresultaten och hur behandlas de? (vad analyseras, biotillgänglighet, jämförvärden osv.)
- Vilka felkällor finns och vilka möjligheter finns att säkerställa reliabilitet? (dvs. uppreparhet och tillförlitlighet)

Om det ryms inom tidsramen för projektet kommer det även ske en jämförelse av kostnadseffektivitet och gällande lagstiftning.

1.3. Avgränsning

Undersökningen kommer att begränsas till jämförande frågeställningar kring provtagning med konventionella provtagare och passiva diffusionsprovtagare i grundvatten. De ämnen som kommer att undersökas är klorerade alifater med inriktning på PCE (perkloretylen).

1.4. Rapportens uppbyggnad

- Del 1. Innehåller en nulägesrapport om metoder för provtagning av klorerade alifater i Sverige och sammanställning av bakgrundsmaterial för att beskriva ämnens egenskaper och dess rörlighet i mark och vatten.
- Del 2. Här finns teknisk beskrivning av konventionell och passiv provtagningsteknik samt begränsningar, för- och nackdelar med metoderna.
- Del 3. består av korta sammanfattningar av undersökningar där jämförelser mellan olika provtagningstekniker gjorts.
- Del 4. Är en jämförande analys av data från två fd kemtvättar i Sverige, där det finns analysdata från passiv och konventionell provtagning.
- Del 5. Här kommer del 2-4 diskuteras och eventuella slutsatser och rekommendationer göras.

1.4. Metod

Arbetets 2 första delar har genomförts som en litteraturstudie där nationellt och internationellt tillgänglig litteratur studerats. Urvalet till provtagningsmetoderna som presenteras i del 2 har gjorts via en kort intervjuserie med ett antal miljötekniska konsultbolag spridda geografiskt över landet. De har tillfrågats om vilka metoder de använder för provtagning av klorerade alifater i grundvatten och hur de använder dem. I samma intervjuserie har laboratorium och användare fått svara på frågor om passiv provtagning. Den passiva diffusionsprovtagaren valdes för den var den enda, för kvantitativ provtagning av VOC, som finns i Sverige. I del 3 som är en sammanfattning av jämförande rapporter, har urvalet gjorts så att de ska spegla olika geologiska förhållanden och provtagningstekniker. För att knyta rapporten till Svenska förhållanden har en jämförande analys av data från två undersökningar i västra Sverige gjorts i del 4. De analysresultat som jämförs har tillhandahållits av Structor Miljö i Göteborg och SGI.

2. Bakgrund

I detta kapitel beskrivs ämnenas förekomst, egenskaper, spridning och nedbrytning samt en kort sammanställning av resultaten från intervjuerien.

2.1 Nulägesbeskrivning

Detta material är inte statistiskt säkerställt utan har enbart syftet att få en uppfattning om vilka metoder som är de vanligaste vid provtagning av klorerade alifater i Sverige idag.

Rundringningen gick till 15 konsulter från 10 olika konsultbolag, från Umeå till Malmö. De fick frågan; Om du ska ta prov på grundvatten, som är förorenat med klorerade alifater, vilken metod använder du då och har du hört talas om/använt passiva provtagare? Efter det fick de ett antal följdfrågor och om de gav mer än ett svar på respektive fråga fick de vikta vad som var vanligast hos dem. (Frågeformulär bilaga 1)

Alla utom en omsätter vattnet i grundvattenröret i någon mån innan provtagning.

Omsättningens omfattning bestäms med hjälp av flödescell eller genom att omsätta 3 rörvolymmer. De som använder flödescell provtar direkt när basparametrarna stabiliserats och de övriga väntar mellan 1h och 2 dygn till provtagningstillfälle. För att få upp vattnet ur röret används olika typer av pumpar. Den allra vanligaste var den peristaltiska pumpen (vakuumsugpump) tätt följd av olika typer av dränkbara pumpar. De dränkbara fördelade sig ungefär lika mellan bladderpumpen, elektrisk tryckpump och waterrapump. En av konsulterna angav att passiva diffusionsprovtagare var den vanligaste och fyra sa sig använda lågflödestekniken, vilket innebär att omsättning och provtagning sker med ett flöde på mellan 0,1 – 1 lit/min.

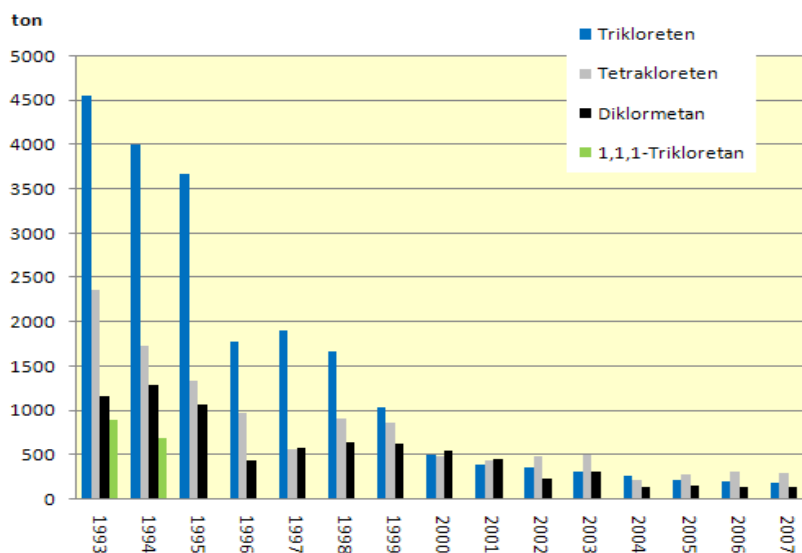
Angående multinivåprovtagning angav en konsult att provtagningen sker med multipla passiva diffusionsprovtagare i ett rör och fyra angav att de aldrig provtagit på olika nivåer vid samma punkt. De alternativ som användes var nested rör, dvs. ett knippe med flera rör med filter på olika nivåer men i ett och samma borrhål, kluster, dvs. flera rör väldigt nära varandra men med filter på olika nivåer, CMT-metoden, som är ett rör med flera kanaler som har öppningar på flera nivåer och provtagning med lågflödesteknik i ett och samma rör men vid olika nivåer.

80 % av de tillfrågade kände till passiv provtagning av grundvatten, 50 % av dem kände till passiva diffusionsprovtagare och av de 50 % hade 30 % använt tekniken.

2.2 Historik

Klorerade lösningsmedel eller klorerade alifatiska kolväten, som de också kallas är en grupp av kolväten där en eller flera väteatomer byts ut mot kloratomer. Den grupp som kommer att behandlas här är omättade alifatiska kolväten, som tillhör gruppen etener. Inom den gruppen är det framför allt perkloreten och dess nedbrytningsprodukter; trikloreten, dikloreten (har flera isomerer) och vinylklorid. Klorerade lösningsmedel framställs genom att klorera de lättaste alkanerna, alkenerna och alkynerna, vilka vanligen erhålls från petroleum. Vid kloreringen erhålls en blandning av olika klorerade kolväten som sedan måste destilleras för att nå önskad renhet.

De är vanligt förekommande inom industrin och har använts i flera decennier, då främst som fläcklösare (kemt看tt), avfettningsmedel (metalldelar och hudar), innehåll i plaster och färgborttagning. De många användningsområdena har framförallt historiskt gjort att de använts mycket flitigt och förbrukningen kulminerade under mitten av 1970-talet då den uppgick till 20 000 ton/år [1]. Förbrukningen har stadigt gått nedåt dels beroende på bättre teknik med recirkulerande vätskor, ändrad produktionsteknik och ändrade renlighetskrav och dels beroende på ändrad kemikalielagstiftning. Både perkloreten och trikloreten är förbjudna i konsumentprodukter i Sverige på grund av att de är hälsofarliga. De får användas med dispens och finns inom industri och tvätteriverksamhet. Sedan 1993 och fram till 2007 har förbrukningen av TCE minskat från dryga 4500 till 180 ton/år och för PCE från knappt 2400 till 300 ton/år (fig. 1)[2]. Klorerade lösningsmedel har hanterats på tusentals platser runt om i Sverige, i allt ifrån stora industrier till små verkstäder. Detta har i sin tur lett till att det finns många områden som idag är förorenade med klorerade lösningsmedel. Dess uppträdande och spridning i miljön orsakas av platsbunden verksamhet ex. petroleumhantering och industri eller genom olyckor vid ex. olje- och kemikalietransporter.



Figur 1. Användning av klorerade lösningsmedel i Sverige från 1993 – 2007. [2]

2.3 Egenskaper

Hur ett ämne beter sig i naturen, i olika medier eller bland andra ämnen beror på dess fysikaliska och kemiska egenskaper. För att kunna uppskatta risker och spridning måste dessa beaktas i en undersökning. De flesta klorerade lösningsmedel är färglösa vätskor i rumstemperatur och så är även de som behandlas här med undantag av vinylklorid, som är en gas i rumstemperatur. Vinylklorid och DCE är mycket brandfarliga och PCE och TCE är mycket svårantändliga. Ämnena är mycket flyktiga och kallas därför även VOC, flyktiga organiska ämnen. De har ofta en mycket karaktäristisk söttaktig lukt och luktar just lösningsmedel. De tillhör förutom vinylklorid, gruppen DNAPL (dense non aqueous phase liquids), vilket innebär att de har högre densitet än vatten. De kan förekomma i många olika faser; fri fas, lösta i vatten, gasfas och som residualfas, bundet i marken. De många förekomstsätten och dess egenskaper gör att en förorening av klorerade lösningsmedel blir svår att kartlägga. De är dessutom toxiska redan i mycket små koncentrationer.

Namn	Cas.nr	Densitet (kg/l) 20°C	Löslighet (mg/l) 25°C	Henrys Konstant (atm-m ³ /mol)
Perkloreten,	127-18-4	1,62	150	0,015
Triklloreten,	76-01-16	1,46	1 100	0,0091
1,2- <i>cis</i> -Dikloreten	156-59-2	1,28	3 500	0,0037
1,2- <i>trans</i> -Dikloreten	156-60-5	1,26	6 300	0,0072
1,1-Dikloreten	75-35-4	1,22	2 250	0,018
Vinylklorid	75-01-4	gas	1 100	0,315

Namn	Ångtryck (mm/Hg)	Log K _{ow}	Molekylformel	K _{oc} (l/kg)
Perkloreten,	17,8	2,6	C ₂ Cl ₄	106,8
Triklloreten,	57,9	2,38	C ₂ HCl ₃	67,7
1,2- <i>cis</i> -Dikloreten	208	0,7	C ₂ H ₂ Cl ₂	43,79
1,2- <i>trans</i> -Dikloreten	324	0,48	C ₂ H ₂ Cl ₂	43,79
1,1-Dikloreten	600	1,84	C ₂ H ₂ Cl ₂	35,04
Vinylklorid	2 660	1,38	C ₂ H ₃ Cl	24

Tabell 1. Kemiska och fysikaliska egenskaper för VOC.[3,4,5]

I tabellen anges ett antal fysikaliska och kemiska egenskaper för klorerade lösningsmedel. Antal halogener påverkar ämnets egenskaper. Fler kloratomer ger högre densitet och mer hydrofoba egenskaper (log K_{ow}) hos ämnena och färre kloratomer ger högre flyktighet (högre ångtryck). Vinylklorid är det enda ämnet av ovanstående, som är en gas vid rumstemperatur. Hur molekylstrukturen ser ut påverkar också egenskaperna. Isomererna av dikloreten har exakt lika många kol, klor och väteatomer, men helt olika vattenlöslighet, flyktighet och hydrofobiska egenskaper.

2.3.1 Toxicitet och exponering

Människan kan exponeras för klorerade lösningsmedel från en rad olika källor. På arbetsplats genom direktexponering via huden eller genom inandning av gas, vilket kan ge yrsel och illamående och på sikt skador på nervsystem och njurar. Direktkontakt från förorenad jord är inte så vanligt, då föroreningarna är flyktiga och tyngre än vatten, vilket innebär att de rör sig nedåt i marken och sprids med grundvatten, som gas och i sprickor. Gasen bildas både vid

källområdet och från förorenat grundvatten. Exponering kan således ske via förorenat grundvatten eller via gaser som tränger in byggnader långt ifrån själva källan. Trikloret och tetrakloret är potentiellt cancerframkallande och bedöms som mutagena i kategori 3, vilket innebär att de möjligen ger ärftliga genotoxiska skador på människa. Vinylklorid är cancerframkallande och giftig medan DCE bedöms som farlig vid inandning och hälsoskadlig. De klorerade lösningsmedel som tas upp här är samtliga skadliga för vattenlevande organismer, vattenorganismer och kan orsaka skadliga långtidseffekter på vattenmiljön [2].

Trots att lösligheten i vatten för klorerade lösningsmedel är låg överstiger de gränsvärdena för dricksvatten avsevärt. Riktvärden för grundvatten utan vattenuttag saknas.

Ämne (µg/l)	Sverige [6]	USA [7]	Holland [8]	Löslighet 25°C
PCE	0,5*	5	40	150 000
TCE	0,5*	5	500	1 100 000
<i>cis</i> -DCE	VS**	70	10****	3 500 000
<i>trans</i> -DCE	VS**	100	10****	6 300 000
<i>1,1</i> -DCE	VS**	7	VS**	2 250 000
Vinylklorid	0,5	2	5	1 100 000

Tabell 2. Riktvärden för dricksvatten

*Dricksvatten anses otjänligt om sammanlagda halten av per- och trikloret överstiger 10 µg/l. **VS = värde saknas. ***Interventionvalues = om halten överstiger värdet behöver åtgärd utföras. Gäller endast om vattnet är en dricksvattentäkt. ****Gränsvärdet är 20 µg/l och gäller för summan av *cis*- och *trans*-DCE.

Ämne (µg/l)	Naturvårdsverket*	EU**
PCE	3,5	10
TCE	20	10

Tabell 3. Riktvärden för ytvatten. * Naturvårdsverket 2005 ** vattendirektivet 2000/60/EC [3].

2.4 Spridningsmekanismer

För att en spridning överhuvudtaget ska ske måste källan vara tillräckligt stor, marken måste vara permeabel, det måste finnas vatten som kan lösa och transportera ämnet och marken måste kunna transportera vattnet i tillräcklig omfattning. Hur stor spridningen blir påverkas av en rad faktorer såsom geologi, grundvattnets flödesriktning och hastighet, mängden förorening, vattenlöslighet, densitet, ångtryck, sorption och nedbrytning. Spridning av föroreningen kan ske:

- som fri fas genom mark/vatten
- löst i vatten
- genom förångning
- via sorption
- via nedbrytning

Icke vattenlösliga föroreningar eller NAPL, Non Aqueous Phase Liquids är föroreningar som inte eller till mycket liten del löser sig i vatten och om de finns närvarande i tillräckligt stor mängd uppträder de som fri fas i vattnet [4]. Det finns två typer av NAPL, dels LNAPL (Light Non Aqueous Phase Liquids), som har lägre densitet än vatten och dels DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquids), som har högre densitet än vatten. Om föroreningen är en LNAPL, som ex. olja eller diesel kommer spridningen ske ovanpå grundvattenytan och föroreningen kommer att flyta med och breda ut sig horisontellt. Den lilla del av föroreningen som löser sig kommer att följa med grundvattnet i grundvattenriktningen och bilda en föroreningsplym med utgångspunkt från källan (Figur 2). Transport av detta slag kallas advektion [4]. Klorerade lösningsmedel med undantag av vinylklorid är sk. DNAPL och de kommer följaktligen att röra sig gravimetriskt genom marken tills de når ett lager med mycket låg permeabilitet. Detta lager kan vara tät lera eller en bergrund utan större spricksystem. En vätska som är tyngre än vatten kommer att röra sig både med och mot grundvattnets flödesriktning och den kommer att kunna ackumuleras i sänkor eller sprickor under grundvattnet, vilket innebär att den kan spridas i alla riktningar från källan. Den fria fasen kan sedan fungera som en sekundär källa och långsamt lösa sig till gas- eller vattenfas, vilket kan pågå under mycket lång tid. Den nedåtgående rörelsen motverkas av kapillärkrafter som kommer att hålla kvar en del av föroreningen i markens porer. Den kvarhållna delen kallas residualfas eller ganglia [5]. Hur mycket som hålls kvar beror på kornstorlek och vatteninnehåll.

11

2.4.2 Rörlighet i mark och vatten

En förorening som fastläggs i marken löper inte lika stor risk att spridas till skyddsobjekt eller andra känsliga områden. Ju hårdare ett ämne binds i marken desto mindre risk för spridning. De klorerade lösningsmedlen har låg löslighet i vatten och de är vanligen hydrofoba. De klorerade lösningsmedlen är giftiga redan vid låga koncentrationer och kommer trots sin låga löslighet att kunna förorena stora områden. Vattenlösligheten varierar från 150 mg/l (PCE) till 6300 mg/l (*t*-DCE) [4], vilket innebär att ökad nedbrytning ger ökad potential för att lösas i vatten och därmed spridas. Dess hydrofoba egenskaper ökar med antalet kloratomer (halogener) i molekylen och perkloreten är således mer hydrofob än dikloreten. De klorerade lösningsmedlen är mindre hydrofoba och mer vattenlösliga än exempelvis polycykliska aromatiska kolväten eller polyklorerade bifenyler och påverkas därför inte av sorption i lika hög grad som de. Storleken på adsorptionen styrs av jordens innehåll av naturligt organiskt kol. CAH kan i en akvifer med lågt innehåll av naturligt organiskt kol och hög hydraulisk konduktivitet transporteras flera kilometer [3]. Klorerade lösningsmedel adsorberas till fasta partiklar som är mindre polära än vatten, exempelvis lerpartiklar och organiskt material [4]. Sorptionen i marken sker vanligtvis till motsatt laddade markpartiklar. De flesta markpartiklar är laddade. De flesta är negativt laddade som ex. lermineral och andra är positivt laddade som exempelvis aluminium- och järnhydroxider och därför finns det fler positioner där laddade partiklar kan bindas än oladdade [11]. Om en molekyl/partikel är oladdad/opolär och hydrofob finns det således väldigt få platser att bindas till och den blir mer rörlig i marken, vilket är fallet med klorerade lösningsmedel. Alla markpartiklar är dock inte laddade och många hydrofoba ämnen binder till organiskt material i marken. Vissa organiska material som ex. humusämnen, som trots att de vanligen ses som anjoner, har speciella egenskaper, som innebär att delar av molekylen är opolär och andra delar polär och vissa delar således är hydrofila och andra är hydrofoba [12]. De opolära klorerade lösningsmedlen kan binda till de hydrofoba delarna genom hydrofob interaktion, dvs. molekylen binds/pressas samman på grund av dess hydrofobicitet som repelleras av de omgivande vattenmolekylerna eller genom Van Der Waals krafter [13]. Laddningarna är pH-beroende och humusämnenas polaritet avtar med sjunkande pH därför kommer ett lägre pH leda till högre sorption av CAH [12]. Fastläggningen i marken fungerar enbart som en bromsande effekt och när koncentrationen avtar i por/grundvatten kommer desorption ske och ämnena frigörs igen.

2.4.3 Fördelning vätskefas - gasfas

Klorerade lösningsmedel har ett högt ångtryck, vilket innebär att de är flyktiga och kan evaporera till omgivningen. Tyngre mer klorerade ämnen (PCE) är mindre flyktiga än monoklorerade ämnen (VC). Klorerade alifater undantaget vinylklorid, har dessutom en tyngre gasfas än vattenånga vilket leder till att gasen kan sjunka och lägga sig på grundvattenytan där den diffunderar till vattnet. Ämnen som tillhör gruppen VOC har en stor potential för volatilisering från grundvattnet till porluften i den omättade zonen och luftströmlar i zonen drar med sig gaserna upp, vilket kan ge spridning till atmosfär eller ovanliggande byggnader [5]. Betydelsen av volatilisering minskar ju djupare ner under grundvattenytan föroreningen befinner sig och redan efter 1 meter är den försumbar [4]. Den gas som avdunstar från grundvattnet och fri fas och den gas som diffunderar från residualfas, till porluften i den omättade zonen, kan föras till den mättade zonen genom att lösa sig i infiltrerande vatten och följa med ner till grundvattnet. Fördelningen mellan fri- och gasfas beräknas med Raoult's lag och fördelningen mellan gas- och vätskefas styrs av Henry's lag (ekvation 1, bilaga 2) [5]. Den senare gör gällande att vid konstant temperatur kommer mängden av en gas som löser sig i vätska vara proportionell mot gasens löslighet och gasens partialtryck, dvs. halten i luften är direkt proportionell mot halten i vattenfasen. Konstanten är beroende av

temperatur och tryck. Om temperaturen ökar eller trycket minskar kommer mer av ämnet att befinna sig i gasfas [13].

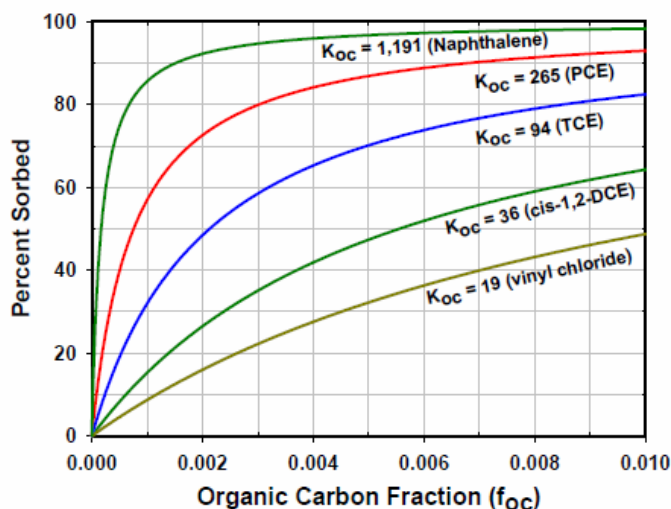
2.4.4 Fördelning fastfas - vätskefas

Hur mycket av ett ämne som kan förväntas finnas i vätskefasen och hur mycket som sorberat till fast material kan visas genom fördelningskonstanten K_d (ekvation 2, bilaga 2). K_d är en ämnesspecifik konstant och påverkas därför inte av jordens eller sedimentets egenskaper. Fördelningen som beräknas med ekvation 2 är linjär och tar därför ingen hänsyn till att antalet tillgängliga positioner att adsorberas till i marken, minskar med ökad adsorption [4]. Beträffande hydrofobiska organiska ämnen, som binder främst till organiskt material, är det mer rättvisande om fördelningen normaliseras till halten organiskt kol (oc) i matrisen (f_{oc}) genom beräkning av K_{oc} (ekvation 3, bilaga 2) [14]. Då K_{oc} värdet beräknas utifrån halten organiskt kol, vilket styr adsorptionen, kan K_{oc} värdet användas som ett mått på ämnets rörlighet. Ett högt K_{oc} indikerar starkare sorption än ett lågt, exempelvis har PCE högre K_{oc} än DCE och sorberas mer (fig. 3). Detta visar även att ett ämne med högre kloreringsgrad sorberar mer än ett med lägre [15]. I tabell 4 anges rörlighet i förhållande till K_{oc} . De klorerade lösningsmedlen som tas upp här har ett K_{oc} -värde mellan varierar 24 och 106, vilket indikerar på hög eller mycket hög rörlighet i marken. Halten organiskt kol i marken minskar med djupet och därför kommer sorptionsförmågan också att avta med ökat djup.

K_{oc}	Rörlighet
<50	Mycket hög rörlighet
50-150	Hög rörlighet
150-500	Medel rörligt
500-2000	Låg rörlighet
2000-5000	Något rörligt
>5000	Orörligt

Tabell 4 Rörlighet i mark i förhållande till K_{oc} värdet [16].

K_d och k_{oc} används till att konvertera kvalitetskriterier från vatten till kvalitetskriterier för jord och trots att användningen av fördelningskonstanterna (K_d och K_{oc}) är allmänt utbredd är de faktiskt inte är konstanta utan kan variera med en faktor 10 – 100. Denna variation orsakas, för hydrofoba organiska ämnen, av sotinnehållet i den fasta matrisen. Variationen får ett mycket stort genomslag vid bedömning av human- och ekotoxikologiska riskbedömningar, då den biotillgängliga fraktionen får en felmarginal på samma faktor. Enklaste sättet att minimera felmarginalen i bedömningarna är att mäta koncentrationen fritt lösta organiska miljögifter i jordar (por- och grundvatten), vilka sedan kan jämföras med vattenkvalitetskriterier, som direkt har härletts från toxicitetstest. Organismer kan enbart ta upp HOC via den fria vattenfasen, eftersom de står i jämvikt med den omgivande vattenfasen. Denna biotillgängliga del representeras av koncentrationen fritt lösta HOC [14].



Figur 3. Fördelningen mellan förorening bunden i jorden mot förekomsten av organiskt i marken [15].

2.5 Nedbrytning

Nedbrytningen går ut på att den klorerade föreningen får färre och färre kloratomer i molekylen för att slutligen brytas ned till koldioxid och vatten alternativt till den ofarliga molekylen eten. Processen sker naturligt, men för att det ska vara effektivt krävs speciella förutsättningar. Nedbrytning av klorerade kolväten kan ske abiotiskt, co-metaboliskt eller mikrobiellt. Vilka nedbrytningsreaktioner som sker beror främst på syretillgång, redoxförhållanden, kolkällor och mikroorganismer.

2.5.1 Abiotisk nedbrytning

Den abiotiska nedbrytningen sker framförallt under anaeroba och reducerande förhållanden genom eliminations- eller substitutionsreaktioner. De reaktioner med störst inverkan är hydrolys och dehydrohalogenation, vilka också är de vanligaste. I den senare sker elimination av både en klor- och en väteatom samtidigt och ersätts av en dubbelbindning och i hydrolysen substituerar en kloratom mot en hydroxylgrupp. Andra abiotiska reaktioner är diklorelimination och hydrogenolys [4].

2.5.2 Co-metabolisk nedbrytning

Co-metabolisk nedbrytning kan ske såväl anaerobt som aerobt. Det är en relativt ovanlig och mycket långsam process som sker slumpartat. Den co-metaboliska nedbrytningen är en mineraliseringsprocess med koldioxid som slutprodukt. I den co-metaboliska nedbrytningen har mikroberna ingen egentlig nytta av nedbrytningen. När mikroorganismerna bryter ner en kolkälla använder de enzymer. Dessa enzymer bryter inte bara ner den tilltänkta kolkällan, utan kan dessutom om enzymet kommer i kontakt med alifaten, katalysera nedbrytningen av den klorerade alifaten. Den här nedbrytningen sker utan någon energivinning för mikroberna och är inte enbart av godo. Nedbrytningsprodukten från alifaten kan hämma mikrobernas enzym så att den normala nedbrytningen blir hämmad. Den aeroba nedbrytningen är en process som har betydelse främst för låg- till medelklorerade alkener. Den anaeroba processen är mindre känd [1].

2.5.3 Mikrobiell nedbrytning

Den mikrobiella nedbrytningen kan ske anaerobt, aerobt eller via kometabolism och huruvida de klorerade kolvätena fungerar som elektronacceptorer eller elektrondonatorer beror på syretillgången. Klorföreningens oxiderade tillstånd ökar med antalet kloratomer, vilket betyder att en PCE-molekyl har högre oxiderat tillstånd än en DCE-molekyl [1].

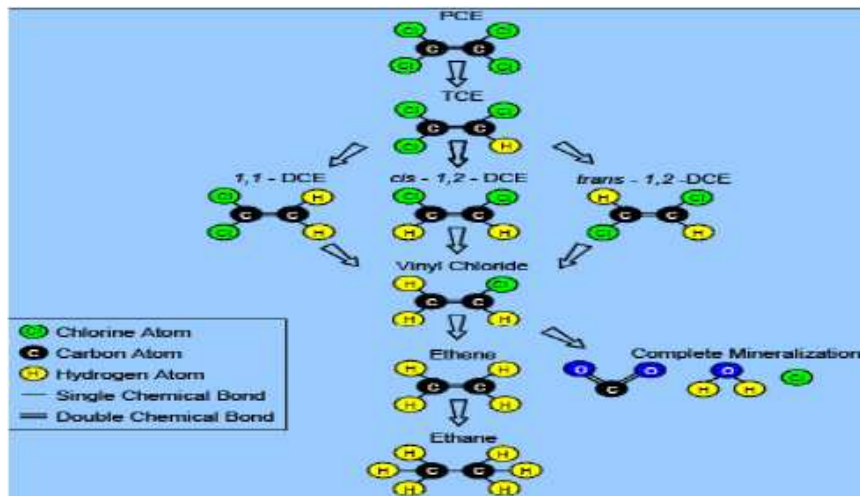
Oxidation sker främst under aeroba förhållanden och då fungerar kolvätet som elektrondonator. Oxidationen av lågklorerade kolväten, som ex DCE och VC, vilka är mer reducerade, sker genom att kolvätet används som kol- och/eller energikälla av mikroorganismerna. I processen mineraliseras föreningen genom att de bryts ned till koldioxid, vatten och klorid. Reaktionen går snabbast i aeroba miljöer, men kan ske vid ett stort redoxintervall. Energiutnyttjandet för mikroberna blir sämre ju lägre redox det är och därmed blir nedbrytningshastigheten lägre. Samma redoxförhållande ger dock olika nedbrytningshastighet för föreningar med olika antal klor. Snabbast bryts lågklorerade alifater som vinylklorid ner [1].

Reduktiv deklorering eller halo-respiration, är den viktigaste nedbrytningsprocessen för högklorerade alifater. Processen innebär att molekylens kloratomer gradvis substitueras mot väteatomer med hjälp av mikroorganismer. Den termodynamiska energin, som skapas vid deklorering är hög och för mikroberna är processen kopplad till celltillväxt. Reduktiv deklorering sker även på måttligt klorerade föreningar, men ju lägre kloreringsgrad molekylerna har desto mindre benägen är den att fungera som elektronacceptor, vilket gör den mer lämplig för oxideringsprocesser. Nedbrytningsprocessen går vanligtvis långsammare ju färre klor föreningen har [3].

För att reduktiv klorering ska ske optimalt krävs vissa förutsättningar:

- Det ska finnas tillgång till klorerade föreningar i högt oxiderat tillstånd ex. PCE, TCE. Ju mer reducerad en förening är desto mindre termodynamisk energi kan bakterier utvinna och för att bakterierna ska finna det gynnsamt att reducera måste det finnas tillgång till högt oxiderade föreningar [17].
- Det måste finnas reducerande bakterier. Olika bakterier reducerar de klorerade föreningarna olika långt. Det finns vanligtvis tillgång till bakterier som kan reducera PCE till TCE och vidare till *cis*-DCE, men ofta saknas bakterier som kan reducera *cis*-DCE och VC vidare till eten. Vissa bakterier är känsliga för acetat, vilket bildas vid lågt redox. *Dehalococcoides ethenogenes* reducerar PCE ända ner till eten, ev. till etan [1].
- Det ska vara en syrehalt under 0,5 mg/l för att reduktionen ska vara möjlig. Det är dock inte troligt att reduktionen initieras redan vid den koncentrationen utan det bör vara reducerande förhållande [4].
- Nitrat halt som understiger 1,0 mg/l. Nitratreduktionsprocessen använder mycket väte och det minskar vätgashalten i matrisen, vilket är missgynnsamt för reduktiv klorering [4].
- Låg redoxpotential. Först när allt syre och nitrat reducerats och det trevärda järnet börjar reduceras istället är förutsättningarna tillräckligt bra för reduktiv deklorering. Optimalt är det dock först när de reducerande förhållandena blivit så starka att reduktion av sulfat och koldioxid sker [1].
- Tillgång till extern kolkälla. Vid nedbrytningen används inte den klorerade föreningen som kolkälla för organismerna, utan det krävs en annan källa ex. andra kolväten eller annat organiskt material [4].
- Tillgång till vätgas som elektrongivare. Förutom tillgång på deklorerande bakterier bör det finnas bakterier som kan producera väte. Vätet produceras genom fermentation av organiska föreningar ex humus, naturliga organiska syror eller antropogena föreningar. Fermentation är viktigast vid mycket låga redoxpotential [1].
- Bäst sker reduktionen om pH ligger mellan 5-9 och temperaturen överstiger 4°C [4]. Den mikrobiella aktiviteten är effektivast runt 20°C.

Den reduktiva dekloreringsprocessen går från högklorerade PCE via intermediärer med allt lägre kloreringsgrad till eten eller koldioxid, vatten och klorid. Processen beskrivs i figur 4.



Figur 4. Reduktiv dekloreringsprocessen av PCE till eten/etan. Den mest förekommande nedbrytningskedjan ligger som ett rakt led i mitten och alternativa intermediärer eller processer visas vid sidan om, ex. den oxidativa process där vinylklorid mineraliseras till koldioxid, vatten och klorid [1].

För att få till en fullständig nedbrytning behövs både aeroba och anaeroba förhållanden. I inledningsskedet när högklorerade alifater ska reduceras krävs en starkt reducerande miljö, men för total mineralisering måste ett redox skifte äga rum så att anoxiska eller aeroba processer (ex deklorerings av DCE och vinylklorid till eten) kan ske [1].

3. Provtagningsteknik

För att möjliggöra en korrekt analys av föroreningens utbredning är det viktigt att provtagningsmetoden väljs så att proverna blir tillräckligt många, ger en representativ bild av området, har hög reliabilitet samt kan utföras så enkelt och billigt som möjligt. Målet med själva provtagningen är att samla in ett representativt grundvattenprov. Det innebär att påverkan från yttre faktorer som exv. turbiditet, kontaminering, luftning eller gasavgång bör minimeras. Vid provtagning av klorerade alifater, som kan förekomma i så många faser och kan spridas i så många riktningar, så är det extra viktigt att metodiken anpassas till föroreningens speciella egenskaper. De kan förekomma som fri fas ovanpå ett lågpermeabelt lager i botten av akviferen och/eller finnas på flera olika nivåer och ha spridits i flera olika riktningar. Trots sin låga vattenlöslighet kan klorerade lösningsmedel spridas flera kilometer nedströms. Föroreningsplymen blir då lång och med varierande tjocklek och föroreningskoncentration. En kartläggning av plymens och föroreningens tredimensionella utbredning kräver multinivåprovtagning eftersom såväl tjocklek som bredd är av intresse och då föroreningskoncentrationer och intermediärer varierar över areal och djup. En kartläggning av en grundvattenförorening som ska ligga till grund för en riskbedömning behöver ett stort antal grundvattenprover. Det är då bra att försöka minimera kostnader för utrustning, etablerings- och provtagningstid så att kostnad/prov blir så låg som möjligt utan att kvaliteten åsidosätts.

3.1 Vakuumenteknik

Sugpump- pumpen skapar ett vakuum som suger upp vattnet till ytan. Sugpumpen kan konstrueras enkelt och drivas av en gammal cykelpump med vända backventiler eller en akvariepump med tryckkärl [18].

3.1.1 Peristaltisk pump

Peristaltisk pump- består av en pumpenhet som kan drivas elektriskt eller handhas med en vev. En kortare mjuk flexibel slang träs runt rotorn och till denna fäst en styv slang som förs ned i röret. Det roterande hjulet som finns i pumpenheten pressar ihop slangen medan det roterar, så att ett vakuum/undertryck uppstår i slangen. Vattnet sugas då upp till ytan och kan tas omhand i ett uppsamlingskärl. Njus rekommenderar teflonbelagd polyetenslang [19]. Provet kommer enbart i kontakt med slangen och flödes hastigheten kan varieras genom att reglera hastigheten på hjulet. Uppstår bubblor ska flödet minskas [18].



Figur 5. Peristaltisk pump. Till vänster elektrisk pump och till höger manuell pump med stativ [20].

Begränsningar:

- Den maximala lyfthöjden för en sugpump är ca 7-8 meter och om provtagningen ska ske djupare måste annan utrustning användas [18, 21,19].
- Vattnet utsätts för undertryck vilket kan leda till gasavgång, vilket inte gör den lämplig för VOC, sVOC och andra luftkänsliga parametrar [18, 21,19]. Laboratorietester har visat att peristaltiska pumpar kan ge 9 – 13 % negativ avvikelse i förhållande till andra metodens resultat [22].
- Den mjuka slangen som används inne i pumpenheten är ofta sorptionsbenägen, vilket innebär det finns risk för sorption av förorening i den del av slangen som ansätts av rotern. Sorptionen kan motverkas genom användning av ett evakueringskärl för själva pumpenheten [1].
- Flödeshastighet kan vara en begränsning om stora volymer ska omsättas [21] NJUS [19] anser att pumpen ej bör användas vid provtagning enligt lågflödesmetoden (Low-flow sampling)

Fördelar:

- Enkel att handha [19].
- Lämplig i smala grundvattenrör (2´´) [19].
- Grundvattenröret kan sugas rent från material ex. sand och silt [18].
- Kan användas för både omsättning och provtagning, men är ej lämplig för omsättningspumpning av större vattenvolymer än ett 10-tal liter [18] ej heller för andra ämnen än oorganiska [19].
- Widemier anser att peristaltiska pumpar kan användas för att ta prov med minimal störning genom att pumpa med lågt flöde [21].
- Kan användas för provtagning av oorganiska ämnen [19].
- Provet kommer inte i kontakt med pumpen utan endast med slangen, som kan ligga kvar i röret (dedikeras) eller bytas ut till nästa provtagning, vilket reducerar risken för korskontaminering [19, 21].
- Ingen dekontaminering krävs, men slangarna måste bytas mellan provtagningarna njus
- Enkelt att koppla ihop med flödescell [21].

3.2 Tryckpump/dränkbara pumpar

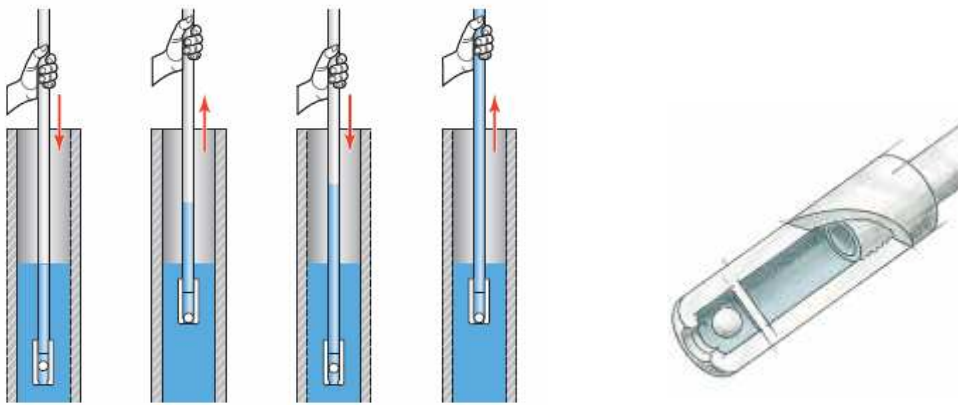
Det finns flera olika typer av tryckpumpar och de använder lite olika teknik för att få vattnet upp till ytan, exempelvis med hjälp av en kolv, membran, kugghjul, spiral eller gastryck. Tryckpumpen sänks ner i röret och trycker upp vattnet till ytan. Pumparna kan trycka upp vattnet från ett djup av runt 100 m och med ett flöde på upp till ett tiotal liter per minut. Det är praktiskt att använda dränkbara pumpar om stora volymer vatten ska omsättas eller om det ska ske på djup över 7,5 meter.

3.2.1. Waterrapump/tröghetslyftpump/inertial pump

Waterrapumpen kopplas direkt på slangen. Pumpen består av en envägs backventil som är fäst till styv matarslang. För att slangen ska sitta säkert har bottenventilen en konisk gänga i ena änden. I ventilen, som görs i rostfritt stål eller teflon, finns en backventil/klaff i form av en kula. Kulan fungerar som en pump genom att slangen skakas så att kulan rör sig i upp och ner.

Det krävs en rörelse i vertikalled på 15 -30 cm. Vattnet lyfts upp till ytan av det nya vattnet som trycks in när slangen förs nedåt (fig. 6). Skakningarna kan utföras manuellt eller mekaniskt. Användning av motoriserad pumpmekanism ger större volymer. Det vanligaste materialet för matarslangarna är HDPE (high density polyethylene), men det finns även i teflon. Pumparna finns i många olika dimensioner från 6 - 32 mm och de kan pumpa ner till ca 60 m. Flödet är en funktion av den i pumpen genererade kraften, vilket är beroende av provdjup, ventilstorlek, slanglängd och skakhastighet. Ju mindre diameter på pump och slang desto mindre flöde.

För att provtagning av VOC rekommenderar tillverkaren att pumpning sker till dess att ett stadigt flöde uppnåts och när pumpandet upphör kommer slangen att fortsätta rinna på grund av det gravitationella flödet kan lämna ostörda VOC-prover [23]. Vid provtagning av VOC bör HDPE-slangar undvikas och istället bör nylon eller teflon slang användas [1, 24].



Figur 6. Till vänster metodik för watterrapump [23] och till höger en schematisk bild av pumpen [1].

Begränsningar och nackdelar:

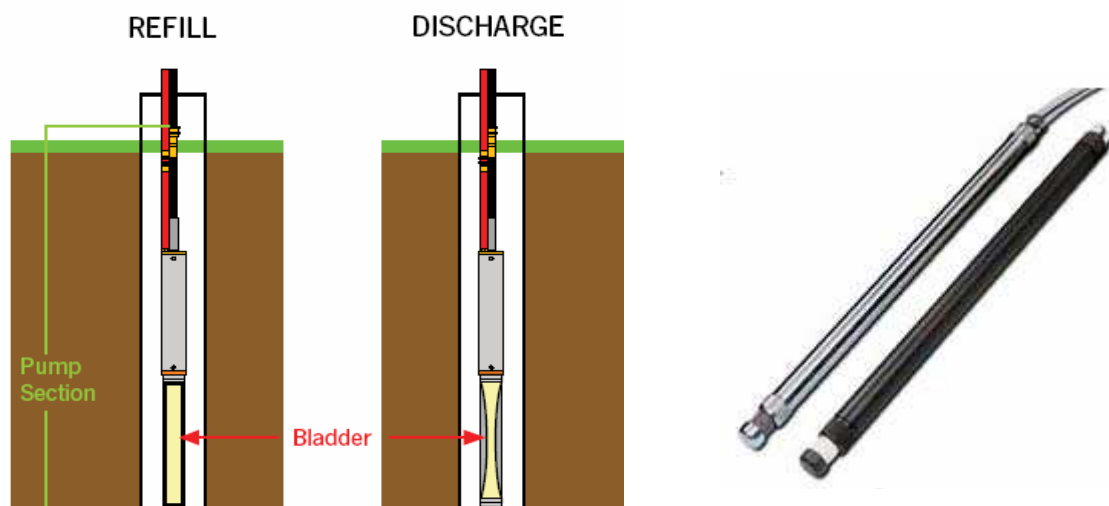
- Skapar mycket turbiditet och störning [19].
- Ger ett icke laminärt flöde [19].
- Metoden kan ge VOC-förluster på grund av den stora störningen, som de vertikala rörelserna orsakar [5, 19].
- Arbetskrävande att hantera manuellt vid högre vattenpelare än 15 -20 m.
- Slangen kan vika sig och göra det svårt att ta prover på större djup [1].
- Används en motoriserad pumpmekanism kan vibrationer uppstå som kan leda till förlust av pump ned i grundvattenröret [1].
- Vid användning i smala rör med låg återhämtning kan vattennivån sjunka märkbart och röret kan då bli luftat [19].
- Vissa anser att pumpen har en låg återvinningsgrad dvs, mängd uppumpat vatten i förhållande till antalet upp och nedgående rörelser i pumpningen [1].

Fördelar:

- Enkel att handha
- Metoden bra för flyktiga kolväten då vattnet inte utsätts för luft [18].
- Underhållsfri.
- Pumparna är billiga och kan användas som engångspumpar/dedikeras, vilket eliminerar risken för kontaminering.
- Vid dedikering försvinner arbetet med att dekontaminera pumparna och det är inte nödvändigt med fält- och tvättblanker, vilket reducerar tiden i fält [22] dock är det relativt enkelt att dekontaminera ventilerna vid behov [19].
- Kan användas för organiska och oorganiska ämnen.

3.2.2 Membran/blås/bladderpump

Membran/blåspump: pumpen består av en flexibel pneumatiska blåsa, ofta av teflon, vilken är inpackad i en stål- eller teflonbehållare. Blåsan regleras med hjälp av gas, som flödar ner i den yttre behållaren via en slang. Kontrollenheten står vid markytan och regleras med kompressorluft eller kvävgas från gasflaska. Blåsan kan på så sätt omväxlande tömmas så att vatten kan komma in genom den nedre ventilen eller fyllas så att vattnet trycks upp genom den övre ventilen och trycks vidare upp i röret. Den övre ventilen förhindrar att vattnet rinner tillbaka in i blåsan. Vattnet pumpas stötvis upp genom slangen och frekvensen regleras genom kontrollenheten [19]. Den vanligaste bladderpumpen är MicroPurge-pump [1]. Flödet kan justeras till att bli mycket lågt och metoden är en sk. lågflödesmetod, vilket innebär att den teoretiskt sett suger in vatten enbart vid den nivå den sitter [22]. Pumparna kan dedikeras till röret genom att de får sitta kvar i röret, på önskat djup mellan provtagningarna.



Figur 7. Metodik för bladderpumpar till vänster och till höger exempel på design [25].

Begränsningar och nackdelar:

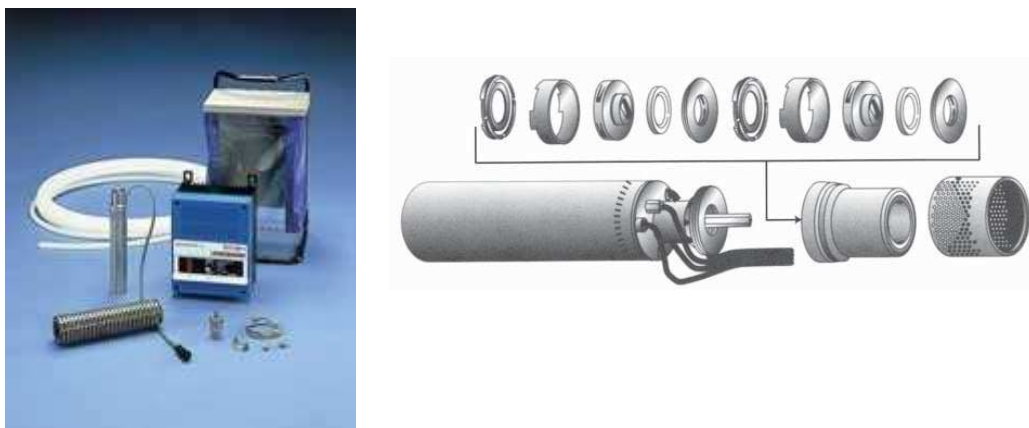
- Eftersom pumparna sänks ner i vattnet kommer pumpen i kontakt med vattnet på både in och utsidan, vilket kräver omfattande rengöring eller dedikerade pumpar annars är risken för korskontaminering stor [21]. Det är enbart pumpar med engångsblåsa som kan rengöras i fält enligt gällande metodik [19].
- Dedikerade pumpar skapar större kostnader.
- Beroende på vilket djup och med vilka flöden, som provet ska tas kan stora pumpar behövas, vilka kräver större grundvattenbrunnar [21].
- Stora djup kräver tillgång till mycket gas [19].

Fördelar:

- Kan användas för alla ämnen.
- Påverkan på VOC är liten (undantaget den som drivs med gas och som har direktkontakt gas-vatten) [18].
- Det låga flödet gör att influensradien blir mindre och prov kan tas med minimal störning, nju.
- Om pumpen kan regleras så kan den användas både för omsättningspumpning och för provtagning [18].
- Fungerar i djupa brunnar [21].
- Kan användas för provtagning av både organiska och oorganiska ämnen
- Enkel design och pålitlig teknik. I SGI V601 nämns att en bladderpump varit nere i ett grundvattenrör i 20 år och fortfarande är fullt fungerande [1].
- Pumparna finns i många olika storlekar.

3.2.3 Dränkbar elektrisk motorpump

Grundfos MP1 är en kombinerad enhet med både motor och pump, som är tillverkad i inert material. Vattenprovet som pumpas upp kommer enbart vara i kontakt med rostfritt stål eller teflon. Pumpen är av tvåstegsmodell med en centrifugal pump och en impeller. Pumpkammaren finns inuti en behållare som är kopplad till en strömkabel, vilken kan kopplas till elnätet eller en generator. För att undvika skarvar finns kabel i fasta längder som passar pumpens maximala verkningsdjup. Utanpå insuget sitter ett filter som ska hindra partiklar från att sugas in och blockera pumpen. Till strömkabeln är det möjligt att koppla en flexibel slang, ett matarrör eller en hållare för att fästa filterwiren. Motor och lager har ett internt kylsystem bestående av demineraliserat vatten, som ska smörja och förhindra överhettning. Lagren består av tungstensstål och keramer, vilka ska vara motståndskraftiga för slitage och ha en lång livscykel. Pumphastigheten styrs av en kontrollenhet med reglerbar frekvensomvandlare och ligger runt $1\text{m}^3/\text{h}$ på 70 meters djup [26]. För att inte riskera korskontaminering rekommenderar återförsäljarna dedikerade pumpar.



Figur 8. Till höger dränkbar elektrisk pump från Grundfos [26] till vänster schematisk bild [19].

Begränsningar och nackdelar:

- Beroende på vilket djup och med vilka flöden, som provet ska tas kan stora pumpar behövas, vilka kräver större grundvattenbrunnar [21].
- Kan användas till lågflödesprovtagning, men vid mycket låga flöden/hertz kan motorn stanna. För att starta om den krävs en initialt hög frekvens/flöde, vilket kan orsaka mobilisering av material från den omgivande formationen [19].
- Vid dekontaminering är pumpen relativt lätt att demontera, men det är många olika delar som ska rengöras och risk finns att delar försvinner i fält. För att spara tid vid provtagning kan sedan tidigare dekontaminerade utbytesdelar, användas så att enbart vissa delar behöver rengöras i fält [26].
- Kostnaderna ökar med dedikerade pumpar.
- En oönskad temperaturökning kan ske vid provtagning och omsättning med lågt flöde [19]

Fördelar:

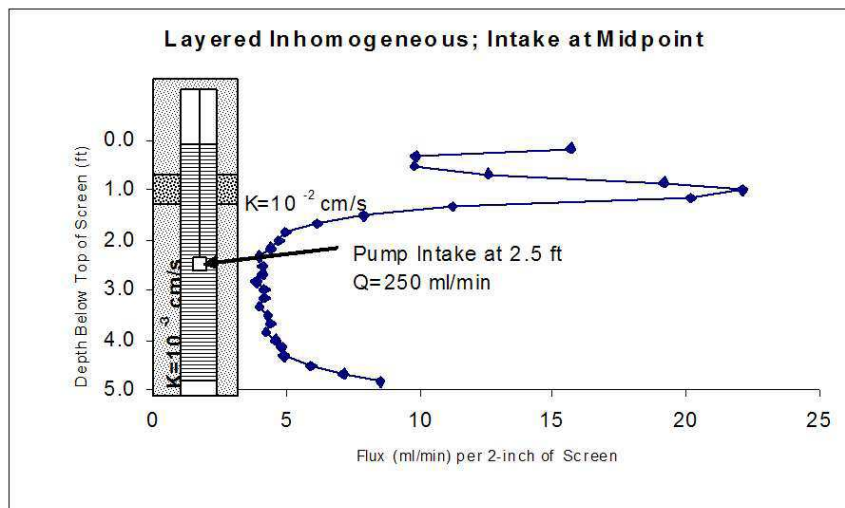
- Kan användas för alla ämnen.
- Pumpen är mångsidig, har liten vikt och går dessutom att demontera för dekontaminering. [19]
- Pumpen kan åstadkomma ett laminärt flöde med minimal risk för gasavgång [26].
- Pumpen kan regleras så kan den användas både för omsättningspumpning och för provtagning [18].
- En reglerbar enhet på markytan för finjustering av flödes hastighet så att den kan användas till lågflödesprovtagning [19]
- De mindre pumparna (som passar ett 5'' rör) fungerar i brunnar upp till 90 meter [21].

3.3 Lågflödesteknik (Low-flow)

Lågflödestekniken är inte en provtagningsmetod i sig utan den utförs med hjälp av konventionell utrustning som ex, bladder-, peristaltiska- eller dränkbara elektriska pumpar. Lågflödestekniken syftar till att förflyttningen av grundvatten från formationen genom rörslitsen ska vara så långsam att flödet inte ger någon avsänkning (max +/- 30 cm) [1], inte skapar turbiditet eller ger några kemiska förändringar på vattenvolymen. För att det ska vara möjligt att ta prover med rätt flödes hastighet bör någon slags beräkning eller test av grundvattnets flödes hastighet göras. Provtagningen sker efter det att de kemiska basparametrarna (pH, konduktivitet, temp osv.) stabiliserats. Stabilisering anses vara när parametrarna varierar med högst +/- 10 % [27]. Parametrarna kan mätas med hjälp av en flödescell som mäter kontinuerligt på det uppumpade vattnet. Flödet varierar, men ligger vanligtvis mellan 0,1 – 1 liter/minut och beror på rörutformning, platsspecifika egenskaper och geologi [27]. Flödet bör kontrolleras regelbundet under provtagning och omsättning. Skillnaden mellan traditionell omsättning och lågflödestekniken är att det stagnanta vattnet utanför filterområdet inte påverkas av omsättningen. Den enda omsättning som krävs vid lågflödesprovtagning är omsättning av volymen inne i själva pumpen och slangen [28]. Genom att vattnet ovanför och nedanför filtret inte påverkas kan turbiditet på grund av botten sediment eller från formationen samt risken för luftning av provet minimeras. För att flödet genom röret ska vara representativt för formationen krävs att röret är designat, konstruerat och monterat enligt gällande normer [18].

Begränsningar och nackdelar:

- Då flera olika pumpar kan användas har lågflödestekniken samma begränsningar som de använda pumparna, ex begränsat djup, risk för gasavgång, problem vid låga varvtal osv.
- Lågflödestekniken bör inte användas för provtagning av DNAPL och LNAPL [27].
- En högre initial kostnad på grund av dedikerade pumpar.
- Längre etableringstid i fält
- Senare studier har visat att metoden påverkar hela filterlängden vid pumpning och därför representerar ett medelvärde av koncentrationen över filterlängden [29]. Det största flödet är vid toppen och botten av filtret om inte formationen är mycket heterogen då flödet är störst i det mest permeabla lagret (fig.9) För filterlängder upp till 6 meter är flödesmönstret oförändrat oavsett flödes hastighet och filterlängd. Det har dessutom ingen betydelse var på filterlängden som pumpen placeras. [30].
- Även om tekniken skapar mindre störning vid drift ska den inte användas för provtagning innan formationen haft möjlighet till återhämtning och basparametrar stabiliserats, vilket är minst 24 timmar [31].
- I riktigt lågpermeabla formationer har metoden begränsad användning [31].
-



Figur 9. Beskrivning av flödet vid lågflödespumpning av heterogen formation [30].

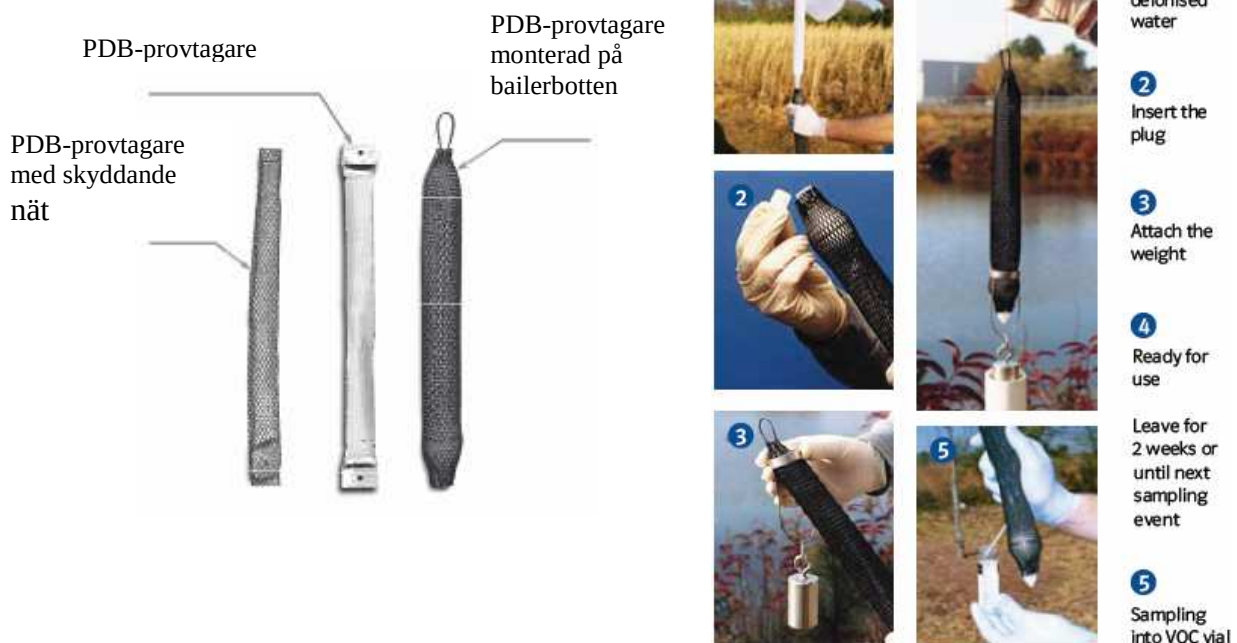
Fördelar:

- Kan användas för provtagning av organiska och oorganiska ämnen och ger ett representativt prov för den rörliga delen föroreningen (löst och kolloidal form)
- Kräver små omsättningsvolym, 3 x filter- och pumpvolym eller tills parametrarna stabiliserats.
- Kan utföras med mindre pumpar då flödet inte måste vara kraftigt, förutsatt att flödes hastigheten i pumpen kan finjusteras.
- Det låga flödet minskar risken för gasavgång och luftning.
- Skapar liten störning i formationen, vilket även minskar behovet av provfiltrering. Detta ger möjlighet att kvantifiera den totala mobila föroreningsbelastningen, inklusive kolloida partiklar [32].
- Tekniken ger ökad tillförlitlighet och precision samt reducerar variabiliteten, genom minskad påverkan på formationen, reducerad mixning och utspädning.
- Dedikerade pumpar med lågflödesprovtagning skapar goda förutsättningar för repeterbarhet.

3.4 Passiv diffusions provtagare (PDB)

Metoden bygger på Ficks lag om diffusion. De föroreningar som förekommer utanför provtagaren finns i högre koncentration än de som finns inuti eftersom den enbart innehåller avjoniserat vatten. Så länge som det förekommer en koncentrationsgradient kommer systemet sträva efter jämvikt och föroreningarna diffunderar genom membranet (fig.11). Om koncentrationen blir lägre utanför kommer föroreningen vandra i motsatt riktning istället tills ny jämvikt inställt sig. Resultatet representerar då de kemiska förändringarna som skett under den senaste tiden av jämviktsperioden, oftast mellan 48-166 timmar beroende på vattentemperatur och förorenande ämnen.

En PDB provtagare består av en 30 - 50 cm lång plastslang av polyetylen med låg densitet, LDPE (low density polyethylene) som är försluten i båda ändar. Slangen fylls med avjoniserat vatten och försluts med en skruvkork. För att skydda provtagaren förs den in i ett näthölje av polyetylen. Detta skydd används även till att fästa provtagaren vid ett förbestämt djup, till en tyngd eller till en annan PDB-provtagare vid multiprovtagning. Den vanligaste diametern för brunnar med en storlek på 50 mm är runt 30 mm men det förekommer även i andra storlekar för att passa in i andra brunnar. Normalt är den rekommenderade väntetiden 2 veckor för att alla ämnen ska ha nått jämvikt och för att brunnen ska ha stabiliserats sig från störningen vid nedsättningen. Jämviktstiden kan dock vara längre för större provtagare [33]. PDB-provtagaren sänks ned i grundvattenröret fäst i en lina och positioneras vid brunns filter eller öppna del med hjälp av en tyngd eller genom att fästas på ett stelt rör. När jämviktsperioden är över hissas provtagaren upp och ett delprov från provtagaren överförs till en vial genom att sticka hål i slangen med ett tunt plaströr. Vialen förseglas och skickas till laboratorium för att sedan analyseras med standardmetoder för grundvattenanalys.



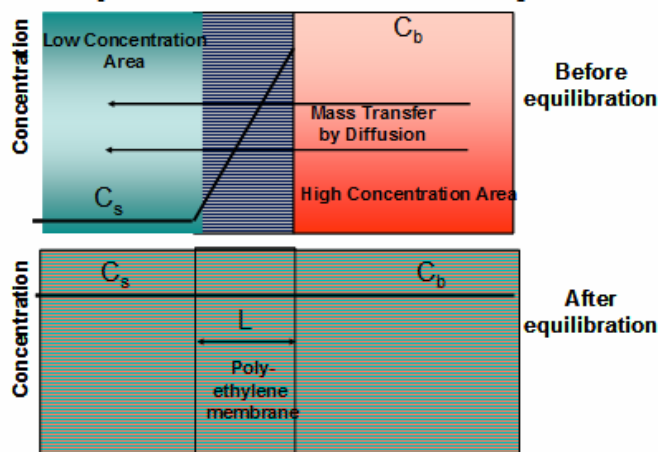
Figur 10. Till vänster PDB-provtagare och till höger visas stegvis handhavande av provtagaren [34].

Polyetylenet i slangen har låg densitet och slangen fungerar som ett semipermeabelt membran med en porstorlek på $10 \text{ \AA}$, vilket innebär att det är enbart den lösta fraktionen som analyseras. För de VOC, som är listade nedan, kommer VOC-koncentrationen i vattnet inuti provtagaren att få samma VOC-koncentration som vattnet utanför provtagaren inom jämviktsperioden. Den tiden det tar innan jämvikt har inställt sig beskrivs i Ficks Lag, vilken säger att diffusionshastigheten genom en yta (J) är proportionell mot koncentrationsgradienten ($C_b - C_s$) dividerat med avståndet (membranets tjocklek) som separerar dessa olika koncentrationer (L):

$J = D (C_b - C_s) \div L$, där D är proportionalitetskonstanten/diffusionskoefficienten [35].

Parameter	Diffusionskoefficient m^2/s (vid 10°C)
PCE	$5,61 \cdot 10^{-10}$
TCE	$6,23 \cdot 10^{-10}$
DCE	$7,08 \cdot 10^{-10}$
VC	$8,34 \cdot 10^{-10}$

Tabell 4. Diffusionskoefficienter för PCE och dess intermediärer vid 10°C [36].



Figur 11. Beskrivning av diffusion genom semipermeabelt membran [35].

Diffusionshastigheten/jämviktstiden varierar beroende på ämne och temperatur (tab. 4). I en laboratorieundersökning med blandade VOC, uppnåddes jämvikt för PCE, TCE och cis-DCE inom 48 timmar vid 21°C och vid en temperatur på 10°C nåddes jämvikt för PCE och TCE inom 52 timmar. För samtliga DCE-isomerer nåddes jämvikt inom 93 timmar och för vinylklorid inom 166 [33].

Hur effektivt en PDB-provtagare är beror på flera faktorer, om det är ett horisontellt flöde genom brunnen och om kvaliteten på detta vatten är representativt för det vatten som finns i den omkringliggande akviferen. Om det finns vertikalt flöde i grundvattenröret, om flera lager i formationen bidrar till grundvattnet eller om halterna av klorerade alifater varierar i höjddled bör multiprovtagning med flera provtagare sättas. Om slitsen är längre än 3 m finns större potential för vertikalt flöde inne i brunnen och för möjligheten att se stratifikation av föroreningen än i brunnar med kortare slitsar.

Undersökningar har gjorts om huruvida själva provtagaren påverkas negativt av höga koncentrationer VOC eller av att vara nedsänkt i en VOC förorenad miljö under lång tid. I ett fall satt provtagaren i en brunn med TCE-koncentrationer över 500 ppm i 3 månader i taget och i en annan satt provtagaren nere i brunnen i 1 år utan att någon negativ effekt syntes på provtagaren [33]. På en flottbas i San Diego County placerades PDB-provtagaren i en hink med fri fas koncentrerad organisk lösning i 2 månader utan att någon negativ effekt kunde påvisas. Se vidare undersökning 5 [37].

Fördelar med Passiva diffusionsbagar

- Fungerar för de flesta föroreningsmässigt intressanta VOC, vilka finns listade i tabell 5.
- Ger möjlighet till långtidsövervakning av VOC i grundvattenbrunnar på ett kostnadseffektivt och lättarbetat sätt.
- Metoden har potential för att kraftigt reducera eller eliminera mängden rensvatten som uppkommer vid konventionell provtagning.
- Provtagarna är billiga.
- De är enkla att sätta ut och hämta in.

- Det finns ingen risk för kontaminering, eftersom de är engångsmaterial.
- Kräver minimalt med fältutrustning, vilket reducerar tid och kostnader.
- Då metoden kräver mycket lite utrustning och tid vid provtillfälle och upphämtning lämpar den sig mycket bra för provpunkter där det är svårt att komma till och vid tillfällen då diskretion är önskvärd exv. vid bostadsområden, affärsgator eller hårt trafikerade gator där avstängning krävs.
- PDB-provtagare kan med fördel användas för multinivåprovtagning då de kan ta diskreta prov. Genom att sätta flera provtagare i samma brunn kan en eventuell stratifiering av föroreningen upptäckas och tillsammans med borrhålsdata kan de förorenade lagren identifieras. (Analyskostnader kan hållas nere genom att göra ett första provurval med en PID eller liknande.) [33].
- Tack vare att porstorleken på polyetenet (LDPE) i provtagaren inte är mer än 10 ångström passerar inget sediment in till provtagaren, vilket gör den okänslig för turbiditet. Dessutom kan inget VOC-läckage från polyetenet eller någon annan skadlig effekt från provtagarens material, som kan påverka VOC-provet, påvisas i insamlade data.
- Passiva diffusionsprovtagare är inte begränsade till användning i grundvattenbrunnar utan är lämpliga även för provtagning i ytvatten. I den miljön är koncentrationerna ofta låga så en lång jämviktstid är en klar fördel vid denna typ av provtagning. Provtagningen kan ske för att identifiera var en förorening når recipienten eller vilken belastning ett specifikt objekt har på recipienten, genom att placera provtagare uppströms och nedströms undersökningsområdet.

Begränsningar för passiva diffusionsbagar

- Om syftet med provtagningen är att få ett representativt prov vid en specifik tidpunkt från en brunn där koncentrationsskillnaderna fluktuerar snabbare än PDB-provtagarna når jämvikt är denna metod inte lämplig, eftersom den ger ett koncentrationsmedelvärde över en längre tid.
- För att få ett representativt prov från den intilliggande akviferen krävs en horisontell grundvattenrörelse genom brunnens slitsar som kan passera PDB-provtagaren. Med ett horisontellt flöde kommer grundvattnets VOC-koncentration att speglas i provtagaren och visa de lokala förhållandena. Om rörets slits inte är lika permeabel som akviferen eller sandfiltret, kan flödet avledas runt röret istället och flödet genom röret blir för litet eller avstannar, vilket leder till att provet inte är representativt för akviferen och det kan hända vid felaktigt satta rör eller vid igensättning på grund av påväxt av järnbakterier.
- De VOC-koncentrationer som visas i provtagaren speglar de lokala förhållandena på det valda djupet i brunnen. Detta blir en begränsning om föroreningen ligger över eller under slitsen, eftersom det då är stor risk att den missas helt eller visar för låga koncentrationer. En situation med felaktigt valda slitsdjup kan kräva pumpning med kraftigt flöde för att få in föroreningen i röret så att provtagning kan ske.
- Om det öppna intervallet eller slitsarna passerar lager med olika hydraulisk konduktivitet eller med vertikalt stratifierade föroreningar kan en enda PDB-provtagare inte vara tillräckligt för att ge en representativ bild av föroreningsituationen. Detta kan dock avhjälpas genom att använda multipla provtagare i samma brunn fast på olika höjder, vilket då kan ge svar på både om det finns vertikalt flöde och på vilken nivå den högsta föroreningskoncentrationen finns. Multipla provtagare kan även användas för att identifiera föroreningsmaximum i

brunnar där grundvattenytan fluktuerar på grund av vattenuttag eller säsongsvariationer.

- Vattenfyllda PDB-provtagare är inte lämpliga för alla ämnen. Ex. metyl-tert-butyleter, aceton, styren och de flesta SVOC, ftalater samt polära hydrofila ämnen (ex oorganiska joner). Trots att metyl-tert-butyleter och aceton tillsammans med de flesta semiflyktiga ämnena passerar in genom polyetenet visar laborietester att koncentrationen inne i provtagaren var lägre än utanför. Det finns många faktorer som påverkar förmågan att diffundera genom polyetylenmembranet exv. ämnets hydrofobicitet och molekylens form och storlek. Då porstorleken på polyetylenmembranet inte är större än 10 Å kan ämnen med en diameter som överstiger 10 Å (ex. humussyror) inte passera membranet. Vroblesky, US Geological Survey,[33] visade i laborietester att PDB-provtagarna troligen kan avge ftalater då resultaten visade på högre koncentrationer inne i provtagarna än i det omgivande vattnet.
- Vid tvivelaktigheter i analys eller prov är det inte möjligt att gå tillbaka dagen efter för att ta ett nytt prov.

Ämnen som visar god korrelation i laborietest (medelavvikelse på 11 % eller mindre mellan PDB-provtagarens vatten och vattnet i testkärlet).			
Benzen	2 Klorvinyleter	cis-1,2-Dikloreten	1,1,1-Trikloreten
Bromdiklormetan	Dibromklormetan	trans-1,2-Dikloreten	1,1,2-Trikloreten
Bromoform	Dibrommetan	1,2-Diklorpropen	Trikloreten
Klorbenzen	1,2-Diklorbenzen	cis-diklorpropen	Triklorfluormetan
Koltetraklorid	1,3-Diklobenzen	1,2-Dibrommetan	1,2,3-Triklorprpoan
Kloreten	1,4-Diklobenzen	trans-1,3-Diklorpropen	1,1,2,2-Tetrakloreten
Kloroform	Diklordifluormetan	Etylbenzen	Tetrakloreten
Klormetan	1,2-Dikloreten	Naftalen	Vinylklorid
	1,1-Dikloreten	Toluen	Total Xylen
Ämnen som visar dålig korrelation i laborietest (medelavvikelse på 20 % eller mer).			
Aceton	Metyl-tert-butyl	Styren	

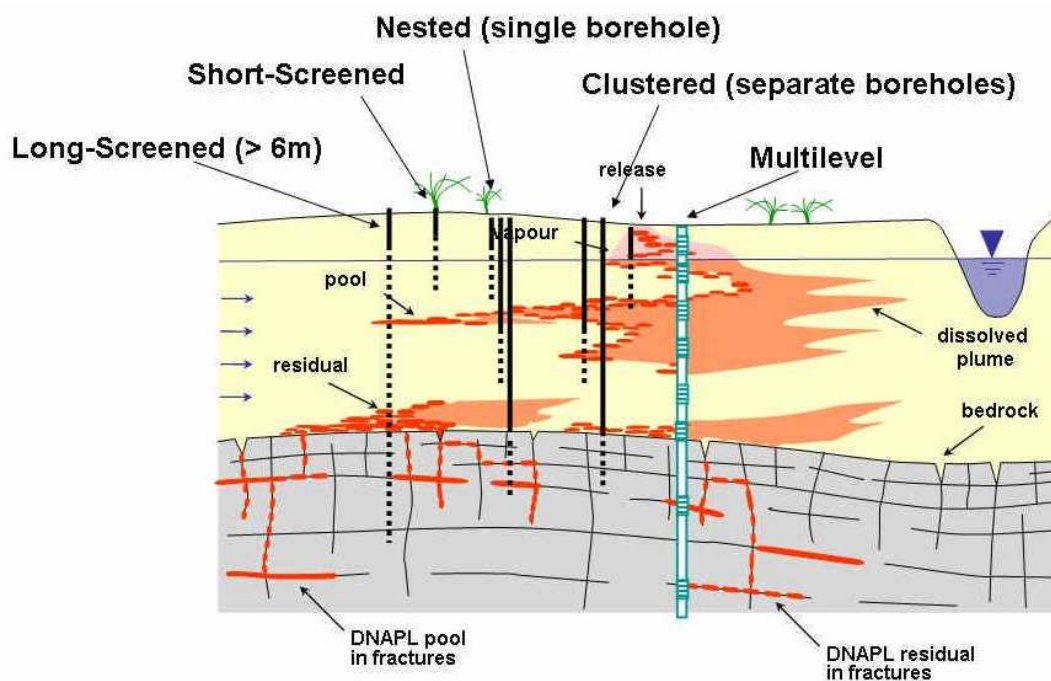
Tabell 5. VOC som visat god respektive mindre god korrelation i laborieundersökning [35].

3.5 Multinivåprovtagning

Det egentliga syftet med den här rapporten var inte att jämföra multinivåprovtagning. Det metoder som beskrivs här är med för att få en inblick i vilka alternativ som används mest i Sverige dag och hur de fungerar i förhållande till att använda passiva diffusionsprovtagare till multinivåprovtagning.

Ett utsläpp av ett DNAPL-ämne ger en föroreningsspridning i vertikalled och därifrån i horisontalled i vilken riktning som helst beroende på geologin. För att få en bättre bild av föroreningens utbredning behövs provtagning på flera nivåer i akviferen.

Multinivåprovtagning kan ge en tredimensionell bild av spridningen genom att visa både vertikal och horisontal utbredning av föroreningen. Undersökningar gjorda på föroreningsplymer har visat att de ofta är både tunna och mycket stratifierade [38]. En provtagning i flera nivåer kan då även ge en bild av koncentration och nedbrytning i föroreningsplymens olika skikt. Det finns alltid en risk att skapa nya vägar för föroreningen att spridas vid borrhning och multinivåtekniken i ett rör reducerar den risken betydligt. Multinivåprovtagning kan ske genom kluster, nested-rör eller flera provtagare i samma borrhål med eller utan avgränsande bentonitlager/packers (fig. 12). Traditionellt har detta varit en relativt dyr och ofta mycket tung process med metoder som USGS Bat³, Westbay- och Waterloosystem, vilka krävt specialutbildade borrhare och operatörer [1].



Figur 12. Beskrivning över olika metoder att sätta rör för multinivåprovtagning samt vikten av provtagning på flera djup för att kunna kartlägga spridning i alla led. [38].

3.5.1 Grundvattenrör

Ett grundvattenrör kan ha olika långa filter. Till rör med kort filter räknas rör med filter vars längd är mindre än 6 meter och rör med långt filter är de med filter som överstiger 6 m. Multinivåprovtagning kan ske genom att sätta två eller flera rör, i ett och samma borrhål, med filter på olika djup, vilket kallas nested-rör eller genom att sätta flera rör nära varandra, men med filter på olika djup i ett sk. kluster. Det är även möjligt att använda rör med långa filter eller ett borrarat hål i en bergsakvifer, för att sätta flera provtagare i samma borrhål med eller utan avgränsande anordning. Avgränsningarna kan vara svällande (bentonit), uppblåsbara packers eller naturliga avgränsningar genom att röret penetrerar täta lager i formationen.

Användning av rör med långt filter kan göra så att hydrauliska och kemiska variationer över kortare distanser kan missas helt. Prov som tas kan bli medelvärden över hela filtret eller snedvridas mot de dominerande förhållandena inne i brunnen, ex ett starkt förorenat och vattenförande lager, vilket kan leda till att tunnare mer förorenade lager blir osynliga eller misstolkas på grund av utspädning. Långa filter kan även skapa vertikala flöden och omdistribution av föroreningar genom att rören penetrerar lager med olika hydrauliska konduktivitet. En förorening och/eller grundvatten som inte kunde spridas vidare genom det tätat lagret kan då rinna in i filtret på en nivå och rinna ut på någon annan nivå och vidare i formationen, vilket ger både vertikala flöden och spridning av förorening. Den största fördelen är att ett långt filter ökar potentialen att föroreningen finns inom filterdelen.

Flera rör intill varandra minimerar risken för den omblandning som provtagning på flera djup i ett rör kan ge, förutsatt att pumpen är dedikerad och formationen fått tid att återhämta sig efter installationen. Till skillnad från multinivåprovtagning i ett rör kan användning av rörkluster ge hydrogeologisk information som till exempel om det finns zoner med olika hydraulisk konduktivitet. Den informationen går att få även i ett rör men då krävs det en flödesmätare eller annan geofysisk utrustning [1]. Ett multinivåsystem kan dock identifiera zoner som inte är mer än 15 mm tjocka [38].

3.5.2 CMT, Continuous Multichannel Tubing

CMT är ett system för multinivåprovtagning som bygger på att ett rör med flera kanaler kan penetreras vid vald nivå. Systemet kan designas med 7 diskreta nivåer eller ha flera öppningar på samma nivå. CMT-rör består av ett 43 mm (yttre-Ø) HDPE-rör, som har 3 eller 7 (inre -Ø 13 mm) invändiga kanaler [1]. Hela systemet byggs på plats ovan jord och rören kommer i stora rullar som kapas till önskad längd. Ett knappt centimeterstort hål borraras vid önskat djup och utanför öppningen fästs ett filter för att förhindra inträngande av partiklar. Efteråt tätas kanalen nedanför provtagningspunkten via ett litet hål med en smält polyetenplast. Alla kanalerna utom de mittersta tätas även i botten. Inne i multikanalprovtagaren tas provet med konventionella pumptekniker, ex. peristaltisk pump eller bladderpump. Mellan de olika nivåerna tätas borrhålet med bentonitsäckar som fästs runt röret och får följa med när CMT-röret sänks ner i stora fodrade grundvattenrör. Fodret dras undan och när vattnet rinner till sväller bentoniten och på så sätt tätas hålet mellan nivåerna [39].

Begränsningar och nackdelar:

- HDPE-rör kan ge felaktiga resultat, med avseende på flyktiga hydrofoba föreningar, på grund av diffusion genom materialet. Dessutom finns det risk för

sorption/desorption av föroreningar, ex aromater från materialet. Ovanstående problem kan förhindras genom användning av inre teflonbelagda rör i kanalerna [1].

- Diffusionen kan även ske mellan de olika kanalerna och därför påverka de andra proven negativt [40].
- Finns risk att tätningarna i kanalerna och utanpå röret inte är helt täta [39].
- De relativt smala kanalerna i CMT-rören ger begränsningar i vilken typ av utrustning som kan användas samt påverkar tiden för omsättning och provtagning [1].
- Tillverkaren Waterra rekommenderar peristaltiska pumpar vid provtagning. Detta är dock inte tillrådligt vid VOC problematik då US EPA inte rekommenderar användning av peristaltiska pumpar [40].
- Jämförelser mellan CMT och konventionella metoder kan vara svårt då de inte tar diskreta prov utan ger prov som representerar ett större intervall i brunnen. Detta innebär även att historiska data blir svåra att jämföra [40].



Figur 13. Till vänster installation av CMT-rör [1] och till höger bild på filter, 7-kanals rör, rörhuvud med specialventil för gasprovtagning och en schematisk bild på installation i marken [41].

Fördelar:

- I Förhållande till många andra multnivåsystem är det låga kostnader och relativt enkelt att installera. (Det är möjligt att installera utrustningen för hand). Enligt tillverkaren installeras ett 7-kanalssystem av två personer på 3 timmar, [41] vilket är dubbelt så lång tid som det tar att installera ett vanligt grundvattenrör (dock utan fördelarna med flera diskreta provpunkter) [1].
- Systemet kan användas ner till 60 m djup [1].
- Systemet ger möjlighet till flexibel design direkt i fält, dvs. 3 eller 7 kanaler, 1 eller flera öppningar på samma diskreta nivå, provtagningsfilter på valfri nivå, osv. [41].
- Det behöver enbart tätas runt ett rör trots att provtagning sker på olika nivåer och tätningen sker enkelt vid användning av utvändiga bentonit- och sandpackers (3-kanal) eller med efterfyllnad av sand- och bentonitlager (7-kanal) [22].
- Risken att orsaka nya spridningsvägar för föroreningen blir mindre med ett hål än för flera [22].

- Finns möjlighet att ta prover på flyktiga gaser via en specialventil i en förseglad kanal [41].
- Kan stänga till en eller flera av kanalerna genom att injektera fogbruk med låg viskositet, som sedan får stelna [22].
- Kan användas för spårämnesförsök

4 Sammanfattning av undersökningar

Här börjar den tredje delen av arbete där ett antal undersökningar valts ut för att belysa olika sidor av problematiken vid provtagning. Det finns jämförelser mellan flera olika tekniker och användningsområden. Syftet är inte att redovisa hela undersökningarna utan att ta upp exempel på resultat och tolkningar av avvikelser. Den fjärde delen är undersökning 6 och 7, som är två i rapporten utförda analyser och jämförelser mellan passiv och konventionell provtagning med data från två fd. kemtvättar i Sverige.

4.1 Undersökning 1

Diffusion samplers as an inexpensive approach to monitoring VOCs in ground water.
Av Don A. Vroblesky och Thomas Hyde [42].

Bakgrund:

Platsen för undersökningen är en fd. fabrik för tillverkning av gasturbiner i Greenville, South Carolina, USA. Grundvattnet är förorenat med VOC, främst PCE och dess nedbrytningsprodukter. Geologin i området består av saprolit ovanpå en akvifer av sprickigt berg och grundvattenytan går uppe i saproliten. Provtagningsperioden löpte från oktober 1995 till januari 1996.

Utformning:

Till undersökningen användes 2 brunnar i den sprickiga berggrunden och 3 brunnar med slitsar i saproliten. I saprolitrören var slitsarna ca 3 meter långa och PDB-provtagarna placerades i mitten av slitsen. PDB-provtagarna bestod av förslutna plastpåsar med en volym på 300 ml, inneslutna i nylonnät. Placeringen i de öppna brunnarna avgjordes med hjälp av flödesmätare och borrlög. Provtagaren i brunn PW-34C placerades i ett genomströmningsområde med ett vertikalt flöde mellan två sprickzoner och i brunn WQ-40B mitt i en sprickzon. Provtagarna lämnades i brunnarna mellan 11 och 54 dagar varpå de hämtades upp och vattnet överfördes till vialer som konserverades med saltsyra och förseglades. Provtagningsdjupen varierade mellan 5 och 45 meters djup. PDB-provtagarnas resultat jämfördes med resultat från; bladderpumpar utan föregående omsättning, provtagning med dränkbara Grundfospumpar med föregående omsättning och slutligen omsättning med Grundfospumpar och provtagning med bladderpump. I studien testades även effekten av olika tjocka (3 resp. 4mm) polyetylen bagar samt hur koncentrationen av VOC påverkades av luftbubblor i provtagaren.

Provtagningen skedde enligt följande metodik: PDB-provtagare fästes i botten av en Bladderpump och sänktes ned i brunnen. Där lämnades de i 34 dagar och när det var dags för upphämtning pumpades först tre pump- och slangvolym genom bladderpumpen och sedan togs ett prov. Direkt efteråt hämtades hela utrustningen upp från brunnen och vattenprov från PDB-provtagarna överfördes till vialer.

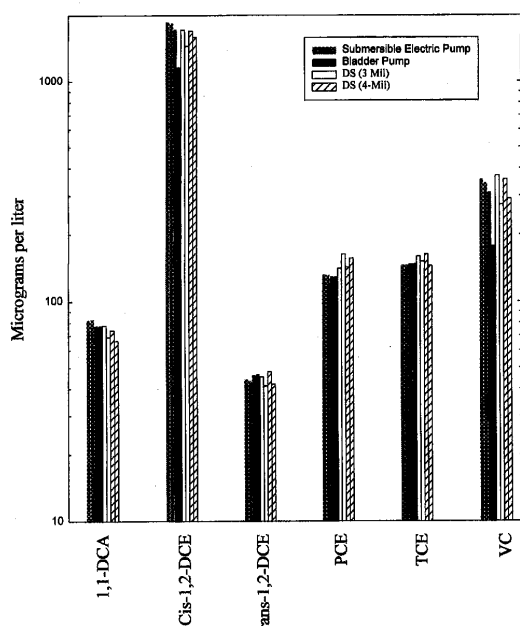
PDB-provtagare sänktes ned i röret och lämnades i 49 dagar, hämtades upp och ett prov togs. Därefter sänktes en dränkbar Grundfospump ned och omsatte 3 rörvolym, varpå ett prov togs upp med en flödes hastighet på mindre än 3,8 l/min (< 1 gallon). Grundfospumpen ersattes sedan med en bladderpump som tog ett vattenprov med samma flödes hastighet. Vid ett provtillfälle utvärderades även effekten av luftbubblor i provtagaren och en av de 2

provtagarna fylldes med en tredjedel luft innan den sänktes ned. Duplikat togs för nästan alla prover.

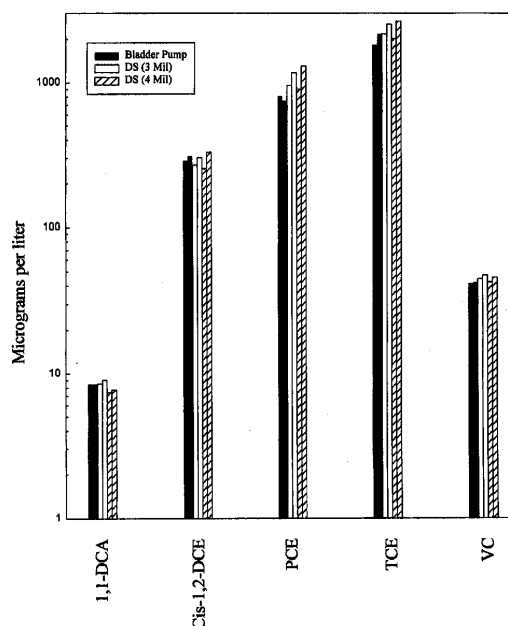
Resultat:

Resultatet visade på ett stort spann av VOC-koncentrationer i vattenproven.

Koncentrationerna varierade från 0 µg/l i helt okontaminerade brunnar till brunnar med VOC-koncentrationer på runt 2000 µg/l. Generellt visar de olika provtagningsmetoderna stor samstämmighet och det skiljer endast 11 % mellan PDB-provtagare och proven som tagits efter omsättning med dränkbar pump och provtagning med bladderpump (fig. 14), 9,1 % mellan PDB-provtagare och proven som tagits med Grundfospumpen (fig. 14) samt 11,5 % mellan de PDB-provtagnarna och de proven som tagits med bladderpumpar utan omsättning (fig 15). Skillnaderna mellan de olika tjocka polyetylenbagarna var små (fig. 14 och 15).



Figur 14. Jämförelse mellan prov tagna med 3mm och 4mm membran mot prov tagna genom omsättning och provtagning med dränkbar elektrisk pump och mot prov tagna genom omsättning med elektrisk pump och provtagning med bladderpump i brunn WQ-40B.



Figur 15. Jämförelse mellan prov tagna med 3mm och 4mm membran mot prov tagna med dedikerad bladderpump utan omsättning i brunn PW-34C

Skillnader i individuella provtagna ämnen visade på en viss variation mellan prov tagna med PDB och bladderpump. Medelkoncentrationen för PCE var 28 % högre och för TCE var den 14 % högre i diffusionsprovtagare än från bladderpumpar. Differensen kan komma av att det stora djupet krävde ett högre tryck på bladderpumpen, vilket kan ha orsakat en viss förlust av VOC under provtagningsförfarandet. Att diffusionsprovtagaren visar på ett högre värde i denna situation tyder på att den visar en mer representativ koncentration, då den inte påverkas av någon ny yttre faktor beroende på djup.

I de diffusionsprovtagare som prövade effekten av luftbubblor fanns ingen luft kvar i någon av provtagarna då de hämtades upp efter 34 dagar. Eftersom gas kan diffundera både ut och in ur provtagarna har luften diffunderat ut under jämviktstiden. 2 prov från varje påse togs ut och 3 av 4 prov visade på liknande VOC-koncentrationer, men det 4 visade nästan hälften av de

andra. Då det handlar om ett duplikat så beror skillnaden troligen på förluster av VOC vid överförandet till vial.

Slutsatser:

Resultaten visar att en passiv diffusionsprovtagare kan ge representativa VOC-koncentrationer från såväl saproliten som bergsakviferen utan omsättning. De koncentrationer som tagits fram med PDB-provtagarna visar dessutom en bra överensstämmelse med prover tagna med: 1. omsättning och provtagning med dränkbar elektrisk pump; 2. omsättning med dränkbar elektrisk pump och provtagning med bladderpump; 3. provtagning utan omsättning med en bladderpump som funnits på plats i brunnen lika länge som diffusionsprovtagaren.

Kommentar:

Undersökningen valdes för att belysa likheter och olikheter i en bergsakvifer med mycket genomsläpplig saprolitöverlagring och på stora djup. Metoderna i undersökningen har jämförts med och utan omsättning. Dessutom har jämförelser gjorts mellan olika materialtjocklek på diffusionsprovtagarna och det har undersökts huruvida luftbubblor i provtagaren ger någon negativ effekt.

4.2 Undersökning 2

Investigation of Polyethylene Passive Diffusion Sampler for Sampling Volatile Organic Compounds in Ground Water at Davis Global Communication, Sacramento, California, August 1998 to February 1999. USGS Open-File Report 00-307

Av: Don A. Vroblesky, James W. Borchers, Ted R. Campbell and Willey Kinsey [43].

Bakgrund:

Studien utfördes på Davis Global Communication i Sacramento, Kalifornien, USA. Basen, som har funnits sedan 1950, är ett annex till McClellan Air Force Base. 1985 hittades 3 underjordiska bränslecisterner som läckte diesel och i samband med den undersökningen hittades klorerade lösningsmedel, vars ursprung inte är känt.

Geologin består av en gammal flodslätt med finkornigt svämsediment (lera och silt), med en mindre mängd linser av något grövre sandigt grusigt älvsediment. Borrloggen indikerar att vissa av silt- och lerlagren är sprickiga, vilket skapat förutsättningar för vertikal spridning. De flesta brunnar i den här studien gav lite vatten och återhämtade sig långsamt, vilket tyder på en låg hydraulisk konduktivitet. Grundvattennivåer och flödesriktningar har säsongsvariationer på grund närliggande brunnar som har uttag för bevattning. Under tiden som undersökningen gjordes har sanering skett, vilket innebär att även inne på området finns brunnar med ett stort uttag.

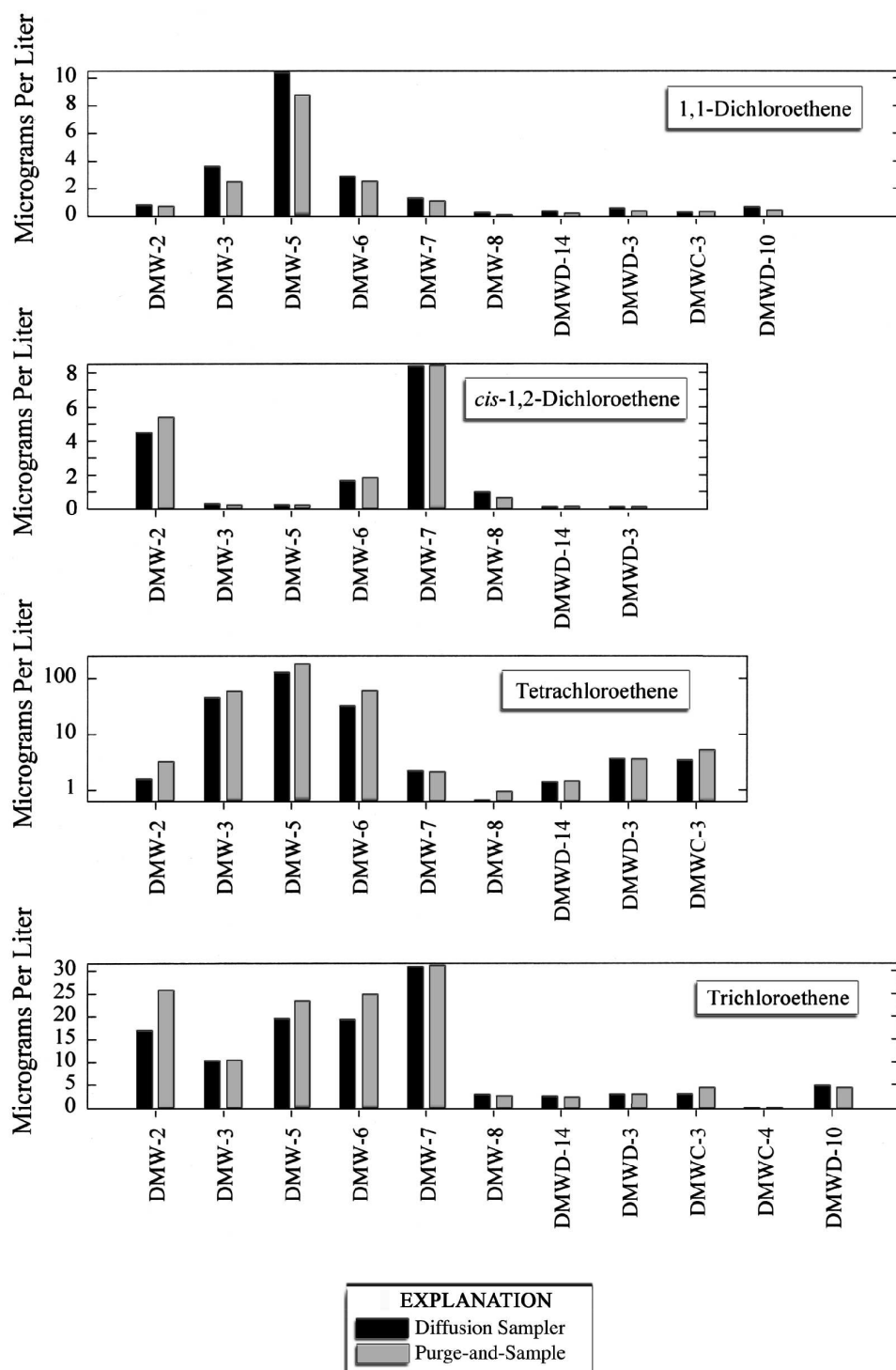
Utformning:

14 brunnar utrustades med passiva diffusionsprovtagare (1 i rör med kort filter och multipla i rör med längre filter). Av de 14 hade 6 stycken, en filterlängd på dryga 3 meter (10ft) och 8 hade filterlängder på knappt 7 meter (20ft). Rören med långt filter undersöktes med flödesmätare och annan geofysisk logteknik innan utsättning för att identifiera sprickor och vattenbärande lager. Därefter placerades runt 10 PDB-provtagare ända mot ända i ett långt led ner i röret. I varje brunn placerades även en dränkbar pump direkt ovanför filtret. Geofysiska basparametrar mättes under tiden som röret pumpades. PDB-provtagarna fick vara kvar i rören 25-30 dagar, innan de hämtades upp och prov fördes över till vialer. Direkt efter upptag omsattes rören med 3 rörvolymmer med hjälp av en dränkbar elektrisk pump och vattenprov togs sedan med en bailer. Från varje rör togs ett prov från respektive teknik ut för laboratorieanalys. De övriga PDB-provtagarna från multinivåprovtagningen analyserades med en Photovac gaskromatograf och halterna i dem justerades mot det analyserade provet.

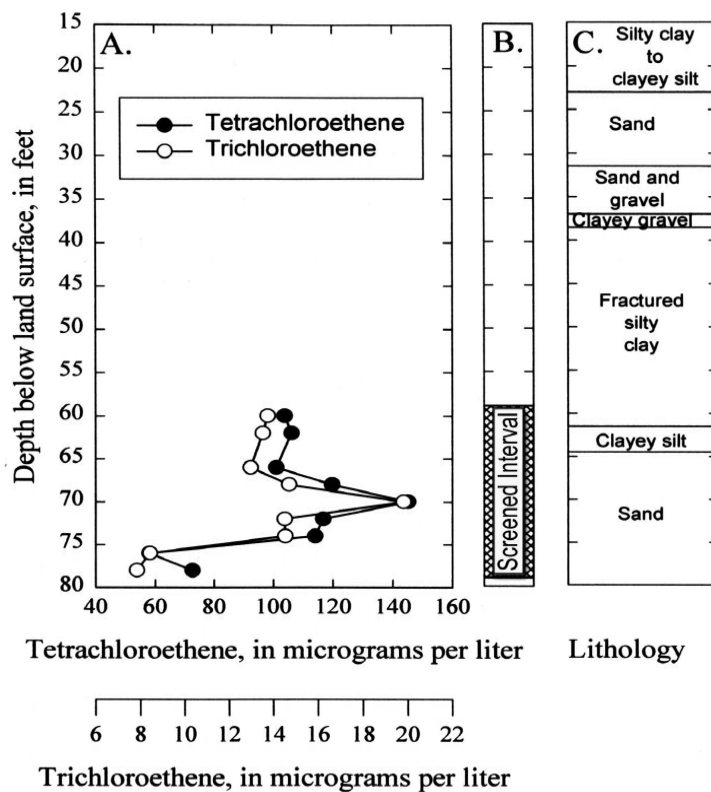
Resultat:

I de flesta brunnar korrelerade koncentrationerna från PDB-provtagare väl med bailerprovtagningen. I hälften av rören med en koncentration från detektionsgränsen ($0,1 \mu\text{g/l}$) och upp till $31,6 \mu\text{g/l}$ var skillnaden så liten som $2 \mu\text{g/l}$ eller mindre mellan metoderna, vilket är negligerbart (fig.16). Av dessa var 4 rör med långa filter och 3 med korta. I 3 av rören kunde ingen VOC detekteras i någon av metoderna, vilket innebär att LDPE-materialet inte själv avger VOC till provet. I de övriga 4 rören var resultatet blandat. För TCE var differensen mellan $4 - 8,7 \mu\text{g/l}$, vilket ligger inom felmarginalen för duplikat, men för PCE var differensen mellan $14 - 30 \mu\text{g/l}$. De multipla provtagarna visade på högst VOC-koncentrationer på samma djup som borrloggen indikerade ett sandlager (fig. 17). Detta kan bero på att zonen under sanden var tätare och föroreningen stannade kvar och förflyttade sig inom det mer vattenbärande lagret. Vad skillnaderna mellan provtagningsmetoderna beror på

är inte klarlagt. Det kan vara att den intensiva pumpningen drog till sig föroreningar från den mer förorenade zonen ovanför den sprickiga leran, vilket resulterade i högre halter från bailerprovtagningen, det kan vara tillfälliga skillnader i den hydrauliska konduktiviteten pga. vattenuttag i andra brunnar, otillräcklig jämviktstid eller så har metoderna fångat upp vatten från olika källor.



Figur 16. Jämförelse mellan prov tagna med PDB-provtagare och prov tagna genom pumpad 3-volymers omsättning och provtagning med Bailer.



Figur 17. Den vertikala koncentrationsgradienten av PCE och TCE i förhållande till geologin i prov tagna med multipla PDB-provtagare.

Slutsats:

Metoderna ger i det stora hela jämförbara resultat. Data från den multinivåprovtagningen visade att vertikala variationer i VOC-koncentrationen fanns inom filterlängden. Om skillnaden mellan koncentrationen beror på vattenuttaget i extraktionsbrunnarna, kan flödesmätare i kombination med PDB-provtagare användas för att optimera influensradien, inom vilken brunnarna har potential att fånga upp förorenat vatten.

Kommentar:

Denna studie valdes för den gjort jämförelser mellan metoderna i en blandförorening, med multinivåprovtagning i finkornigt material med variationer i såväl grundvattennivån som geologi. Trots att ingen av de tillfrågade angav att de använde bailer för provtagning av klorerade alifater är det en metod som traditionellt använts mycket.

4.3 Undersökning 3

Comparison of Passive Diffusion Bag Samplers and Submersible Pump Sampling Methods for Monitoring Volatile Organic Compounds in Ground Water at Area 6, Naval Air Station Whidbey Island, Washington.

Av: Raegan L. Huffman [44].

Bakgrund:

Området är en marin flygbas som fortfarande är i bruk. En del av basen består av ett utfyllnadsområde, som varit en kommunal depositionsplats för farligtavfall och hushållssopor. Grundvattnet under den gamla deponin är förorenat med VOC, då främst TCA, DCA, TCE, cDEC, DCE och VC. Geologin i den mättade zonen består av glaciofluvialt material, med fin-medium sand, som gradvis blir finare och siltigare med djupet. I akviferen finns även tunna grusiga linser. Syftet med undersökningen var att jämföra prov tagna med vattenfyllda PDB-provtagare med prov tagna med konventionell provtagningsteknik med lågflödesteknik med dränkbar pump.

Utformning:

I 11 brunnar installerades PDB-provtagare i enlighet med Users manual [33]. Pdb-provtagarna var 50 mm i yttre-Ø, värmeförseglade 300 ml, polyetylenslangar med ett utanpåliggande nät. I rör med filter som var 3 meter (10ft) eller kortare placerades provtagarna i mitten av filtret och i rören med långa filter (20ft eller mer) placerades de i mitten av varje 3 meters sektion till hela filterlängden var täckt. I brunnarna med lång slits gjordes även undersökningar för eventuell stratifikation. För att kunna jämföra resultaten från multinivåprovtagningen med någonting så sattes dränkbara pumpar, på tre nivåer med avgränsande uppblåsbara packers, i ett av rören. I undersökningen fanns brunnar med såväl höga som låga koncentrationer av VOC.

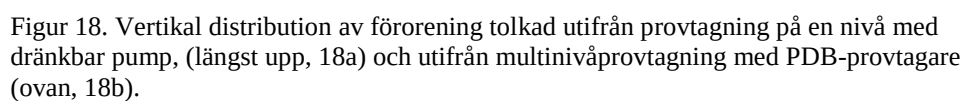
PDB-provtagarna fick ligga i rören 20 dagar varpå de hämtades in och vattenprov fördes över till vialer med konserveringsmedel och utan headspace. Inom några få dagar efter upptag togs prover med dränkbar pump från ca 3 meters djup. Röret omsattes med 3 rörvolymmer eller till de geofysiska basparametrarna stabiliserat sig. Därefter sänktes pumphastigheten och prov samlades in och överfördes till vial enligt ovan. Vid provtagning med nya metoder är det viktigt att utföra kvalitetssäkring och det utfördes med käll-, transport- och fältblanker samt duplikater från 10 % av proven från båda metoder.

Resultat:

Resultaten från duplikaterna varierade inom en 5 % marginal för bägge metoderna, vilket är inom den statistiska felmarginalen. De prov som samlades in från rören med de korta filtren visade på liknande koncentrationer för bägge proven. Skillnaden mellan proven var i medeltal endast 7,7 µg/l, med en avvikelse på 6,5 µg/l. I 2 av brunnarna var TCE- och cDCE – koncentrationerna högre i prov tagna med lågflödestekniken. Detta kan bero på att pumpningen inducerade ett flöde från en mer förorenad zon medan PDB-provtagaren inte påverkade formationen.

I jämförelsen mellan multinivåprovtagarna var resultaten samstämmiga. Båda teknikerna visade på stratifikation i rören, men lågflödestekniken gav inte samma upplösning som PDB-tekniken. TCA-koncentrationen i en av brunnarna varierade mellan 240 -15 µg/l över en vertikal sträcka på 3 meter. I en av brunnarna kunde inga vertikala koncentrationsskillnader

40



När det gäller tolkningen av resultaten från en enkel provtagning och en multinivåprovtagning, så ger en provtagning på flera nivåer en mycket tydligare bild över den vertikala distributionen av föroreningen. Ett resultat per rör tolkas som fördelningen är likadan över hela filtret, vilket kan ge en fördelning enligt figur 18a och flera resultat per rör ger istället en annan fördelning av föroreningen, enligt Figur 18b.

I den här studien gjordes även en kostnads- och tidsjämförelse mellan de olika metoderna. Med passiva diffusions provtagare kunde en person klara av 6 brunnar (12 prov) per person och dag och med lågflödestekniken kunde en person klara av 2,5 brunnar per person och dag. För den förstnämnda producerades 1 gallon (3,8 lit) med omsättningsvatten och för den senare producerades 200 gallon (760 lit) omsättningsvatten och dessutom var kostnaden per enhet mindre för PDB-provtagarna. Detta sammantaget visade att PDB-provtagarna var mer kostnadseffektiva.

Slutsats:

De två olika teknikerna gav ett samstämmigt resultat för rör med kort filter. Resultaten visade att PDB-provtagarna gav ett mer diskret prov medan resultatet från prov med lågflödestekniken tyder på att en blandning av vattnet skett vid provtagning, vilket ger ett medelvärde över filterlängden. I rör med långa filter visade prov från multipla passiva provtagare på stratifikation. Multinivåprovtagningen med passiva provtagare gav ett tydligare resultat än pumparna med avseende på stratifikationen och därmed fördelningen av föroreningen i formationen. En fördel PDB-metoden har över den konventionella är att den tar mindre fälttid i anspråk, kostar mindre och ger minimalt med omsättningsvatten. Dessutom är det möjligt att sätta flera provtagare i samma rör, utan något större extra arbete och på så vis få en bild över föroreningens vertikala variation i röret. I den här studien visas att passiva diffusionsprovtagare är ett pålitligt, effektivt och mindre kostsamt alternativ till konventionell pumpteknik.

Kommentar:

Studien valdes för att visa skillnaden i resultatets tolkning beroende på om det är en nivå som provtas eller flera. Dessutom kvalitetstestades metoderna och en kostnadsjämförelse gjordes.

4.4 Undersökning 4

Comparison of temporal trends in VOCs as measured with PDB samplers and Low-flow sampling methods. Av Philip T Harte [45].

Bakgrund:

Platsen för undersökningen är förorenad med i huvudsak perkloreten och föremål för saneringsåtgärder. I den här undersökningen jämförs förmågan hos PDB-provtagare och provtagare för lågflödesteknik, att detektera trender i en akvifer där koncentrationen av PCE varierar över tid. Syftet är att utreda om en PDB-provtagare, som ligger i en grundvattenbrunn och diffunderar under lång tid, kan ge jämförbara resultat med en lågflödesmetod, som tar momentana prover. Akviferen är permeabel och den hydrauliska kontakten mellan slitsarna och akviferen är god, vilket visades genom att avsänkningen av grundvattenytan, vid pumpning av flera rörvolymmer, var marginell.

Utformning:

I två brunnar med två olika längder på slitsarna, ett som var 1,5 m (B95-13) och ett som var 3 m (B95-15) långt placerades PDB-provtagare på ett djup som motsvarar mitten av slitsarna. Provtagningen har skett över en tidsperiod av 1,5 år och totalt har 8 prov från varje teknik tagits i röret med 1,5 meters slitsen och 6 prov från varje tagits i röret med 3 meters slitsen. Följande är ett exempel som beskriver hur provtagningen gått till; en PDB-provtagare sänktes ned i röret i maj-98 och där fick den sitta till juli-98, då den hämtades upp och ett lågflödes prov togs. Därefter sänktes en ny PDB-provtagare ned och fick sitta till nästa provtagningstillfälle, då ett nytt lågflödesprov togs och samma procedur upprepades. Jämförelsen har sedan gjorts mellan resultat från det PDB-provet som suttit i röret och resultat från det nyss uppumpade provet.

Resultat:

Båda provtagningsmetoderna visade den stora variationen på PCE-koncentrationen som skett före och under saneringsåtgärderna och de följde varandra väl. Detta resultat stöds av Vroblesky och Campell (skriv in siffra på ref. equilibrium, stability osv 2001) som har visat att PCE kan nå jämvikt i PDB-provtagaren på under 48 timmar. I brunn B95-15 (1,5 m slits) visade koncentrationerna en variation med en tiopotens och i brunn B95-13 varierade de med en tredjedels tiopotens.

I B95-15 (fig. 19) visade PDB-provtagaren högre koncentrationer vid 6 av de 8 provtillfällena och koncentrationsskillnaden varierade mellan 0 - 200 µg/l, vilket gav en variation på mellan 0 - 60 % (RPD). Den största relativa procentuella skillnaden (60 %), som uppmättes i april-99, var från det enda tillfället då det var mer än 8 timmars skillnad mellan upptag av PDB-provtagare och provtagningen med lågt flöde, vilket tyder på att PCE-koncentrationen i brunnen har hunnit ändras mellan provtagningstillfällena. Bortsett från detta prov stämmer de resterande 7 provparen väl överens och visar på samma trend. Vid 3 av de 8 provtillfällena översteg koncentrationsskillnaderna de 11 % maximala avvikelse som fältduplikaten visade.

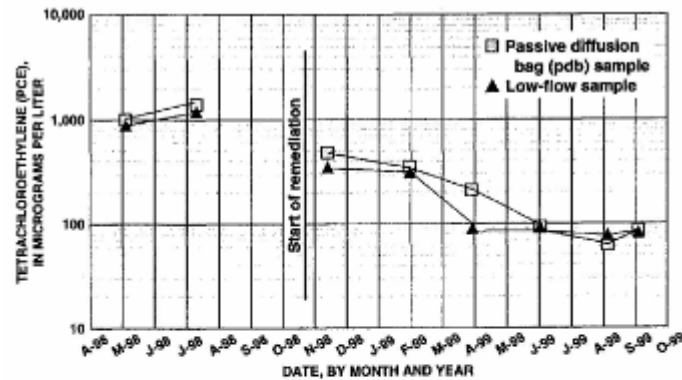
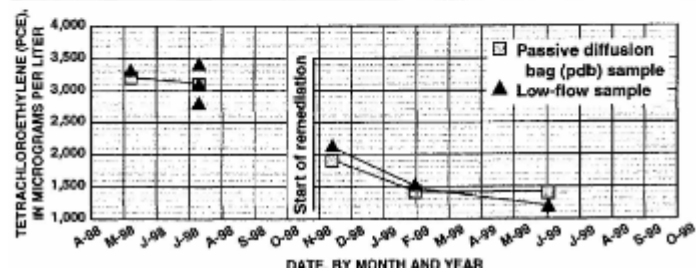


Figure 1. Trends in tetrachloroethylene (PCE) from passive diffusion bag and low-flow samples at well B95-15.



Figur 19. Långtidstrender för PCE med provtagning från PDB-provtagare och lågflödesmetod. Överst brunn B95-15 och ovan brunn B95-13.

I B95-13 (fig. 19) visade 3 av 5 provtillfällen lägre koncentrationer från PDB-provtagarna än från lågflödespumpningen och skillnaden i PCE-koncentrationen varierade mellan 0-300 µg/l, vilket gav en relativ procentuell skillnad på 0 – 10,5. Skillnaden mellan provparen låg samtliga under 11 RPD, som var max för fältduplikaten. I juli-98 togs 3 prov med olika flödes hastighet med lågflödespumpen och det högsta flödet gav den högsta PCE-koncentrationen. Denna variation i koncentration beroende på flödes hastighet tyder på att det finns en heterogenitet i koncentrationen över filterlängden. Det prov som togs med samma flödes hastighet som tidigare provtagning stämmer väl överens med resultatet från PDB.

Slutsatser:

Resultatet från denna undersökning visar att båda metoder kan användas för att visa på temporära trender i PCE-koncentrationer på den här platsen. Trots att PDB-provtagarna har suttit i rören i månader, visar de på i storleksordningen likadana koncentrationer och variationer som resultaten från de momentana lågflödesprovtagningarna.

Kommentarer:

Valet av denna undersökning gjordes på grund av att den jämförde förmågan att tydliggöra trender i en akvifer med hög permeabilitet, där det redan från början var känt att koncentrationerna kommer att variera på grund av saneringen.

4.5 Undersökning 5

Diffusion Sampler Testing at Naval Air Station North Island, San Diego County, California, November 1999 to January 2000. USGS Water-Resources Investigations Report 00-4182
Av Don A. Vroblesky och Brian C. Peters [37].

Bakgrund:

Undersökningsplatsen är en marin flottbas, som varit i bruk sedan 1917 och använts som flygplats, hamn och träningsområde. Aktiviteterna på basen har resulterat i blandade grundvattenföroreningar, som ex. klorerade lösningsmedel och petroleumkolväten samt jetbränsle och Stoddardlösning i fri fas. PDB-provtagarna bestod av 50 mm yttre-Ø, LDPE-material, som var förseglade i bägge ändar och med ett skyddande näthölje. Syftet med undersökningen är att utreda om passiva diffusionsprovtagare kan användas som alternativ till konventionell provtagning på basen. Jämförelser mellan PDB-provtagare och lågflödesteknik med bladder- och peristaltisk pumpning utfördes.

Metodik:

PDB-provtagare placerades i 15 brunnar och 2 hinkar (med koncentrerat jetbränsle och Stoddardlösning). Vid respektive PDB-provtagare placerades öppningen på slangen från en peristaltisk pump. På vissa platser användes en Bladderpump, då fästes PDB-provtagaren vid intaget till Bladderpumpen. En plastslang (Tygon tube) fästes vid resterande PDB-provtagare, från provtagaren till ytan på röret för att skydda provtagaren från påverkan vid provtagning med den peristaltiska pumpen.

Två av brunnarna innehöll LNAPL, bestående av JP-5 och Stoddard lösning. För att skydda provtagaren vid nedsättning konstruerades en rörkappa i vilken det var möjligt att sänka ner provtagaren utan att vidröra LNAPL. Röret fick vara kvar till upptaget. PDB-provtagaren var nedsänkt i 65-71 dagar. När det var dags att hämta upp PDB-provtagaren togs ett prov med den dedikerade bladderpumpen. Omsättningen gjordes med ett flöde på 120ml/minut till basparametrarna stabiliserats, vilket tog runt 20 minuter per brun och med en omsättningsvolym på mindre än 1 gallon (3,8 liter).

Ett antal olika metoder användes vid upphämtning och provtagning; 1. När jämviktstiden gått ut togs ett prov med den dedikerade bladderpumpen och därefter hämtades bägge provtagarna upp. 2. Provtagning med peristaltisk pump bredvid respektive PDB-provtagare före upphämtning. 3. Ett prov togs med peristaltisk pump bredvid den passiva provtagaren, som därefter hämtades upp varpå ett nytt prov togs med bladderpump på samma nivå.

För multinivåprovtagning användes både peristaltisk- och bladderpump vid olika nivåer. I några brunnar placerades en peristaltisk pump vid ytan och en vid botten, ett prov togs och de förflyttades till nästa nivå till de möttes i mitten av röret.

Resultat:

Prov insamlade med PDB-provtagare och dedikerad Bladderpump visade den största överensstämmelsen (metod 1). 1,1-DCE och TCE korrelerade bra mellan metoderna, med en variation på 3-12 procent, vilket är lika stor differens som det var mellan duplikaterna (12%).

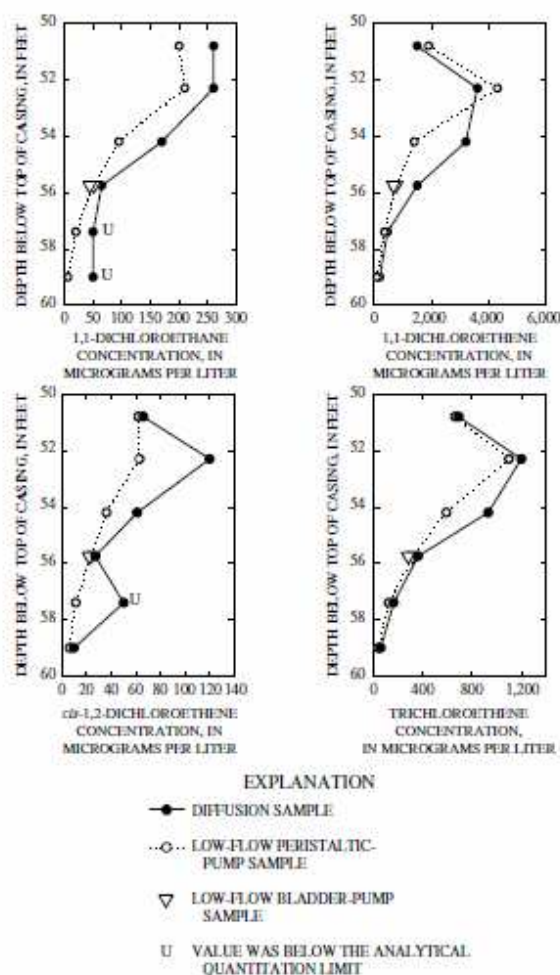
För TCE var differensen mellan metoderna 7 % med den högre koncentrationen i PDB-provtagaren. Resultatet tyder på en viss omblandning av vattnet vid bladderpumpningen och ett mer diskret och representativt prov från PDB-provtagaren.

En jämförelse i ett annat rör (MW-12) visade på överensstämmelse mellan TCE-koncentrationen, men avvek för cDCE. Koncentrationen var så mycket som 78 % lägre i PDB-provtagaren. Avvikelsen kan bero på att stratifikationen i brunn var kraftig och att bladderpumpen provtog i ett annat skikt, vilket stöds av resultaten från multinivåprovtagning i samma brunn. (fig. 20)

I vissa fall har en eventuell omblandning vid provtagningen större effekt för vissa intermediärer än för andra, på grund av att koncentrationsgradienten inte behöver vara i samma storleksordning för enskilda intermediärer. I en brunn förändrades koncentrationen av cDCE med en faktor 26 (från 100-2600 µg/l) över en sträcka på drygt 1m, men för TCE var förändringen inte större än en faktor 4,6 (1700-7800 µg/l) på samma sträcka.

I multinivåprovtagningen där proven från en rad med PDB-provtagare jämfördes med prov som togs med peristaltisk pump uppifrån och ned visade analysen av TCE-data från PDB-provtagaren att koncentrationen var högst vid ytan och därefter minskade den hastigt mot djupet. För prov med peristaltisk pump var mönstret det samma; högst vid ytan och avtagande halter mot djupet, men koncentrationen var 24 % lägre och gradienten var inte lika uttalad. Generellt var det en bra korrelation mellan PDB-provtagarna och den peristaltiska pumpen. Koncentrationen från de passiva låg oftast något högre, vilket kan bero på gasavgång eller omblandning vid provtagning med den peristaltiska pumpen.

I multinivåprovtagningen med 2 peristaltiska pumpar, stämde de prov som togs i den nedre respektive den övre delen av filterlängden bäst överens med PDB-proven. Ju närmare mitten av röret desto sämre korrelation mellan metoderna. Det finns alltid en risk att provtagningen skapar omblandning av vattnet, pga. utrustning som flyttas, pumpning eller att eventuella skiktningar förflyttas i vertikalled när vatten pumpats ut från en annan nivå.



Figur 20. Jämförelse mellan PDB-provtagare, peristaltisk pump och bladderpump i brunn MW-12

PDB-provtagaren, som placerats i en hink med jetbränsle och stoddardlösning i fri fas, i två månader visade inga strukturella förändringar av LDPE-materialet. De VOC som fanns i lösningen fanns också i PDB-provtagaren. Jämförelser mellan VOC i PDB-provtagaren från hinken, gjordes med en provtagning av VOC i fri fas från grundvattenröret. Samma VOC-ämnen detekterades från båda metoderna dock i olika koncentrationer beroende på att den ena var en akvatisk lösning och den andra en koncentrerad organisk lösning.

Slutsatser:

De prover som togs med PDB-provtagare och dedikerad bladderpump visade generellt på en god korrelation. Skillnaden mellan metoderna för TCE och cDCE var inte mer än 3-12 %. I de brunnar där skillnaderna var större kunde differensen härledas till mixning av vattnet från pumpning med bladderpumpen. Värdena var medelvärden mellan de två PDB-provtagarna som var placerade ovanför och under.

När det gäller jämförelse mellan lågflödesteknik med peristaltisk pump och PDB-provtagare på multipla nivåer resulterade det generellt i något lägre halter från den peristaltiska pumpen, men metoderna understödjer ändå varandra när det gäller påvisandet av stratifikation i formationer. I flera brunnar fanns tydliga koncentrationsgradienter med stora skillnader över korta avstånd. I vissa brunnar ökade koncentrationen respektive minskade den med djupet. Närvaron av stratifiering leder till att resultatet blir mycket olika beroende på vilken nivå som provtas.

Provtagarna tål att utsättas för höga koncentrationer av VOC utan att förstöras och utan att tappa förmågan att ge adekvata prov. Resultatet från denna undersökning visar att den passiva diffusionsprovtagaren tillhandahåller ett tillförlitligt alternativ för de flesta brunnar.

Kommentar:

Studien valdes ut för att den jämförde olika tillvägagångssätt vid jämförelser, provtagning med utrustningen bredvid den andra, provtagning före och efter den andra, multinivåprovtagning med en eller flera dedikerade pumpar och på olika sätt samt hur stratifikationen påverkade resultatet. Studien undersökte dessutom påverkan och resultatet från PDB-provtagare med höga såväl som låga VOC-koncentrationer.

4.6 Undersökning 6 Lerums kemtvätt

Bakgrund:

På området har en av Västsveriges största kemtvättar varit belägen. På anläggningen hanterades klorerade alifater, främst PCE. I samband med att fastigheten bytte ägare och byggnaden skulle göras om till gymnasium undersöktes marken. Det framkom att både mark och grundvatten var förorenade med PCE och dess intermediärer. En sanering med vakuumextraktion samt grundvattenpumpning med efterföljande rening och återinfiltration utfördes från 1999 fram till 2002, då projektet avbröts. Hösten 2009 påbörjades en ny huvudstudie och därifrån kommer de data som presenteras här[46].

Geologin består av ca 1m fyllnadsmassor och därunder ca 8 meter skiktade silt, sand och gruslager samt mindre lerlinser. I denna zon finns även grundvattenytan, som ligger på 4 -5 meters djup. Under detta finns ca 10 meter lera som underlagras av grus.

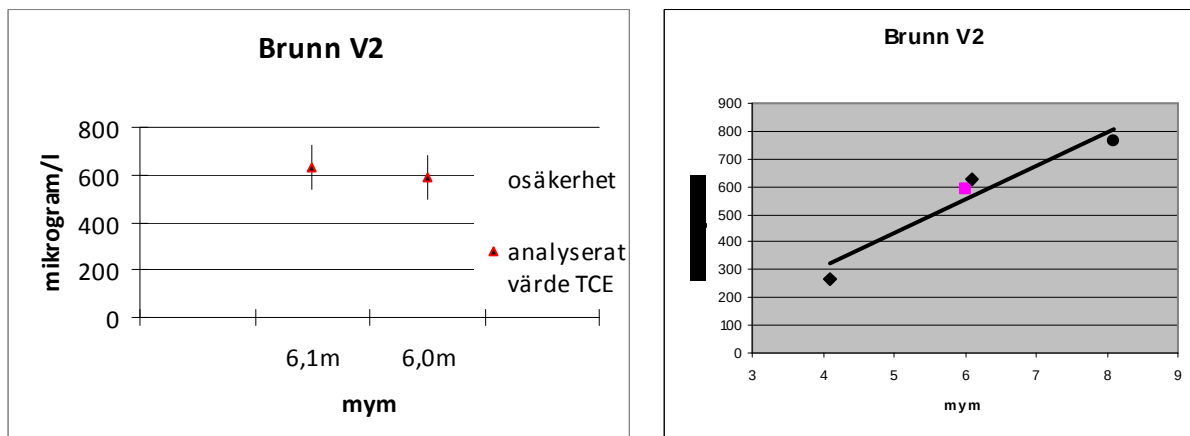
Utformning:

I 4 befintliga pumpningsbrunnar har provtagning skett med såväl passiv- som konventionell provtagningsteknik. I varje brunn installerades 3 passiva diffusions provtagare (PS VOC) vid 3-4 m, 5-7 m och 8 -11 m djup. Provtagarna fick ligga nedsänkta i 14 dagar och därefter hämtades de upp och prov fördes över med ett litet rör till vialer. Direkt efter togs ett prov med peristaltisk pump enligt lågflödestekniken. Flödes hastigheten var mellan 0,1-0,3 ml/min och proverna togs mitt i vattenpelaren vid 6 - 8meters djup. Vid jämförelsen har inte det exakta analysvärdet används utan värdet $\pm 15 \%$ dvs. lika mycket som osäkerheten i analys svaren. För analysdata se bilaga X.

Resultat:

PCE-koncentrationen varierade mellan 2,8 – 3600 $\mu\text{g/l}$ och TCE mellan 10 -1700 $\mu\text{g/l}$ i de fyra brunnarna. cDCE och tDCE detekterades i tre av brunnarna och varierade mellan 8,6 -98 $\mu\text{g/l}$ resp. 1,6 - 3,0 $\mu\text{g/l}$. Vinylklorid detekterades endast i en brunn och den varierade mellan 1,6 – 14 $\mu\text{g/l}$. I hälften av analyserna var halterna från prov med peristaltisk pump högre än koncentrationerna från PDB-provtagarna. Det fanns inga generella distributionsmönster i brunnarna; I V1 och V3 fanns det en liten men ej tydlig stratifikation, i V2 ökade koncentrationen med djupet och i N var halterna lägst i mitten av brunnen. Den högsta koncentrationen som uppmättes för PCE (3600 $\mu\text{g/l}$) i V2 och den kraftigaste koncentrationsgradienten var för TCE i brunn N, som ökade med en faktor 36, från 47 – 1700 $\mu\text{g/l}$ över en vertikal sträcka på 2,5 meter.

För 13 av de 18 proven var samstämmigheten $\pm 15 \%$ eller mindre. Av de resterande 5 analys svaren kan 3 bero på omblandning vid i och urtag av utrustning, då värdena i dessa i övrigt är lika, men de övriga 2 skiljer sig väldigt mycket och det finns ingen naturlig förklaring till det. För de 2 är, koncentrationen i de prov som pumpades upp med peristaltisk pump 100 % högre än motsvarande koncentration för diffusionsprovtagarna. Det skiljer sig från resultat från andra undersökningar då VOC-koncentrationen från de peristaltiska pumparna generellt legat lägre än de från PDB-provtagarna. Trots att pumpningen gjordes med lågflödesteknik påverkar den hela filterlängden och de höga koncentrationsskillnaderna kan bero på att VOC desorberat från formationen, kontaminering av prov, analys fel eller att mer förorenat vatten flutit in vid pumpning.



FigurX. Till vänster jämförelser med felmarginal på $\pm 15\%$ inlagd och till höger jämförelse med trendlinje utan felmarginal.

En statistisk utvärdering med hjälp av Wilcoxons Rank-Sum Test har gjorts på de data som presenterats här för att få en uppfattning om hur analysdata från de 2 metoderna förhåller sig till varandra. Resultatet blev att $P > 0,05$, vilket betyder att det föreligger $\leq 5\%$ risk att säga att det existerar en skillnad mellan jämförda värden, när det i själva verket inte gör det. P-värdet varierar mellan 0 och 1, vilket innebär att ju lägre p-värde desto större överensstämmelse mellan värdena. Wilcoxons Rank-Sum Test, är ett test som används för att göra jämförelser mellan två stickprov från en kontinuerlig fördelning. Det är ett så kallat icke parametriskt test [56].

Slutsats:

I jämförelsen mellan peristaltisk pumpning enligt lågflödestekniken och passiv diffusionsprovtagning visade det sig att metoderna i det stora hela var väl överensstämmande. Varför vissa av koncentrationerna avvek så mycket är inte klarlagt och kan bero på en mängd faktorer. De passiva provtagarna visade tydligt att det fanns koncentrationsgradienter i brunnarna och att det är möjligt att ta diskreta prov med PDB-provtagare.

Kommentar:

Studien utfördes i Sverige i en mycket heterogen geologi mitt i vintern. Den kan användas för att applicera tidigare studier till Svenska förhållanden. En faktor som diskuterades i inledningsskedet var om grundvattnet i Sverige, vid extrem kyla, skulle vara kallare än de 10°C , som PDB-provtagarnas jämviktstid är beräknad på. I studien varierade grundvattnets temperatur mellan $7,4 - 8^{\circ}\text{C}$ och jämviktstiden 14 dagar användes.

4.7 Undersökning 7 Alingsås kemtvätt

Bakgrund:

Verksamheten vid Alingsås fd. kemtvätt (1964-1978) har orsakat förorening av klorerade alifater i grundvattnet. SGI bedriver sedan 2006 en undersökning av klorerade alifater i mark och grundvatten samt ett projekt som syftar till att utreda huruvida objektet är lämpligt för naturlig kontrollerad självrening [47].

Geologin består underifrån av en berggrund av gnejs som överlagras av lera (2-6m) som i sin tur överlagras av komplext skiktade lager med silt, sand och lera. Längst upp närmast markytan är det runt 0,5 m sandiga fyllnadsmassor.

Utformning:

Jämförelsen är mellan provtagning utförd med Waterrapumpar och passiva diffusionsprovtagare (PS VOC). Waterrapumpar har används till både omsättning och provtagning. Omsättningen gjordes med hjälp av en flödescell och fortgick till dess att de geokemiska basparametrarna blivit stabila. Ur varje rör pumpades ung 20 -30 lit i ca 10 min, vilket blir en flödes hastighet på 2,5 lit/min. (Beräknad flödes hastighet $25/10 = 2,5$) Efter det att prov tagits med pumparna sänktes de passiva diffusionsprovtagarna ned i rören och fick nå jämvikt under 14 dagar. PDB-provtagarna placerades i 5 grundvattenbrunnar. I B2 och B4 placerades två PDB-provtagare och i de övriga (0610, 0612 och 0616) sattes 1 provtagare i respektive rör. De erhållna vattenproven har behandlats lika för bägge metoderna, vilket innebär överföring till vialer och analys på laboratorium. I B2 och B4 befann sig en del av ena PDB-provtagaren utanför filterlängden och i 0612 var hela provtagaren placerad utanför filtret och därför kommer den inte tas med här.

Resultat och diskussion:

I B2 var koncentrationen av PCE, i PDB-provtagaren (21000 µg/l) mycket högre än i det pumpade provet (6200 µg/l). För TCE-koncentrationen var variationen inom samma magnitud, men dubbelt så hög vid båda tillfällena i prov från PDB. cDCE följer samma mönster och tDCE kunde inte detekteras vid något tillfälle med någon av metoderna. Skillnaden i uppmätt VOC-koncentration kan komma av att det pumpade provet togs före det passiva och koncentrationen har hunnit förändras. Detta stämmer väl överens med tidigare trender i detta rör där variationer inom röret varit mycket stora, ex från dec-06 (1900 µg/l) till maj-07 (25000 µg/l) ändrades koncentrationen med en faktor 13. För analysdata se bilaga X.

I B4 var både PCE- och TCE-koncentrationen från det pumpade provet vid båda provtillfällena, som ett samlingsprov mellan de två PDB-provtagarna och visade matchande koncentrationer i den storlek som kunde förväntas. Skillnaden i VOC-koncentrationen mellan topp och bottenprov visar på att det finns en stratifikation inom filterlängden och det innebär att det blir vitt skilda resultat beroende på var i brunnen provet tas. Historisk har TCE-koncentrationen i röret varierat med upp till en faktor 14. För cDCE var halterna från pumpprovet 1/3 av de i PDB-provtagaren, vilket var mindre än man kunde förväntas sig. Över året har dock cDCE-halterna varierat och legat på högre koncentrationer än det nu uppmätta med PDB-provtagaren.

Multinivåprovtagningen visade att koncentrationsgradienter fanns i bägge testade rör (B2 och B4) och att halterna var högre vid toppen av filtret än vid botten. I B4 hade den analyserade gradienten en faktor 33 för PCE och faktor 78 för TCE. Detta kan dock vara något

missvisande, eftersom en del av provtagaren var placerad utanför filtret och därför kan koncentrationen varit för låga. Vad gäller 0610 är det jämförbara PCE-koncentrationer vid båda tillfällena och för TCE, cDCE och tDCE var inga koncentrationer detekterbara i något av proven med undantag för maj-08 då det pumpade provet kunde detektera en mycket låg tDCE-koncentration. För brunn 0616 är enbart i den passiva provtagaren som en PCE- och TCE-koncentration kunde detekteras, men inga halter från de övriga intermediärerna kunde upptäckas med någon metod. I andra undersökningar har de passiva provtagarna kunnat detektera lägre koncentrationer än de pumpade proven.

Slutsatser:

Trots att koncentrationerna från PDB-provtagarna inte var direkt jämförbara med wattera-proven, höll de sig inom rörens koncentrationsvariationer. De passiva provtagarna kunde visa att det fanns stratifikation inom filterlängden i de testade rören, dock kanske med en mindre gradient än resultatet visade. Provtagningen kanske skulle ha visat mer överensstämmande VOC-koncentrationer om det pumpade provet tagits efter det att de passiva provtagarna fått nå jämvikt. En metod som Waterra gör att det är svårt att veta exakt var i röret provet tas upp och med så pass höga flödeshastigheter bör vattnet i röret blivit kraftigt påverkat. Enligt vissa är Waterrapumpar inte lämplig för provtagning av VOC, då den orsakar mycket störning och det finns risk för gasavgång [19, 5].

Kommentar:

Studien visade inte på en bra korrelation mellan de absoluta VOC-koncentrationerna vid den aktuella provtagningen, men de visade på resultat som stämmer väl överens med den storleksordningen inom vilken de analyserade ämnena varierat tidigare och senare i samma rör.

5. Analys/diskussion

Nedan analyseras yttre faktorer som påverkar grundvattenprovtagningen, men som inte nödvändigtvis är metods specifika. Dessutom diskuteras resultaten från de tidigare avsnitten.

Omsättning, flödes hastighet vid provtagning, påverkan från turbiditet och det eventuella behovet av filtrering har länge varit kontroversiella aspekter av grundvattenprovtagningen. Grundvattenflöden är mycket varierande och därför bör flödet genom den slitsade zonen också variera. Vissa brunnar har högt flöde och andra har lågt och dessutom blir det stora variationer beroende på nederbörd och säsongflöden, vilket i sin tur skulle innebära att prov tagna i samma brunn vid olika tillfällen skulle kunna ha olika mängd stagnant respektive färskt vatten. Traditionellt har omsättning med 3-5 rörvolymen ansetts vara nödvändigt för att åstadkomma ett representativt grundvattenprov, men senare forskning har visat att det kanske inte är nödvändigt och att det till och med kan vara kontraproduktivt. Frågan är om bevisen som stöder ickeomsättningsmetoden är tillräckligt starka och om det alltid kan förutsättas att flödet genom brunnarna är lika trots platsspecifika förutsättningar. Är det i så fall möjligt att bortse ifrån att en viss procent av datamängden kommer att vara felaktiga? Barcelona et al visade att även om pumpningen skedde med lågflödesteknik var det skillnad på prover som tagits före och efter omsättning [48]. De finns de som hävdar att skillnaden vid provtagning av VOC (på grund av andra yttre faktorer) ändå är så stor att den differensen som blir med eller utan omsättning är förhållandevis liten.

Varljen hävdar att provtagningsmetoder som pumpning med högt flöde, bailers och vakuumteknik inte ska användas vid provtagning av VOC på grund av för stora variationer inom respektive metod. Dessutom ger många felaktigt designade och placerade ”standardbrunnar” en onödigt stor variation även med metoder som är lämpliga för provtagning av VOC. Bara att sätta en grundvattenbrunn i en formation är en störning av flödet och ger en artificiell situation och varför överdriva utmaningen med att få tillstånd ett representativt prov ytterligare genom att introducera ännu en ny variabel genom ickeomsättning, då det inte är bevisat att det finns ett representativt flöde genom alla grundvattenrör. Om flödet genom grundvattenrörets filter är mätbart och kontinuerligt skall omsättning inte vara nödvändigt. Att ett sådant flöde existerar i såväl hög- som lågpermeabla formationer stöds enligt Varljen av flera andra forskare [49]. Författaren vidhåller dock att närvaron och storleken på flödet måste säkerställas och verifieras före provtagning. Icke-omsättningsteorin bygger på antagandet om ett diskret flöde genom rörets filter som inte påverkas av det omgivande stagnanta vattnet. För att verifiera detta flöde gjordes ett spårämnesförsök i ett simulerat borrhål. Ett ämne tillsattes i ett diskret intervall över en del av filterlängden och spridningen fotograferades med jämna intervall. Trots att ämnet enbart tillsatts över ett kort intervall hade hela rörvolymen blivit omblandad och därmed förorenad efter endast 4 dygn. Föroreningens inträdespunkt kunde inte korreleras med föroreningskoncentrationen vid samma nivå inne i röret, vilket skulle innebära att ett sådant flöde inte finns [38].

Om detta flöde inte finns eller är obetydligt har grundvattnets uppehållstid i röret stor betydelse. Varljen menar att uppehållstiden för grundvattnet, då det är i kontakt med ett artificiellt sandfilter och grundvattenrör, och därmed har potential för volatilisering av VOC och syrgasutbyte via vattenytan i röret, varierar från brunn till brunn. Då blir den relativa påverkan mellan rören olika, vilket gör ickeomsättningsmetoden inkonsekvent. [49]. Denna påverkan genom en artificiell struktur i formationen stöds av Barcelona, som presenterat data, som visar att vattnet i den omedelbara närheten av röret har en högre andel löst syre än det

omgivande grundvattnet och att stillastående vatten kan interagera med rörets material, vilket kan ge icke representativa prov [48]. Nugin [4] skriver att gasutbytet från grundvattenytan är obetydligt redan vid en meters djup, vilket då skulle innebära att de uppehållstids- och påverkansfaktorer, som Varljen talar om enbart gäller prov tagna mindre än en meter under grundvattenytan. Detta antagande stöds av Kearl, som menar att vid ett horisontellt flöde genom rörets filterdel, påverkas inte det stagnanta vattnet ovanför eller under, vilket innebär att den enda möjligheten för atomsfäriskt utbyte av gaser är via diffusion genom det ovanliggande vattnet. På en sån liten yta kommer påverkan från diffusionen att vara försumbar [32].

För provtagning av metaller i grundvatten har turbiditeten en negativ påverkan genom att hög turbiditet ger en skevning åt högre halter, på grund av metallers starka bindning till markpartiklar. Paul & Puls har studerat om turbiditet påverkar kvaliteten på ett VOC-prov på liknande sätt. Enligt Paul & Puls är den acceptabla turbiditeten 5 NTU (nephelometric turbidity units) annars krävs justeringar genom exempelvis filtrering, rördesign, kornstorlek på sandfiltret eller flödes hastighet. Vissa metoder ger mer turbiditet än andra, exempelvis ger prov tagna med bladderpump en högre turbiditet (varierar mellan 4,7 och 37,6 NTU) än prov tagna med drickbar elektrisk pump (varierar mellan 1,9 och 5,4 NTU) (Grundfos). Dessutom överstiger den naturliga turbiditeten i vissa hydrogeologiska miljöer 5 NTU med stor marginal [50]. För att minimera mobilisering av kolloidala partiklar och därav felaktiga analyser, bör pumpflödet understiga 100 ml/min, vilket ska förhindra desorbering från formation och lågpermeabla zoner. Vid pumpning med det flödet kan det krävas så mycket som 10 – 20 rörvolymmer innan en stabil kolloidal koncentration kan nås, vilket skulle ta mellan 3 och 6 timmar att utföra [32]. Bara genom att sänka ner utrustningen i röret kommer turbiditeten att vara förhöjd i minst 24 timmar i en permeabel formation och för en finkornig formation kommer det ta ännu längre tid för stabilisering [32]

Resultatet från turbiditetsstudien [50] visade att för TCE var koncentrationen vid hög turbiditet något lägre än vid låg, men det var ingen statistisk skillnad. För VC och cDCE var det ingen skillnad i de uppmätta halterna mellan prov utan partiklar och prov med tillsatta partiklar. Slutsatsen blir att turbiditeten inte påverkar kvaliteten på grundvattenprov som ska analyseras för VOC. Det innebär dock inte att andra faktorer som är förknippade med turbiditet så som ökad turbulens kan ge påverkan genom ökad gasavgång eller störning av stratifikationen [50]. Kearl rekommenderar i Suggested modifications to ground water sampling procedures.. dedikerad provtagningsutrustning, ingen omsättning före provtagningen, låg flödes hastighet och ingen filtrering, allt för att erhålla bästa möjliga grundvattenprov [32].

I lågpermeabla formationer krävs ett extremt lågt flöde ($< 0,1$ l/min) för att inte riskera att pumpa torrt [31]. Begränsningen är inte provtagningstekniken utan den begränsade vattentillgången [51]. Detta kan kräva upprepade omgångar med pumpning respektive väntan för återhämtning och pumparnas flödesjusteringsförmåga samt dess pålitlighet vid låga flödes hastigheter blir extra betydelsefull. Seeve et al menar att lågflödesteknik orsakar för kraftig avsänkning i lågpermeabla formationer, vilket resulterar i onödig transport av kolloider och jordpartiklar [52]. En pumphastighet som fungerar i en formation behöver inte nödvändigtvis fungera i en annan och då kan det snabbt bli en för stor avsänkning. Om avsänkningen är så stor att vattenytan hamnar under filteröppningen kan det bli en ”fontäneffekt”, dvs. det vattnet som rinner till blir luftat och får förändrade kemiska egenskaper. Följaktligen kan lågflödesmetoden vara opraktisk i lågpermeabla miljöer. Svårigheten med att få till ett representativt flöde kan dessutom ge en underskattning av VOC

med konventionell provtagning [31]. En PDB-provtagare sitter nere i röret en längre tid och har då möjlighet att komma i jämvikt med det genomströmmande grundvattnet och varken påverkar eller påverkas av formationen, därför är den passiva provtagningstekniken mer lämplig [52]. Puls och Barcelona hävdar att i både lågpermeabla formationer och i sprickigt berg är passiva provtagare det alternativet som ger det mest representativa provet. När de vattenförande sprickorna identifierats med flödesmätare eller annan geofysisk utrustning kan provtagning ske med pump, med avgränsande packers. Annars kan det bli ett samlingsprov över ett större område alternativt att föroreningen missas på grund av utspädning. Det säkraste alternativet blir då multipla PDB-provtagare, som kan ta diskreta prov direkt vid de identifierade sprickorna [31].

Även om det är möjligt att spara mycket stora pengar på att minimera mängden omsättningsvatten är det viktigt att påpeka att icke-omsättningsmetoden inte kom till för att spara pengar utan som en extra bonus i sökandet efter en metod som kan ge ett representativt grundvattenprov med minsta möjliga störning [51].

En invändning mot PDB-tekniken är att det är så lång väntetid, men det enklaste är att helt enkelt lämna provtagaren i röret vid röretablering till det är dags att ta prover och i samband med upptaget placera nya provtagare i röret till nästa gång. Även konventionell teknik har gångtid. Dedikerade pumpar behöver minst ett dygn för att stabiliseras och Puls och Barcelona hävdar att det tar minst en vecka för en brunn att återhämta sig med avseende på turbiditet och basparametrar vid nedsättning av utrustning [31]. Konventionell teknik kräver minst två fältdagar med behov av personal; ena dagen omsättning, dagen efter provtagning inklusive tid för upp och nedmontering av utrustning samt transport. Vid användning av dedikerad lågflödesteknik kan omsättningstiden minimeras, eftersom tekniken kräver så lite omsättning och om en flödescell används kan prov tas omedelbart efter stabilisering.

Hur utformningen av provtagningen görs har stor betydelse för vilket svar som erhålls. Att regelmässigt ta prover på ett visst sätt enbart av tradition eller på grund av en viss egenskap kan ge väldigt missvisande resultat. Provtagning med PDB-provtagarna visade på många olika stratifikationsmönster i brunnarna. De fanns de med ökande koncentrationer mot djupet, de med minskande mot djupet och de med högst koncentrationer i mitten osv. Att då ta ett prov i botten på ett rör enbart på grund av att föroreningen är en DNAPL ger inte alltid de svar som söks. Resultatet kan bli att föroreningen missas helt eller att den bedöms som mindre farlig på grund av låga koncentrationer. Undersökningarna har visat att koncentrationsgradienten kan variera med en faktor 30 eller mer, på en mycket kort sträcka och beroende på var i stratifikationen ett prov tas, kan skillnaden bli så stor att resultatet kan tolkas som allt ifrån ”mindre allvarligt tillstånd” till ”mycket allvarligt tillstånd”, vilket i sin tur påverkar den riskbedömning som utförs [53] (tabell 1 bilaga 3).

Vid provtagning ska det alltid finnas en strävan efter att minska osäkerhetsfaktorerna. För att en metod ska anses ha hög reliabilitet krävs att den har förmågan att ta prov med minsta möjliga osäkerhetsfaktorer. En metod med få eller inga rörliga delar som drivs utan strömkälla är en pålitligare metod, i den meningen att den inte kan råka ut för mekaniska eller elektriska fel. Ju lättare en metod är att använda desto mindre tid går det åt till montering och handhavande och ju färre moment som ingår i provtagningen desto mindre risk att något moment blir fel eller görs olika beroende på vem som utför provtagningen. Reliabiliteten säkerställs genom kvalitetssäkringar (QC) och ska innehålla prov som säkerställer kvaliteten på utrustningsmaterial och ser till att ingen kontaminering sker under transport, utsättning, upphämtning och lagring samt analyser. Duplikater tas vid provtagning, fält-, transport- och

utrustningsblanker bör inkluderas i analyskostnaden för att säkerställa kvaliteten på provtagningen. För en passiv diffusionsprovtagare kan även en PRC-”spike” tillsättas, dvs. en performance reference compound, ett ämnen som inte finns i grundvattnet naturligt och därför kan användas som referens till om diffusion skett. Graden av diffusion kan då beräknas och ge genom information om ämnets upptags kinetik insitu [54].

Jämförelser mellan metoder kan variera stort och det är lätt att tro att en metod är mindre pålitlig än andra. Variationen inom metoderna kan dock vara lika stor som mellan dem. Det är inte bara metoden i sig som varierar utan det är även stora osäkerheter i analyserna.

Acceptansgränsen för avvikelser vid VOC-analyser på förpreparerade prov på laboratorium i USA är för koncentrationer $< 10 \mu\text{g/l} \pm 40 \%$ och $\geq 10 \mu\text{g/l} \pm 20 \%$ [55]. I Sverige ligger analysosäkerheten runt 15 %. Skillnader mellan provtagningstekniker och analysmetoder är viktiga att ta hänsyn till, men den naturliga variationen inom samma borrhål är ibland mycket högre än mellan olika tekniker. I vissa fall har så stora skillnader som en faktor 10 uppmätts för organiska ämnen under en 4 timmars pump och provtagningsperiod och för stabila ämnen som kalcium, natrium och klorid har skillnader på en faktor 2 uppmätts [32].

I de jämförelser som gjorts här har skillnaden ansetts vara stor om den legat på 40%, vilket egentligen kanske skulle ha ansetts vara en normal variation i ett dynamiskt system.

Vid jämförelser mellan lågflödesprovtagning och konventionell 3-volymers omsättning visade 26 av 32 prov en samstämmighet inom en 5 % felmarginal och de resterande hade varierande grad av avvikelser [32] ska det tolkas som en mycket god korrelation eller är resultatet nedslående och vilken metod är i så fall sann? Även om det inte skulle finnas någon variation alls mellan metoderna kan variationer i formationen ge missledande information, då det inte nödvändigtvis är möjligt att skilja på den variationen och den inom metoden.

En annan svårighet med jämförelser är att det är ont om plats i ett grundvattenrör. I ett större rör kanske flödet blir annorlunda än i ett mindre och då kan resultaten inte överföras.

Utrustningen kan inte placeras på exakt samma plats utan måste placeras ovanför eller under och om platsen är samma är provtillfället ett annat. En koncentrationsgradient kan få stort utfall med provtagare på olika nivå. Det finns många undersökningar där det görs jämförelser mellan olika metoder. Frågan är om det är lämpligt att göra det. I alla fall inte direktjämförelser då olika tekniker tar prov på olika saker och därför inte bör jämföras. Vidare är frågan om det är nödvändigt att en provtagningsmetod behöver kunna ta prov för alla ämnen om det redan är klarlagt vilket ämnen som är det förorenande. Att enbart välja en metod för undersökning av en förorening, är som att enbart välja ett verktyg vid byggnationen av ett hus. Det finns inget rimligt skäl till att göra det och med vetskap om varje metods fördelar och begränsningar kan provtagningen skraddarsys utefter det undersökta objektets speciella förutsättningar.

6 Slutsatser

Materialet i rapporterna tyder på att peristaltiska pumpar inte är lämpliga för provtagning av VOC, på grund av risken för gasavgång. Provtagning med bladderpump är den metod som har bäst överensstämmelse med PDB-provtagarna, men resultatet bör tolkas på olika vis. En bladderpump ger ett medelvärde av VOC-koncentrationen över filterlängden medan en passiv diffusions provtagare ger ett diskret prov från vald nivå med ett medelvärde över en kort period (48 – 66 h). PDB-provtagarna är tack vare förmågan att ta diskreta prov ett bra verktyg i kartläggningen av stratifikation i röret. Undersökningarna har även visat att PDB-provtagare kan ta upp mycket låga koncentrationer och klara av miljöer med extremt höga koncentrationer utan att ta någon skada. Att PDB-provtagarna är engångsartiklar eliminerar behovet av dekontaminering och minimerar risken för korskontaminering.

En rekommendation är att i initialskedet av en undersökning alltid börja med en teknik som kan ta prov på alla ämnen, som exempelvis en lågflödesprovtagning med en bladderpump eller dränkbar elektrisk pump för att kartlägga föroreningssituationen. När det är klarlagt att det handlar om en förorening av VOC/klorerade alifater kan det vara lämpligt med att använda en PDB-provtagare i nästa skede. Genom att använda passiva diffusionsprovtagare som multinivåprovtagare, kan såväl den horisontella och som vertikala distributionen i formationen tydliggöras och därför kan de vara ett adekvat verktyg för information till en riskbedömning.

För slutsatser om provtagningsmetodiken och de ingående undersökningarna se under respektive rubrik.

7 Källförteckning

- [1] Larsson L, Naturlig självrening av klorerade alifater-vägledning, Varia 601, Statens Geotekniska Institut. 2009, Linköping.
- [2] Kemikalieinspektionen, "Statistik, ämnesregistret, klassifieringsdatabasen", version 2010-03-29, <http://www.kemi.se/templates/Page.aspx?id=3701>
- [3] Englöv P., Cox E., Durant N., Dall-Jepsen J., Höjbjerg-Jørgensem T., Nilsen J., Törneman N., 2007. Klorerade lösningsmedel. Identifiering och val av efterbehandlingsmetod. Rapport 5663. Kunskapsprogramet Hållbar Sanering, Naturvårdsverket.
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5663-8Del1.pdf>
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5663-8Del2.pdf>
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5663-8Del3.pdf>
- [4] Nugin K, Naturlig Nedbrytning av klorerade lösningsmedel i grundvatten, Examensarbete 20 p, Institutionen för geovetenskaper, Luft och vattenlära, Uppsala Universitet, September 2004.
- [5] Walger E, Klorerade lösningsmedel i jord och grundvatten, Undersökningsmetodik samt analys av utförda undersökningar. Examensarbete 20 p, Institutionen för geovetenskaper, Luft och vattenlära, Uppsala universitet, Juli 2006.
- [6] Livsmedelsverket, Livsmedelverkets föreskrifter om dricksvatten, SLVFS 2001:30 version 2005:10,
http://www.slv.se/upload/dokument/Lagstiftning/2000-2005/2001_30.pdf
- [7] EPA United States environmental protection agency
"Analytical Feasibility Support Document for the Second Six-Year Review of Existing National Primary Drinking Water Regulations", Publicerad oktober 2009
http://www.epa.gov/safewater/review/pdfs/psfs_2ndSix-Year/Analytical%20Feasibility%20Support%20Document%20for%20the%20Second%20Six-year%20Review%20of%20Existing%20National%20Primary%20Drinking%20Water%20Regulations.pdf.
- [8] Malmö stad, Miljöförvaltningen, Inventering av tvätterier i Malmö stad 2004, Publicerad Januari 2005,
<http://www.malmo.se/filearchive/Miljo--hallbarhet/01-Miljo--hallbarhet/Miljolaget-i-Malmo-stad/Miljo---livsmedelsrapporter/Miljo--bullen/2005/01-2005---Inventering-av-tvatterier-i-Malmo-stad-2004.pdf> ,.
- [9] Brown K.W., Thomas, J.C., 1987, A mechanism by which organic liquids increase the hydraulic conductivity of compacted clay materials. Soil Science Society America J. 51 no. 6:1451-59.
- [10] Englöv P, et al. klorerade alifaters uppträdande och spridning I jord och grundvatten. Naturvårdsverket, Kunskapsprogramet, hållbar sanering, 2008.
- [11] Eriksson J, Nilsson I, Simonssen M, Wiklanders Marklära, Författarna och studentlitteratur 2005.

- [12] Forskningsrådet
- [13] Åsa Ljungh, Torkel Wadström, Abigo, "Den hydrofoba principen", <http://www.abigo.se/produkter/sarosvamp/sorbact/experttrapp.html>
- [14] Cornelissen G, Broman D, "Utvärdering av analysmetoder för fritt lösta organiska ämnen", Rapport 5889, November 2008.
- [15] In situ Bioremediation of Chlorinated Volatile Organic Compounds – The IRZ Technology, Thomas Held, Marcus Alter, Jens Blotevogel ARCADIS Consult GmdH, Germany
http://www.provincia.milano.it/ambiente/bonifiche/doc/atti_2006_held.pdf
- [16] Millsjö H, Riskbedömning av bekämpningsmedel på golfbanor, Lunds Universitet, Ekotoxologi II 2004-05-24.
- [17] Josefsson S, Klorerade etener i mark och grundvatten – en jämförelse av saneringsmetoder, T-uppdrag, Ekotoxikologi 2, vt 2004.
- [18] Svenska Geotekniska Föreningen, Fälthandbok, Miljötekniska markundersökningar, Rapport 1:2004.
- [19] Schoenleber J, New Jersey Department of environmental protection field sampling procedures manual, August 2005.
<http://www.state.nj.us/dep/srp/guidance/fspm/pdf/fsmp2005.pdf>
- [20] Geawelltech, "Peristaltiska pumpar", <http://www.geawelltech.se/provtagning/pumpar/pump.html>
- [21] Wiedemeier, Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water. Office of Research and Development Washington DC. 20460 EPA/600/R-98/128, 1998.
- [22] Newall J., "Groundwater Monitoring with the Waterra Inertial Pump", 1995,
<http://www.environmentalexpert.com/resultEachArticle.aspx?cid=9112&codi=6611&idproducttype=6&level=0>
- [23] Solinst, 2006, WaTerra pump, model 404 Data sheet,
<http://www.solinst.com/Prod/Data/404.pdf>
- [24] US EPA, 1995b, Nonaqueous phase liquids compatibility with materials used in well construction, sampling, and remediation, 1995, EPA/540/S-95/503.
http://www.epa.gov/ada/download/issue_napl.pdf
- [25] Solinst, Model integra Bladder pump
<http://www.solinst.com/Prod/407/407.html>
- [26] Stuart Well services Ltd.,
<http://wellservices.stuartgroup.ltd.uk/>
- [27] Ritchey J, Low-Flow Purging and sampling Ground Water, "Evolution of Technology and Standards", April 2002,

<http://www.enviroequip.com/quipnotes/quipnotes/LowFlowSamplingSeminarPDF/ASTM%20SN%20April%202002%20J%20Ritchie%20LFS.pdf>

- [28] Kearl P, et al, "Field Comparison of Micropurging vs. Traditional ground water sampling, Ground water monitoring and remediation, winter 1997, P 128-133.
- [29] Varljen M, Barcelona M, Obereiner, "Numerical Simulations to access the monitoring zone achieved during low flow purging sampling", GWMR2006, Vol 26, p 44-52.
- [30] Kaminski D, "Low-Flow Ground Water Sampling:What does the sample represent" QED Environmental Systems Inc. Ann Arbor, MI / Oakland, CA 2006
- [31] Puls, R, Barcelona M., 1996. "Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling Procedures". U.S. EPA, Ground Water Issue, Publication Number EPA/540/S-95/504, April 1996
<http://www.enviroequip.com/quipnotes/quipnotes/LowFlowSamplingSeminarPDF/010>
- [32] Kearl P, Korte M, Cronk T, "Suggested modifications to ground water sampling procedures based on observations from the colloidal bore scope", Spring 1992.
- [33] USGS, 2001b. *Users guide for polyethylene-based passive diffusion bag samplers*. Report 01-4060; Report 01-4061. U.S. Geological Survey.
<http://www.diffusionsampler.org/Documents/Vroblesky%202001%20Part1%20Deploy%20Recov%20DataInterp%20Quality.pdf>
- [34] Waterra
- [35] NEWMOA Technology Review Committee, Advisory Opinion, February 15, 2002, <http://www.newmoa.org/cleanup/advisory/diffusionsampler.htm>
- [36] EPA, On-line Tools for Site Assessment Calculation, <http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion-ext.html>
- [37] Vroblesky D and Peters B, "Diffusion Sampler Testing at Naval Air Station North Island, San Diego", County, California, USGS Water-Resources Investigations Report 00-4182. November 1999 to January 2000.
- [38] Dumble P, "Groundwater monitoring and sampling-new research and the importance of borehole construction", Waterra (UK) Limited, Paper presented to the International Association of Hydrogeologists Annual Conference Tullamore, Ireland, 26 April 2006.
- [39] Einarson M, et al, "Comparison of Eight Innovative Site Characterization Tools Used to Investigate an MTBE Plume at Site 60, Vandenberg Air Force Base, California", http://dsd.patc-usa.com/PROMO/MIP/University_of_Waterloo_Comparison_Study_MTBE.pdf
- [40] NAVFAC, 2001. "A Demonstration of the Continuous Multichannel Tubing System. TDS- 2073-ENV. Naval Facilities Engineering Service Center, USA". http://costperformance.org/monitoring/pdf/multichannel_2.pdf

- [41] Solinst 2006e. CMT Multilevel System. Model 403 Data Sheet.
<http://www.solinst.com/Prod/Data/403.pdf>
- [42] Vroblesky D, Hyde T, "Diffusion samplers as an inexpensive approach to monitoring VOCs in ground water", Ground water monitoring and remediation, summer 1997, P 177-184.
- [43] Vroblesky D, et al, "Investigation of Polyethylene Passive Diffusion Sampler for Sampling Volatile Organic Compounds in Ground Water at Davis Global Communication, Sacramento, California", August 1998 to February 1999. USGS Open-File Report 00-307
- [44] Huffman R., 2002. "Comparison of passive diffusion bag samplers and submersible pump sampling methods for monitoring volatile organic compounds in ground water at Area 6, Naval Air Station Whidbey Island, Washington". USGS Report 02-4203. Water-Resources Investigations, U.S. Geological Survey. Report prepared in cooperation with the Department of the Navy, Engineering Field Activity, Northwest Naval Facilities Engineering Command.
<http://pubs.usgs.gov/wri/wri024203/pdf/wri024203.pdf>
- [45] Harte P, "Comparison of temporal trends in VOCs as measured with PDB samplers and Low-flow sampling methods", Ground water monitoring and remediation, spring 2002.
- [46] Bank A, Hübinett P, Huvudstudie Lerums Kemtvätt, 2010-04-26, Mail korr.
- [47] Haglund K, SGI, Undersökning Tvätteriet Alingsås, 2010-05-03, Mail korr.
- [48] Barcelona, M.J., H.A. Wehrmann, and M.D. Varljen. 1994. "Reproducible Well Purging Procedures and VOC Stabilization Criteria for Ground-Water Sampling". Ground Water. V. 32, pp. 12-22.
- [49] Varljen M, "No-purge sampling Here is the best beef". Ground water monitoring and remediation, summer 1997, P 87-89
- [50] Paul C, Puls R, Impact of turbidity on TCE and degradation products in ground water, Ground water monitoring and remediation, winter 1997, P 128-133
- [51] Kaminski D, Options for sampling very low yield monitoring wells, Enviro Equip, http://www.enviroequip.com/quipnotes/low_yieldwellsampling.htm
- [52] Sevee J, White C, Maher D, An analysis of low-flow ground water sampling methodology, Spring 2000, p87-93.
- [53] Metodik för förorenade områden, Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, Vägledning för insamling av underlag", Rapport 4918, 2002.
<http://www.naturvardsverket.se/bokhandeln/pdf/620-4918-6.pdf>
- [54] Vrana B, et al, "Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water", School of Portsmouth Po1 2DY, United Kingdom.
- [55] EPA United States environmental protection agency
Analytical Feasibility Support Document for the Second Six-Year Review of Existing National Primary Drinking Water Regulations,

http://www.epa.gov/safewater/review/pdfs/psfs_2ndSixYear/Analytical%20Feasibility%20Support%20Document%20for%20the%20Second%20Sixyear%20Review%20of%20Existing%20National%20Primary%20Drinking%20Water%20Regulations.pdf

- [56] Jonsson J, Norell L, Ett stycke statistik, Kub 1999, Stockholm, sid 163-171.

Bilaga 2

Ekvation 1

Henrys lag

$$H = \frac{C_{\text{gas}}}{C_{\text{vatten}}}$$

H = Henrys konstant (atm m³/mol)

C_{gas} = koncentrationen i gasfas (atm)

C_{vatten} = koncentrationen i vattenfas (mol/ m³)

Ekvation 2

K_d = Fördelningskonstant mellan koncentrationen av en förorening adsorberad till marken och koncentrationen av föroreningen löst i vatten.

$$K_d = \frac{C_a}{C_l}$$

K_d = Fördelningskoefficient [ml/g]

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

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

Ekvation 3

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

$$k_{oc} = \frac{C_{oc}}{C_l}$$

C_{oc} = koncentration av ett ämne sorberat på organiskt material (mg/kg TS)

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

Ekvation 4

Normalisering av K_d genom k_{oc} och f_{oc} (gäller för f_{oc} > 1 %)

$$K_d = k_{oc} * f_{oc}$$

K_d = Fördelningskoefficient [ml/g]

f_{oc} = andelen organiskt kol i jorden