

Avrapportering Niklas Törneman
April 2004 – juni 2005

Rapport nr EKA 2004:5

Bengtsfors kommun

2005-06-15

Författad av

Niklas Törneman, Lunds universitet¹

¹ Expertstöd

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. BAKGRUND	1
2. UPPDRAG - DIOXINERS MOBILITET	1
2.1. BIOGEOKEMISKA FÖRHÅLLANDEN I GRUNDVATTEN OCH DIOXIN.....	1
2.2. LAKFÖRSÖK	2
2.3. PÅVERKAN PÅ ÅTGÄRDERS SLUTLIGA UTFORMNING.....	2
3. UPPDRAG - MODELLERING AV DIOXINMOBILITET	2
4. UPPDRAG - KONTROLLPROGRAM OCH MÄTNINGAR	2
5. UPPDRAG - SORPTIONSBARRIÄR	3
6. UPPDRAG - PCE	3
7. UPPDRAG - EXPERTSTÖD OCH INTEGRATION I PROJEKTET	3

**BILAGA 1 - ALLMÄNNA SYNPUNKTER PÅ HITTILLS GENOMFÖRDA ARBETEN
RELATERAT TILL DIOXIN OCH PCE**

**BILAGA 2 - KOMMENTARER OCH ANALYSOMFATTNING KRING LAKFÖRSÖK I
KOLONNER SPECIELLT MED AVSEENDE PÅ DIOXINMOBILISERING**

BILAGA 3 - UNDERLAG FÖR BIOGEOKEMISK RISKANALYS

**BILAGA 4 - KOMMENTARER ANGÅENDE : FÖRSLAG TILL
MILJÖKONTROLLPROGRAM (EKA 2003:15)**

**BILAGA 5 - MOBILITET AV DIOXIN I LAKFÖRSÖK OCH GRUNDVATTEN
PROVTAGNING 2004**

**BILAGA 6 - DIOXINS MOBILITET I SORPTIONSFILTER OCH PCE PLYMENS
MÖJLIGA EFFEKTER PÅ MOBILITET AV DIOXIN.**

**BILAGA 7 - SANNOLIKHETSBASERADE BERÄKNINGAR AV BIOGEOKEMISKA
RISKER MED EFTERBEHANDLINGSÅTGÄRDER**

BILAGA 8 - NYTTAN AV ETT SORPTIONSFILTER I UNDER GRUNDVATTENYTAN

BAKGRUND

Fram t.o.m. 2004 har ett flertal huvudstudier av det förorenade markområdet i anslutning till den nedlagda kloralkalifabriken i Bengtsfors kommun genomförts. Området som gränsar till en sjö (Bengtsbrohöljen) uppvisar en mycket komplicerad föroreningsbild. Polyklorerade dibensofuraner och dibensodioxiner (dioxiner) förekommer i låga – mycket höga halter från 0 – 4 m djup. Dioxinerna är dessutom mycket heterogent fördelade både i det vertikala och horisontella planet. Den utfyllda udden (EKA udden) och området nordöst om Brandts bilfabrik har identifierats som de mest högförorenade områdena med avseende på dioxiner. Perkloretylen från tidigare kemtvättsverksamhet i kloralkalifabriken förekommer dessutom i mycket höga halter i en grundvattenplym med riktning mot Bengtsbrohöljen.

En rad efterbehandlingsåtgärder har diskuterats. Dessa innefattar:

1. Borttagande av källtermen för att minska spridning och exponering
2. Slitsmurar uppströms för att begränsa infiltration av grundvatten
3. Slitsmurar nedströms för att begränsa spridning av föroreningar med grundvatten
4. Erosionsskydd för att begränsa spridning via erosion
5. Partikelfilter för att begränsa spridning via suspenderat material i grundvatten
6. Sorptionsfilter för att begränsa spridning av lösta föroreningar i grundvatten
7. Rivning och borttagande av byggnader för att reducera exponering

1. UPPDRAG - DIOXINERS MOBILITET

Inom projektet förelåg en viss osäkerhet angående vilka effekter dessa åtgärder skulle kunna få på de biogeokemiska förhållandena i grundvattnet och på spridningen av dioxin från området. Mitt initiala huvuduppdrag har följaktligen varit att utreda de möjliga biogeokemiska förändringar som de föreslagna åtgärderna skulle kunna leda till och vilka effekter detta skulle kunna ha på lösligheten/mobiliteten av dioxin (Bilaga 3). I detta uppdrag ingick också att beskriva hur dioxiner beter sig i mark och grundvatten och vad som styr deras mobilitet och transport. Ett stort arbete har också varit planeringen (Bilaga 2) och utvärderingen (Bilaga 5) av det lakförsök som genomfördes under hösten 2004 med syfte att få empiriska underlag för en bedömning av vad som styr mobiliteten av dioxin specifikt inom EKA området.

1.1. Biogeokemiska förhållanden i grundvatten och dioxinmobilitet

Dioxiner har en mycket hög affinitet för organiskt kol och mycket låg vattenlöslighet och har därför ansetts vara relativt immobil. Vetenskapliga arbeten har dock påvisat att dioxiners mobilitet styrs av deras association med suspenderade partiklar och löst/kolloidalt organiskt kol (DOC) som kan öka deras koncentrationer i grundvatten med en faktor 1000-10000. Det har även påvisats att denna association kan påverkas av biogeokemiska förhållanden såsom pH och saltkoncentration. Utifrån sådana resonemang och en genomgång av litteraturen inom området gjordes jag en riskklassning av de olika efterbehandlingsåtgärderna med utgångspunkt från den effekt de kunde ha på dioxiners mo-

bilitet och löslighet (Bilaga 3). *Huvudslutsatsen från detta arbete var framförallt att de största biogeokemiska riskerna uppstod vid en uppdämning av grundvattnet som av många orsaker potentiellt skulle kunna leda till en ökad mobilisering/desorption/grundvattentransport av dioxiner (Bilaga 3).*

1.2. Lakförsök

De mycket utförliga lakförsöken bekräftade delvis de teoretiska resonemang som jag fört angående dioxiner mobilitet. Men de visade också att högklorinerade/lågtoxiska och lågklorinerade/högtoxiska dioxiner beter sig mycket annorlunda i grundvattenmiljön på EKA området (Bilaga 5). I korthet visar försöken att lågklorinerade dioxiners mobilitet i grundvatten styrs av DOC medan högklorinerade dioxiners mobilitet styrs av suspenderat material. Av övriga parametrar som har pekats ut som möjliga biogeokemiska riskparametrar för dioxiner kunde troligtvis pH bortses från (givet att inga extrema pH förändringar sker). Nedanstående tabell rangordnar riskparametrar för dioxiner och furaner utifrån lakförsöket.

Parametrar som påverkar vattenlöslighet och mobilitet av dioxiner/furaner		
Rangordning	Högklorinerade, lågtoxiska	Lågklorinerade, högtoxiska
1	TOC i fast fas	DOC
2	TOC på suspenderade partiklar	Suspenderad substans
3	Suspenderad substans	TOC

1.3. Påverkan på åtgärdernas slutliga utformning

Slutsatserna från arbetet inom detta uppdrag låg till bakgrund för en rekommendation att det vore mindre lämpligt att skapa förhållanden med stillastående grundvatten (dvs slitsmurar nedströms) eftersom det skulle kunna leda till ett ökat läckage av dioxin från området. Dessutom påpekade jag att det kunde vara lämpligt med ett sorptionsfilter mot Bengtsbrohöljen för att minimera risken av framtida läckage av dioxin från det med högkontaminerade området mellan Brandts och Bengtsbrohöljen.

2. UPPDRAG – MODELLERING AV DIOXINMOBILITET

På hösten 2004 när slitsmurar nedströms fortfarande var en del av efterbehandlingsåtgärderna påbörjade jag simulerings/modelleringsarbete för att generera kvantitativa sannolikhetsbaserade värden på hur olika efterbehandlingsåtgärder skulle komma att påverka PCE plymen och dioxiners mobilitet (Bilaga 7). Jag avbröt detta arbete när utformningen av efterbehandlingsåtgärderna ändrades.

3. UPPDRAG - KONTROLLPROGRAM OCH MÄTNINGAR

Jag har bidragit till utformningen av kontrollprogrammet. Framförallt har jag haft synpunkter på vilka provpunkter/borrhål och parametrar som bör ingå för att ha kontroll över vad som sker med

dioxin och PCE i grundvattnet under efterbehandlingsåtgärderna och efter att saneringsarbetet är klart (Bilaga 4). Jag har också bidragit till att utforma provtagningen med sedimentfällor under våren 2004. Utifrån denna provtagning rekommenderade jag att sedimentfällorna skulle placeras på andra djup.

4. UPPDRAG - SORPTIONSBARRIÄR

För att bättre kunna bedöma om ett sorptionsfilter är en kostnadseffektiv åtgärd genomförde jag geohydrologiska och miljökemiska beräkningar. Dessa kvantifierade hur dioxiners retentionstid i filtret påverkades av djupet på barriären, mängden inblandad sorbent och grundvattnets flödes hastighet (Bilaga 6). Huvudsatsen var att en minimal retentionstid var >300-500 år. Dessutom har jag utifrån grundvattenprovtagningar och lakförsök beräknat proportionen mellan dioxin bundet till suspenderade partiklar och i löst form/bundet till DOC (Bilaga 8). Syftet var att utröna huruvida en sorptionsbarriär också behövs under grundvattenytan.

5. UPPDRAG - PCE

Jag har också varit behjälplig i diskussionen angående vad som händer med PCE plogen under och efter saneringsarbetet. En osäkerhet inom projektet har varit om PCE kan bidra till att laka ut dioxin från den fasta fasen (Bilaga 6). Mycket tyder på att detta är osannolikt men kontrollprogrammet bör i framtiden utformas så att man har kontroll över denna risk. Detta skall utredas kort i ett framtida PM. Jag har också genomfört en kortare utredning angående arbetsmiljörisiker och hälsorisker med PCE under saneringsarbetet och möjligheten att åtgärda detta.

6. EXPERTSTÖD OCH INTEGRATION I PROJEKTET

Jag har varit behjälplig med att sammanfatta hur de föreslagna åtgärderna kommer att påverka dioxin och PCE på området i de inlagor som har lämnats till miljödomstolen. Under hela uppdragstiden har jag också haft bitvis täta kontakter med inblandade konsulter för att besvara olika frågor angående risker med dioxin och PCE och deras miljökemi. Min inblandning i projektet startade med ett seminarium/teknikmöte i Bengtsfors, April 2004. Detta underlättade integrationen betydligt eftersom mötet dels gav översiktlig information om projektet till dags datum och dels gav möjlighet till informella diskussioner. Jag har sedan dess medverkat i sju stycken teknikmöten som har varit till stor nytta vad gäller att få framföra de resultat jag kommit fram till och att delta i diskussionerna angående den slutliga utformningen av efterbehandlingsåtgärderna.

Bilaga 1 – Kommentarer till dioxon och PCE situation på EKA området. Presentation vid teknikmöte i Linköping.

Dioxin:

Dioxin och fyllnadsmassor:

- > Förekomst av fyllnadsmassor med mycket organiskt material tillsammans med dioxin kan vara problematiskt ur ett mobiliseringsperspektiv
- > Kan det förekomma fyllnadsmassor med organiskt material på fler ställen?
 - Georadar mätning
 - Rapport om fyllnadsmassor med flis på Vexia
 - Gamla viken
- > Låg strömningshastighet på GV där organiska fyllnadsmassor förekommit->Ger högre DOC koncentration

Dioxin utbredning och GV koncentrationer:

- > Gamla strandlinjen verkar vara en bättre approximering än geostatistik beroende på semivariogram och dålig spatiell upplösning
- > Södra delarna är svåra att applicera kriging på vilket ger hög osäkerhet. Någon dioxinkälla tycks förekomma i de södra delarna utifrån GV kartering
- > Punkt 7023 – högsta koncentration för 7 kongener (framförallt XCDD/dioxiner) – helt annan punktkälla?

- > Höga GV-koncentrationer för högklorerade kongeners (med låg vattenlöslighet) kan bero på DOC associering, speciellt om partiklar har låg TOC halt

PCE:

Förekomst och spridning:

- > Höga koncentrationer sammanfaller med höga Dioxin koncentrationer
- > Anledning till begränsad/långsam spridning kan vara fyllnadsmassor med hög halt organiskt material längs med stranden mot Bengtsbrohöljen som orsakar hög retardation (R).
- > USEPA´s expertsystem "Chloroscreen" kan användas för att beräkna förändrad spridning om organiska fyllnadsmassor tas bort

PCE urlakning av Dioxin:

- > PCE koncentration i kolonn ej representativ för PCE koncentration i plymen
- > Kolonnförsök visar trots detta utlakningseffekter på båda proven. De olika L/S kvoterna kan konceptuellt jämföras med olika flödes hastigheter som de facto varierar inom området.
- > PCE borde jämföras med kvoten mellan löst och fast dioxin för att utröna utlakningseffekter i fält

PCE in situ behandling:

- > Mest effektiv vid låga TOC halter (snabb desorptions kinetik)

Dioxin:

Kolloidförök, filterförsök och spridning:

- > Låg vattenlöslighet -> Dioxin binds till kol på partiklar eller i lösning (DOC).

- > Kolloidförsök:
 - Operationellt definieras $<0.22 \mu\text{m}$ som DOC m.a.o. kan dioxin i $<0.22 \mu\text{m}$ fraktionen vara bundet till DOC
 - DOC bundet dioxin kan möjligtvis sorberas till filter
 - DOC bunden dioxin borde kunna transporteras mycket långt med GV. Låg retardation för DOC – beroende av TOC halt.

- > Laknings/kolonn försök:
 - Hur har proverna centrifugerats?
 - Högre halt vid L/S 10 än 2 tyder på att systemet ej är i jämvikt efter två månader vid långsamt flöde – Vid jämvikt skulle koncentration vara högre vid L/S 2.

- > Filterförsök:
 - Fastläggning av löst/DOC bundet dioxin beroende av TOC i sandfilter

Saneringsåtgärder:

Funderingar kring möjliga risker med åtgärder:

- > Ökat pH -> ökad DOC bindning -> ökad mobilitet (mest effekt på lågklorinerade??)
- > Ökad GV uppehållstid -> ökad desorption av DOC -> ökad DOC sorption av dioxin -> ökad mobilitet
- > Ökad GV uppehållstid -> ökad desorption av dioxin -> ökad mobilitet
- > Omrörning av fyllnadsmassor med hög halt organiskt kol -> ökad DOC desorption -> ökad DOC sorption för dioxin -> ökad mobilitet
- > Ökad salt/klorid halt -> ökad dioxin mobilitet
- > Borttagande av fyllnadsmassor -> minskad PCE retardation -> Ökad PCE transport till Bengtsbrohöljen

Frågor:

- > Skall spont finnas kvar?
- > Skall slitsmur byggas?
- > Har man funderat på en sorptionsbarriär med tanke på de osäkerheter som finns vad gäller dioxin i grundvatten?
- > Konduktivitetmätningar för att mäta utbyte mellan grundvatten och ytvatten?

Bilaga 2

Kommentarer och analysomfattning kring lakförsök i kolonner speciellt med avseende på dioxinmobilisering

Författad av Niklas Törneman

Allmänt

Alla dioxin kongener har en mycket hög affinitet för organiskt kol (högt log K_{ow}) och därmed en mycket låg vattenlöslighet. TOC halten i det fasta materialet, i de partiklar som transporteras med grundvatten och i vatten (löst eller kolloidalt organiskt kol=DOC) kommer därför att vara av stor vikt för dioxin mobilitet i mark och grundvatten.

PCE verkar som en organisk fas i vilken dioxinet kan övergå och det är högst troligt att PCE lakning av dioxiner inte är beroende av syremättnaden. Om syftet endast vore att undersöka PCE lakning av dioxiner vore det därför inte nödvändigt att utföra lakförsöken med PCE haltigt vatten under strikt anaeroba förhållanden. Däremot kan bionedbrytningen av PCE i kolonnerna öka under anaeroba förhållanden. Om de anaeroba försöken pågår under längre tid (månader) kan då PCE brytas ned så pass mycket att lakningen av dioxiner minskar. Därför är det nödvändigt att mäta PCE halten i grundvatten både före och efter lakningsförsöket.

Den långa uppehållstiden i de anaeroba försöken kan öka desorptionen av dioxiner, speciellt eftersom tidigare PCE lakningsförsök visat att systemet troligtvis ej är i jämvikt (EKA 2002:5). Därför är det viktigt att en kolonn med grundvatten utan PCE (eller destillerat vatten) körs parallellt för att särskilja effekter av uppehållstid och PCE på mobilisering/desorption av dioxiner. Det får anses vara av rätt så stor vikt att särskilja mellan dessa två eftersom PCE utlakning av dioxiner endast kan ske inom ett begränsat område medan den förlängda kontakttiden mellan dioxin bundet till fast fas och grundvatten kommer att ske över hela området vid de föreslagna åtgärderna. Anledningen till att den ena kolonnen bör köras med grundvatten utan PCE och inte destillerat vatten är att sorptionsjämvikten för dioxin kan skilja sig radikalt mellan grundvatten och destillerat vatten, mestadels på grund av DOC förekomst i grundvattnet. Om det av praktiska skäl inte är möjligt att använda grundvatten utan PCE så kan destillerat vatten vara acceptabelt men inte optimalt.

Ett annat scenario som kan leda till ökad transport av dioxiner är en ökad DOC koncentration i grundvattnet p.g.a. ökad kontakttid med fyllnads massor med högt innehåll av organiskt kol (flis, spån m.m.). Studier har visat att lösligheten för vissa dioxin kongener kan öka med en faktor hundra vid en DOC ökning på 2-4 mg/l. Detta problem behandlas inte i de lakförsök som skall genomföras enligt det förslag som är framlagt. Eventuellt bör man fundera på ett lakförsök med DOC som skakats fram från fyllnads massor rika på organiskt kol. Ett sådant försök bör i sådana fall ske i mindre kolonner.

Fastfasanalyser:

Trots att Olof Regnells föreslagna analyser i stort sett räcker för att bedöma transport och urlakning av dioxiner så nämner jag ändå parametrar av vikt ur ett dioxinperspektiv som ett hjälpmedel om eventuella prioriteringar måste göras.

På den fasta fasen bör TOC och glödförlust mätas på väl blandade jordprover från varje kolonn för att bedöma materialets förmåga att fastlägga dioxin. Porvatten som centrifugerats ut, eller vid låg vattenmättnad, avjonat vatten som förslagsvis skakats med jordmaterial (ca 1:4 v/v förhållande mellan jord och vatten), bör analyseras med avseende på PH, konduktivitet och Cl^- eftersom dessa parametrar kan påverka sorptionsjämvikten för dioxin. Vidare bör dioxin koncentrationen mätas på de blandade jordproverna.

Vattenanalyser:

TOC (=DOC), Abs 254/420, pH, konduktivitet, Cl^- och dioxinkoncentration bör mätas på en $<0.22 \mu m$ fraktion som centrifugerats fram enligt den metod som nämns i EKA 2002:5 för att undvika filtrering och påföljande sorption av dioxin till filtren. TOC och dioxin bör också mätas på vattenprover som fått dekantera i ca 30 min enligt den metodik som använts vid tidigare vattenanalyser av dioxin på grundvatten från EKA området. De kvarvarande partiklarna efter en sådan dekantering bör vara sådana som kan transporteras med grundvatten vilket gör det relevant att mäta på denna ”transportfraktion”. PCE bör också mätas i grundvatten både före och efter lakningsförsöket (se ovan).

Genom att mäta både TOC och Dioxin på tre fraktioner: fast fas, kolloidal/partikel fas (efter dekantering) och löst/kolloidal fas- ($<0.22 \mu m$ centrifugering) kan dioxinfördelningen mellan dessa faser och därmed transport/mobiliseringsbenägenheten för dessa bedömas/beräknas. Eftersom dioxin analyser är kostsamma är det möjligt att sådana analyser inte kan göras i alla kolonner. I sådana fall bör $<0.22 \mu m$ fraktionen prioriteras eftersom: 1) Dioxin i denna fraktion kommer att transporteras längst och 2) PCE utlakat dioxin bör finnas i denna fraktion.

Rekommendationer:

1. PCE – dioxin utlakningsförsök behöver ej genomföras under strikt anaeroba förhållanden
2. Om PCE – dioxin lakningsförsök sker under anaeroba förhållanden så bör PCE koncentrationen mätas i grundvatten före och efter kolonnförsöket.
3. En kolonn bör köras parallellt med grundvatten utan PCE (eller destillerat vatten) för att särskilja effekter av kontakttid och PCE på desorption/urlakning av dioxiner.
4. Lakningsförsök med DOC rikt grundvatten bör övervägas
5. Fastfasanalyser: dioxin, TOC, glödförlust, pH (porvatten), Cl^- (porvatten), konduktivitet (porvatten)
6. Analyser på grundvatten $<0.22 \mu m$: dioxin, PCE, TOC (=DOC), Abs 254/420, pH, konduktivitet och Cl^-
7. Analyser på dekanterat grundvatten: dioxin, PCE, TOC.

BILAGA 3

Underlag för biogeokemisk riskanalys

En åtgärd kan påverka olika skadeparametrar på flera olika sätt. Då det i flera fall inte rör sig om en direkt påverkan, kan det vara illustrativt att åskådliggöra de bakomliggande mekanismerna med hjälp av händelsekedjor. I tabellen visas en bedömning av sannolikheten för olika delar av sådana händelsekedjor (skala 1 till 5 där 5 representerar en mycket stor sannolikhet). T.ex. hur stor är sannolikheten att en tätning uppströms ger en minskad tillförsel av styrande ämnen? En grov uppskattning av sannolikheten för hela händelsekedjan har gjorts genom att summera sannolikheten för dess delar (siffra inom parantes). Detta värde har sedan bytts ut mot en sannolikhet mellan 1 och 5 enligt nedanstående tabell (siffra efter parantes). I tabellen ges även en uppskattning av skadans konsekvens (skala 1 till 5 där 5 representerar en mycket stor skada). T.ex. hur mycket ökar dioxinhalten i grundvattnet om tillförseln av styrande ämnen minskar?

Summa	3-4	5-7	8-10	11-13	14-15
Sannolikhet	1	2	3	4	5

Fall	Förändring	Bedömning	Sannolikhet	Konsekvens
1. Vertikal tätning/dränering uppströms				
A.	→ Minskad tillförsel av styrande ämnen	Kommer att ske	4-5	
	→ Högre pH	Svårt att bedöma	2-4	
	→ Ökad komplexbildning mellan dioxin och DOC	Fakta	4-5	
	→ Ökad halt dioxin i grundvattnet	Nu pH 6,1-9,5 – eventuell pH-ökning, effekt?	(13) 4	2-3
B.	→ Något längre uppehållstid	Sannolikt	4-5	
	→ Högre DOC-halt	Beroende på typ och koncentration av SOM samt nedbrytningsförhållanden	3-4	
	→ Ökad komplexbildning mellan dioxin och DOC	Fakta	4-5	
	→ Ökad halt dioxin i grundvattnet	Okänd DOC-halt idag - sannolik ökning?	(12) 4	3-5
C.	→ Något längre uppehållstid	Sannolikt	4-5	
	→ Ökad kontakttid mellan fastfas och gv	Kommer att ske	5	
	→ Ökad utlakning av dioxin	Fakta	3-5	
	→ Ökad halt dioxin i grundvattnet	Beroende av kinetik	(14) 5	3-4

D.	→ Förändrade strömningsvägar	Vertikal tätning mot Lelång kan påverka flödet i sidled, djupare flöde, ökad betydelse av vertikalt flöde	4	
	→ PCE-haltigt vatten strömmar genom områden med hög dioxinhalt	Relativ ökning om minskat flöde Lelång → kanalen och ”till höger” inom området	2-4	
	→ Ökad utlakning av dioxin	Fakta	4-5	
	→ Ökad halt dioxin i grundvattnet	Osäkert hur mycket PCE-halten skulle öka	(12) 4	3-5
E.	→ Förändrade strömningsvägar	Vertikal tätning mot Lelång kan påverka flödet i sidled, djupare flöde, ökad betydelse av vertikalt flöde	4	
	→ Vattnet strömmar genom områden med högre föroreningshalt	Sannolikt mer föroreningar ytligt, mindre kontakt med dessa	2-4	
	→ Ökad utlakning	Högre halt motsvarar inte nödvändigtvis hög lakbarhet	4	
	→ Ökad föroreningshalt i grundvattnet	Relativt lite är känt om hur föroreningarna fördelar sig i djupled	(10) 3	3-5
F.	→ Förändrade strömningsvägar	Vertikal tätning mot Lelång kan påverka flödet i sidled, djupare flöde, ökad betydelse av vertikalt flöde	4	
	→ Vattnet strömmar genom områden där föroreningarna föreligger i en annan form	Okänt, sannolikt ökad transport genom djupare lager (samma form)	2	
	→ Ökad utlakning	Om föroreningarna är mer tillgängliga	3	
	→ Ökad toxicitet i grundvattnet, ökad halt i grundvattnet	Former på djupet bör vara samma	(9) 3	2

G.	→ Sänkt grundvattennivå – Bengtsbrohöljens vatten tränger djupare in i det förorenade området	Sannolikt innan barriär uppförs nedströms området	4	
	→ a) Högre temperatur b) Högre redox c) Högre pH d) Tillförsel av elektron-acceptorer	På sommaren	4	
		Sannolikt	4	
		Sannolikt	4	
		Kommer att ske	5 ~ 4	
→ Ökad frisättning och metylering av Hg	Sannolikt	4		
→ Ökade halter av total- och metyl-Hg	Flera små möjliga förändringar som verkar i samma riktning	(12) 4	4	
2. Horisontell tätning/täckning				
A.	→ Minskad tillförsel av ämnen från nederbörden	Kommer att ske	5	
	→ Högre pH	Sannolikt	4	
	→ Ökad komplexbildning mellan dioxin och DOC	Fakta	5	
	→ Ökad halt dioxin i grundvattnet	Nu pH 6,1-9,5 – eventuell pH-ökning, effekt? Begränsad infiltration redan idag (?)	(14) 5	3
B.	→ Sänkt grundvattennivå – Bengtsbrohöljens vatten tränger djupare in i det förorenade området	Sannolikt innan barriär uppförs nedströms området	4	
	→ a) Högre temperatur b) Högre redox c) Högre pH d) Tillförsel av elektron-acceptorer	På sommaren	4	
		Sannolikt	4	
		Sannolikt	4	
		Kommer att ske	5 ~ 4	
→ Ökad frisättning och metylering av Hg	Sannolikt	4		
→ Ökade halter av total- och metyl-Hg	Flera små möjliga förändringar som verkar i samma riktning	(12) 4	4	
3. Filter (partiklar och sorption)				

4. Tätning nedströms				
A.	→ Höjd grundvattennivå	Beroende av de tidigare genomförda tätningarnas effektivitet	2	
	→ a) Förhöjd mikrobiell aktivitet	Om fuktighetsbegränsat	4	
	b) Minskat syreutbyte	Kommer att ske	5	
	c) Anaeroba förhållanden	Kommer att ske	5	
	→ Ökad metylering och frisättning av Hg	Åtminstone tillfälligt	~5	
	→ Ökande halter av total- och metyl-Hg	Flera ”gynnsamma” faktorer	(12) 4	5
B.	→ Höjd grundvattennivå	Beroende av de tidigare genomförda tätningarnas effektivitet	2	
	→ Ökad uppehållstid – ökad kontakttid mellan fastfas och grundvatten	Sannolikt	4	
	→ Ökad utlakning av dioxin	Fakta	5	
	→ Ökad halt dioxin i grundvattnet	Beroende av kinetik	(11) 4	4
C.	→ Höjd grundvattennivå	Beroende av de tidigare genomförda tätningarnas effektivitet	2	
	→ Högre DOC-halt	Svårt att bedöma	3	
	→ Ökad komplexbildning mellan dioxin och DOC	Fakta	5	
	→ Ökad halt dioxin i grundvattnet	Nuvarande DOC-halt okänd liksom möjlig ökning	(10) 3	3
D.	→ Höjd grundvattennivå	Beroende av de tidigare genomförda tätningarnas effektivitet	2	
	→ Förändrad föroreningshalt i jord	Ökad kontakt med ytligt belägna föroreningar	4	
	→ Ökad utlakning	Om högre tillgängliga halter	4	
	→ Ökad föroreningshalt i grundvattnet	Föroreningshalt i djupled?	(10) 3	4

E.	→ Förändrade strömningsvägar	Kopplat till en högre grundvattennivå, ökat flöde i sidled?	3	
	→ Vattnet strömmar genom områden med högre föroreningshalt	Sannolikt om högre föroreningshalt i ytligare lager	4	
	→ Ökad utlakning	Om högre tillgängliga halter	4	
	→ Ökad föroreningshalt i grundvattnet	Föroreningshalt i djupled?	(11) 4	4
F.	→ Förändrade strömningsvägar	Kopplat till en högre grundvattennivå, ökat flöde i sidled?	3	
	→ Vattnet strömmar genom områden där föroreningarna föreligger i en annan form	Sannolikt om vattnet rinner genom markskikt som tidigare varit mer exponerade för luftens syre	4	
	→ Ökad utlakning	Åtminstone för vissa ämnen som är mer mobila under anaeroba förhållanden	4	
	→ Ökad toxicitet i grundvattnet, ökad föroreningshalt i grundvattnet	Förekomstform i djupled?	(11) 4	4
G.	→ Förändrade strömningsvägar	Kopplat till en högre grundvattennivå, ökat flöde i sidled?	3	
	→ PCE-haltigt vatten strömmar genom områden med hög dioxinhalt	Bör minska om man får en ökad transport i sidled	2	
	→ Ökad utlakning av dioxin	Fakta	5	
	→ Ökad halt dioxin i grundvattnet	Beroende av hur mycket PCE-koncentrationen ökar	10 (3)	4

BILAGA 4
KOMMENTARER ANGÅENDE :
FÖRSLAG TILL MILJÖKONTROLLPROGRAM (RAPPORT
NR EKA 2003:15)

Författad av Niklas Törneman

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1.	ALLMÄNNA KOMMENTARER	1
2.	KOMMENTARER GÄLLANDE HELA MILJÖKONTROLLPROGRAMMET	1
2.1	PROVTAGNING AV DIOXIN I GRUNDVATTEN.....	1
2.2	FYS-KEM PARAMETRAR	2
2.3	PROVTAGNING AV PCE I GRUNDVATTEN	3
2.4	SEDIMENTFÄLLOR	3
3.	UTFÖRANDEKONTROLL.....	3
4.	REKOMMENDATIONER.....	3

1. Allmänna kommentarer

Dessa kommentarer behandlar endast organiska ämnen (PCE och dioxin) eftersom oorganiska ämnen/kvicksilver inte ingår i mitt åtagande inom projektet. Kommentarererna handlar i de flesta fall om att säkerställa/kvalitetssäkra att efterbehandlingsåtgärderna ej leder till ökad dioxin mobilisering och ökad dioxin eller PCE transport från EKA området till recipienten.

Alla dioxin kongener har en mycket hög affinitet för organiskt kol (högt log K_{ow}) och därmed en mycket låg vattenlöslighet. TOC halten i det fasta materialet, i de partiklar som transporteras med grundvatten och i vatten (löst eller kolloidalt organiskt kol=DOC) kommer därför att vara av stor vikt för dioxin mobilitet i mark och grundvatten (se informationsruta). Detta är något som bör tas hänsyn till vid miljökontrollprogrammet.

Betydelsen av DOC/kolloidalt bundet dioxin

Även om dioxinhalten i den lösta fasen (<0.45 μm) endast utgör en mindre andel (5-20%) av den totala mängden dioxin i det ofiltrerade eller suspenderade grund- eller ytvattnet så är det via den lösta fasen man kan misstänka en ökad mobilisering och transport av dioxin från EKA området till recipienten efter det att efterbehandlingsåtgärder är genomförda. Det kan t.ex. vara så att man endast finner en moderat höjning av dioxinhalten i det ofiltrerade eller suspenderade grundvattnet. Om denna ökning till största delen består av kolloidalt/DOC (<0.45 μm) bundet dioxin kan detta innebära en markant mobiliseringsökning.

Ett scenario som kan leda till ökad transport av dioxiner är en ökad DOC koncentration i grundvattnet p.g.a. ökad kontakttid med fyllnads massor med högt innehåll av organiskt kol (flis, spån m.m.). Studier har visat att lösligheten för vissa dioxin kongener kan öka med en faktor hundra vid en DOC ökning på 2-4 mg/l. Alltså bör man ha särskild uppmärksamhet på DOC halterna före, under och efter åtgärderna.

Det kan också misstänkas att en ökad PCE mobilisering av dioxin kommer främst att synas i den lösta/kolloidala fasen

2. Kommentarer gällande hela miljökontrollprogrammet

2.1 Provtagning av dioxin i vatten

I allmänhet är det förhållandevis få provpunkter föreslagna för att kunna bedöma dioxin mobilitet före-, under och efter efterbehandlingsåtgärderna. Om ännu färre provpunkter skall provtagas föreslår jag prioriteringar enligt tabell 1. Observera att det är besvärligt att bedöma vilka provpunkter som är lämpliga att behålla utifrån det underlagsmaterial (EKA 2002:1 – 2002:5) som finns. Vad gäller tidpunkt för provtagning av Dioxin i grundvatten bör man fundera på att göra detta före höstens högflöden eftersom det grundvatten som har befunnit sig i området under sommaren har haft den längsta kontakttiden med fyllnadsmassorna och därmed kan komma att innehålla de högsta dioxinhalterna. Genom att mäta vid denna tidpunkt kan det då vara lättare att säkerställa att ingen mobilisering av dioxin har skett.

Som nämns i informationsrutan ovan så är det mycket viktigt ur mobiliseringshänseende att mäta den ”lösta” dioxin fraktionen (<0.45 μm) som mestadels är bunden till löst organiskt kol och/eller kolloidala partiklar. Den lösta fraktionen kan fås antingen via filtrering eller via centrifugering. Ofta använder man centrifugering för att undvika att löst dioxin fastnar på filtren. Ett centrifugeringsförsök har genomförts på material från EKA området (Sundberg et al. 1998) där man fick fram <0.2 μm fraktionen genom att centrifugera grundvatten vid 3000 rpm i 5 timmar. Det får anses viktigt att i ett flertal av proven mäta både löst (centrifugerat)

dioxin och partikulärt (suspenderat) bundet dioxin. Eftersom dioxin analyser är kostsamma måste en prioritering göras. Just nu vet jag inte vad som bör prioriteras. Å ena sidan är det troligtvis den lösta fraktionen som har potential att transporteras från området. Denna fraktion behöver nödvändigtvis ej heller fastna i de partikel/sand filter som skall placeras mot Bengtsbrohöljen. Å andra sidan är det viktigt att känna till totalhalten dioxin i grundvattnet. En möjlig metod vore att initialt mäta på båda fraktionerna i ett par provpunkter. Om den lösta fraktionen då utgjorde en signifikant andel av det totala föreslår jag att man mäter på denna fraktion i fortsättningen. Detta bör diskuteras på teknikmöte eller arbetsmöte speciellt eftersom samma problem har uppstått i kolonnförsöken som SGI genomför just nu.

Dessutom undrar jag vad Analytica/IVL/Umeå universitet säger om detta? Hur brukar dom göra för att få den lösta dioxinfraktionen. Finns det hydrofila filter som dioxin ej fastnar på?

2.2 Fys-kem parametrar

I Fys-Kem för grundvatten bör alltid ingå DOC (<0.45 µm). I bilaga 6 står det endast att TOC ingår i Fys_kem paketet för vatten. Menas med detta att man endast mäter på den totala kolhalten i vattnet (inklusive det partikulära)? I sådana fall bör man komplettera med att mäta TOC på filtrerat vatten (=DOC). Eftersom även typen av DOC kan ha en stark påverkan på dioxin inbindning/sorption till DOC/kolloidala partiklar bör kvalitativa förändringar i DOC också mätas. Lämpligast, enklast och billigast är att mäta absorbansen på filtrerade (0.22 µm) grundvattenprover vid 254 och 420 nm.

Tabell 1. Grundvattenrör där dioxinprovtagning i grundvatten bör genomföras

Grundvattenrör där dioxinanalys bör genomföras	Argument	Kommentar
224, 503, 101, 319	Tidigare grundvattenförekomst av dioxin i dessa rör	Behålles
7203	Tidigare grundvattenförekomst av dioxin i detta rör	Läggs till
325	Fyllnadsmassor med högt innehåll av organiskt kol och dioxin förekommer här samtidigt som det är i grundvattnet närmast barriären mot Bengtsbrohöljen som man kan få den längsta kontakttiden mellan dioxinrika fyllnadsmassor och grundvatten.	Behålles
7122, 7208, 7207	Fyllnadsmassor med högt innehåll av dioxin förekommer här samtidigt som det är i grundvattnet närmast barriären mot Bengtsbrohöljen som man kan få den längsta kontakttiden mellan dioxinrika fyllnadsmassor och grundvatten.	7122, 7208 Behålles 7207 läggs till

Eftersom mätning av fys-kem parametrar ej är särskilt resurskrävande men kan spela en stor roll för mobiliseringen av både kvicksilver och dioxin kan det vara av intresse att utöka provtagningen av dessa parametrar, speciellt under efterkontrollen. Framförallt DOC, Abs 254/420, pH, konduktivitet och kloridjoner skulle vara av intresse för dioxin mobilitet. Tydliga förändringar i någon av dessa skulle kunna innebära förändrad dioxinmobilitet och man skulle då utföra extra dioxin mätningar för att ta reda på om så vore fallet. Jag förslår därför följande:

Säkerställ att DOC verkligen mäts, utöka fys-kem parametrar med Abs 254/420 och undersök

möjligheten av utökade fys-kem mätningar i grundvatten under efterkontroll skedet.

2.3 Provtagning av PCE i grundvatten

PCE provtagningen bör utökas eftersom grundvattenflödet kommer att förändras som ett resultat av efterbehandlingsåtgärderna vilket innebär att PCE plymen kan ändra riktning. Dessutom tar man bort en del fyllnadsmassor rika på organiskt material på EKA udden. Dessa kan ha verkat som en sorptionsbarriär på PCE plymen vilket gör att PCE plymens hastighet kan öka. Om prioriteringar måste göras så föreslår jag att den utökade PCE provtagningen sker under efterkontrollen eftersom man kan misstänka att det tar en viss tid innan en förändring i PCE plymen blir mätbar. Om ingen förändring skett efter 3-5 år kan man då minska på provtagningsintensiteten. Det finns tidigare värden på PCE i ett flertal grundvattenrör vilket gör att man har en viss baslinje/referens att utgå ifrån och PCE halten mäts i länsvattnet som avleds till recipienten vilket gör att några extra mätningar (förutom de föreslagna) under utförandeskedet ej behöver genomföras. Jag föreslår därför följande:

Grundvattenrör 501, 325 och 7122 bör läggas till efterkontrollen för analys av PCE.

2.4 Sedimentfällor

Vad gäller sedimentfällorna så har dessa redan påbörjats, så att det egentligen inte är någon ide att kommentera deras placering. I den version av bilaga 6.3 som jag hittade på EKAs projektsidor kan jag inte hitta placeringen av sedimentfällorna vilket kanske bör vara med i framtiden. Eftersom det är viktigt att mäta dioxinhalten i suspenderat material utanför EKA området vore det mkt bra om man kunde samla in tillräckligt med material för dioxinanalys i sedimentfällorna. Ur ett dioxinperspektiv finns det ingen anledning att låta fällorna sitta ute endast fyra veckor. De kan lika gärna vara utplacerade fyra månader. Huvudsaken är att uppnå tillräcklig provmängd för dioxinanalys. Om en lång utplaceringsperiod påverkar Hg mätningar negativt bör man fundera på att ha pararella sedimentfällor, en för kvicksilver och en för dioxin, åtminstone under utförande skedet.

3. Utförandekontroll

Varför ingår inte dioxin i haltkraven för avlett vatten till recipient? Var det så att det ej sattes några sådana villkor i miljödomen? Eftersom dioxin efter kvicksilver utgör det största problemet inom EKA området bör dioxin mätas i både partikulärt (efter suspendering) och löst (efter filtrering/centrifugering) grundvatten åtminstone några gånger per månad under utförandefasen. Vilket haltkrav som bör sättas får då bli föremål för diskussion. Ett möjligt gränsvärde är det som normalt finns för utsläpp från anläggning till ytvattenrecipient i Holland och USA.

Av ovan nämnda orsaker (se informationsruta) är det också av vikt att mäta DOC halten i länsvatten. Speciellt eftersom DOC också är en viktig parameter vid kvicksilver transport. Jag föreslår därför följande:

Dioxin och DOC bör läggas till de parametrar som skall mätas i avlett länsvatten till recipienten

4. Rekommendationer

1. Dioxin provtagning i grundvatten kan möjligtvis prioriteras enligt tabell 1.
2. Dioxin bör absolut mätas i den lösta, DOC/kolloid bundna fraktionen ($<0.45 \mu\text{m}$) i ett par av de mest förorenade provpunkterna. Om det visar sig att en signifikant andel ($>5\%$??) av dioxinet återfinns i denna fraktion bör man överväga att fortsättningsvis mäta dioxin i denna fraktion som är den mest intressanta ur ett transport- och mobiliseringsperspektiv.
3. Säkerställ att DOC verkligen mäts i grundvatten, utöka fys-kem parametrar med Abs 254/420 och undersök möjligheten av utökade fys-kem mätningar i grundvatten under efterkontroll skedet
4. Grundvattenrör 501, 325 och 7122 bör läggas till efterkontrollen för analys av PCE.
5. Sedimentfällorna i Bengtsbrohöljen bör vara utplacerade så pass länge att adekvata provmängder för dioxinanalys erhålles. Om en lång utplaceringstid inverkar negativt på kvicksilvermätningar bör man fundera på pararella sedimentfällor (en för Hg och en för dioxin).
6. Dioxin och DOC bör läggas till de parametrar som skall mätas i avlett länsvatten till recipienten

Referenser

Sundberg, J. M fl. (1998) Kompletterande undersökning samt förslag till efterbehandlingsåtgärder. Länsstyrelsen i västra götaland län, 2-9706-292.

BILAGA 5

MOBILITET AV DIOXIN I LAKFÖRSÖK OCH GRUNDVATTEN PROVTAGNING 2004

Författad av
Niklas Törneman

SAMMANFATTNING

Dioxin och furan koncentrationerna i vatten var oftast betydligt lägre än den teoretiska vattenkoncentrationen (baserat på jämviktsekvationer). Detta kan tyda på att systemet ej är i jämvikt och att det finns en potential för en ökad mobilitet av dessa ämnen.

Resultaten från lakförsöket indikerar att det kan finnas en potential för en initial dioxinutlakning i de övre fyllnadsmassorna på området. När/om grundvattennivåerna höjs skulle detta då kunna resultera i tillfälligt högre halter av dioxiner och furaner i grundvattnet. Alternativt kan resultaten tyda på att systemet ej är i jämvikt och att lägre vattenmängder ger högre dioxin/furankoncentrationer i vattnet. Detta skulle innebära att när mängden grundvatten inom området minskar som en följd av åtgärderna kommer koncentrationerna i grundvatten att öka.

Generellt sett verkar inte vattenkoncentrationer av dioxiner och furaner vara relaterade till fastfaskoncentrationer. Detta är något oväntat men kan bero på att dessa ämnen har en extremt låg vattenlöslighet vilket innebär att det krävs förhållandevis små koncentrationer i fastfas för att uppnå maximal koncentration i vattenfas.

Det är däremot tydligt att vattenkoncentrationen av dessa ämnen påverkas av kemiska och fysiska markparametrar och att det som styr vattenlösligheten skiljer sig åt mellan högklorinerade, mindre toxiska och lågklorinerade mer toxiska dioxiner/furaner.

De högklorinerade kongenerna är hårt fastlagda till det organiska kolet i den fasta fasen och det organiska kolet i det suspenderade materialet medan vattenlösligheten av de mer mobila lågklorinerade kongenerna definitivt är mer relaterad till löst organiskt kol (DOC).

Resultaten pekar ut DOC och mängden suspenderat material som de parametrar man bör ha kontroll över under efterbehandlingsåtgärderna. Av övriga parametrar som har pekats ut som möjliga biogeokemiska riskparametrar för dioxiner/furaner kan troligtvis pH bortses från (givet att inga extrema pH förändringar sker) medan PCE utlakning ej har kunnat utredas i lakförsöket. Nedanstående tabell rangordnar riskparametrar för dioxiner och furaner.

Parametrar som påverkar vattenlöslighet och mobilitet av dioxiner/furaner		
Rangordning	Högklorinerade, lågtoxiska	Lågklorinerade, högtoxiska
1	TOC i fast fas	DOC
2	TOC på suspenderade partiklar	Suspenderad substans
3	Suspenderad substans	TOC

Storleken av förändringar i löslighet/mobilitet som en konsekvens av förändring i markparametrar framgår i detalj av figur 1-10 men exemplifieras i nedanstående tabell. De icke linjära sambanden får konsekvenser för framtida prognosarbete. En ökning av halten suspenderade partiklar från 5-25 mg/l leder exempelvis till betydligt större förändringar av TCDD/F koncentrationen än en ökning från 25 till 45 mg/l.

Parameter och grad av förändring	Förändring i vattenkoncentration
DOC: 5 → 10 mg/l	TCDD/F: + 193 %
DOC: 10 → 20 mg/l	TCDD/F: + 761 %
Susp: 5 → 25 mg/l	TCDD/F: + 196 %
Susp: 25 → 45 mg/l	TCDD/F: + 29 %
TOC: 0.2 → 0.5 % TS	OCDD/F: - 49 %

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1.	<i>INLEDNING</i>	1
	<i>1.1 BAKGRUND</i>	<i>1</i>
	<i>1.2 SYFTE</i>	<i>1</i>
	<i>1.3 AVGRÄNSNING</i>	<i>1</i>
2.	<i>RESULTAT OCH SLUTSATSER</i>	1
	<i>2.1 UTLAKNING AV DIOXINER OCH FURANER</i>	<i>1</i>
	<i>2.2 LÖSLIGHET AV DIOXINER/FURANER KONTRA BIOGEOKEMISKA PARAMETRAR</i>	<i>2</i>
	2.2.1 DOC.....	2
	2.2.2 TOC	3
	2.2.3 SUSPENDERAD SUBSTANS	4
	2.2.4 FE	4
	2.2.5 <i>SLUTSATSER</i>	5
	<i>2.3 VATTENKONCENTRATIONER AV DIOXINER OCH FURANER</i>	<i>6</i>

1. Inledning

1.1 Bakgrund

En av frågeställningarna inom EKA projektet handlar om mobiliteten av dioxinliknande ämnen (PCDD/PCDF) i grundvatten inom området. Den största andelen dioxiner i grundvattnet är troligen partikulärt bundna och transporten av partikelbundna dioxiner i grundvatten från EKA området till omgivningen (Bengtsbrohöljen) kan antas vara av liten vikt. Dessutom har undersökningar (EKA 2002:5) visat att denna transport förhindras ytterligare med de saneringsåtgärder som är planerade pga av filtrerande effekter av barriärer.

Däremot finns det anledning att försöka förstå vad som styr vattenlösligheten av dioxiner eftersom det inte är säkert att denna transport förhindras med de planerade åtgärderna. Under 2004 har ett lakförsök (EKA 2004:4) genomförts med huvudsyfte att utröna Hg mobilitet under olika förhållanden. Data från detta försök skall dessutom utnyttjas för att ge ledtrådar till vilka biogeokemiska parametrar som påverkar dioxinmobilitet.

Tidigare (före 2004) har alla dioxin analyser gjorts på dekanterade grundvatten prover varvid man troligtvis mätt både den partikulära och den lösta dioxinfraktionen. I lakförsöket och i den grundvatten provtagning som genomförts 2004-10 har proverna istället centrifugerats enligt tidigare fastställt protokoll (Sundberg 2002) före analys varvid man kunnat mäta enbart den lösta dioxinfraktionen. Därför kan denna provtagningsomgång också användas för att förstå vad som styr dioxinmobilitet i grundvatten på området.

1.2 Syfte

Syftet med denna rapport är att försöka utröna vad som styr utlakning av dioxin i grundvatten inom EKA området.

1.3 Avgränsning

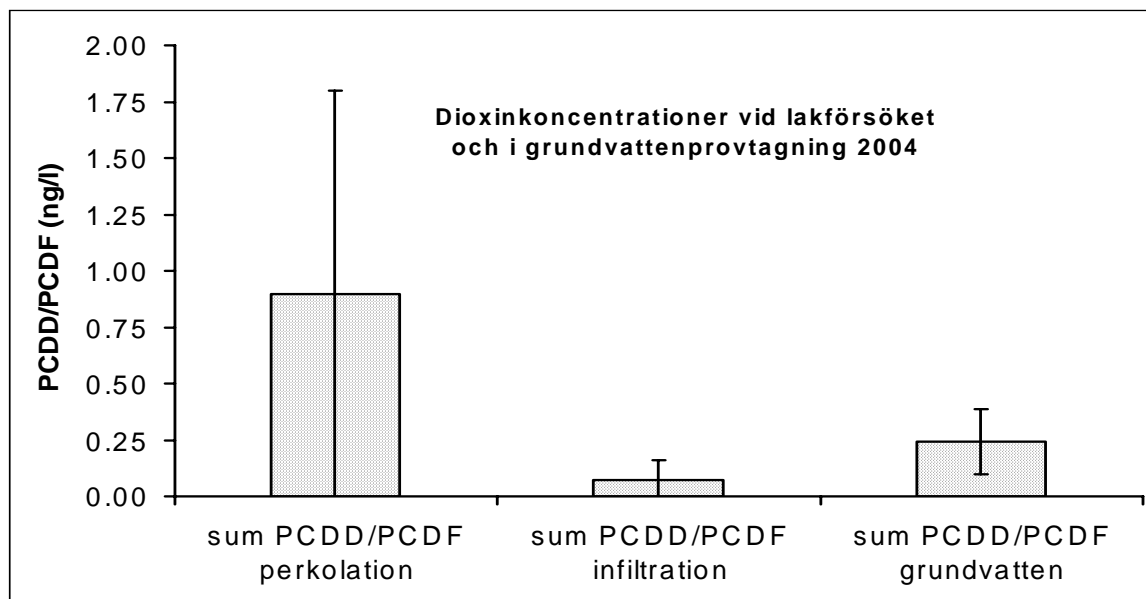
Denna rapport behandlar endast dioxiner och furaner. Tidigare (Back m.fl. 2004) har ett flertal biogeokemiska parametrar identifierats som möjligtvis kan påverka dioxinlöslighet; DOC, pH, PCE, Cl⁻, redoxförhållanden, TOC (fast fas). Denna rapport begränsar sig till dessa parametrar.

2. Resultat och slutsatser

2.1 Utlakning av dioxiner och furaner

En tydlig observation är att dioxinkoncentrationerna är betydligt högre i det inledande perkolationsförsöket i jämförelse med den senare infiltrationen och i jämförelse med grundvatten koncentrationer (figur 1) vilket kan ha två orsaker:

- En möjlig förklaring kan vara att det skedde en initialt kraftig desorption/utlakning av både fritt och DOC komplexerat dioxin beroende på att en del av materialet inte varit i kontakt med grundvatten vatten förut. Detta skulle innebära att om grundvattennivåerna höjs inom EKA området som en följd av de kommande åtgärderna kan detta leda till en initialt förhöjd utlakning av dioxiner. Varaktigheten av de förhöjda koncentrationerna i grundvattenet är dock okänt.



Figur 1. Dioxinkoncentrationer vid lakförsök och grundvatten provtagning 2004.

- En annan möjlig förklaring är att detta är en utspädningseffekt där koncentrationen minskar när vattenmängden ökar i infiltrationsförsöket jämfört med perkolationsförsöket. Det skulle betyda att om grundvattenmängderna in i området stryps så kommer samtidigt vattenkoncentrationerna av dessa ämnen att öka. Nettoeffekten på uttransporten är dock svårbedömd

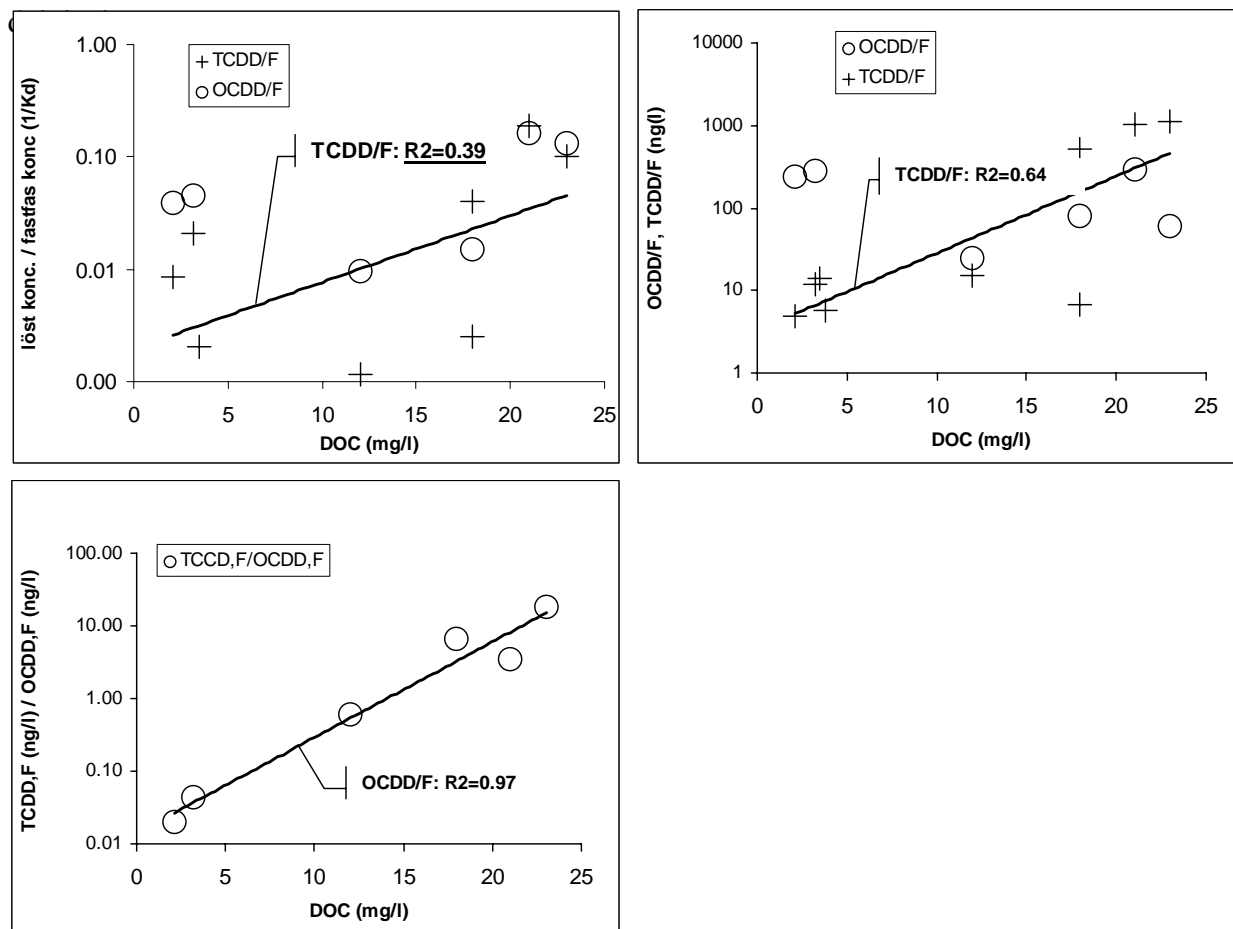
2.2 Löslighet av dioxin/furaner kontra biogeokemiska parametrar

(I nedanstående figurer redovisas de statistiskt signifikanta ($p < 0.05$) samband som kan anses vara relevanta. När ett flertal variabler (biogeokemiska parametrar) antas påverka en beroende variabel (dioxin/furan) bör man egentligen använda multipel regression. Detta blir besvärligt när det existerar icke-linjära samband som i detta fall och när det saknas data för vissa behandlingar/tunnor. Därför har endast de individuella sambanden/regressionerna behandlats. Eftersom det skiljer en faktor 1000 i vattenlöslighet mellan de mest och minst vattenlösliga dioxin/furan kongenerna så behandlades de mest (TCDD+TCDF) och minst (OCDD+OCDF) vattenlösliga kongenerna var för sig för att undersöka om deras biogeokemiska beteende skilde sig åt).

Alla data från både infiltration och perkolationsförsök är inkluderade i regressionsanalysen. De nedan redovisade sambanden är i samtliga fall betydligt mer signifikanta om endast det initiala infiltrationsförsöket ingår i analysen. Alla data inkluderades dock för att få så representativa regressioner som möjligt. Detta kan ifrågasättas.

2.2.1 DOC

Det är mycket tydligt från figur 2-4 att det finns ett positivt samband mellan vattenkoncentrationerna och lösligheten av TCDD/F, och DOC koncentrationen. Något sådant samband tycks inte finnas för OCDD/F. DOC har antagits vara en av de viktigaste biogeokemiska parametrarna inom projektet (Back m.fl. 2004) och dessa resultat bekräftar



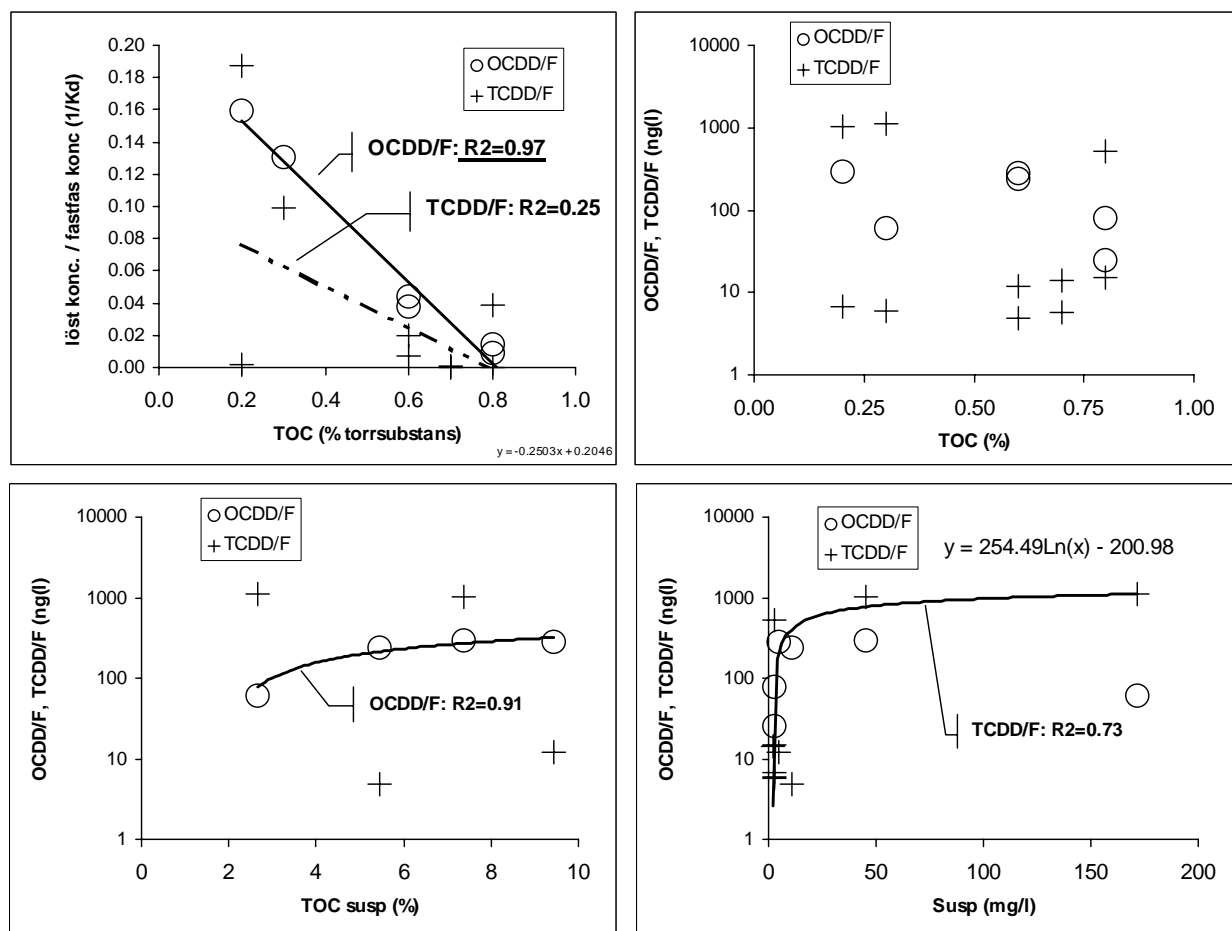
Figur 2-4. Sambanden mellan DOC och den lösligheten/koncentrationer av dioxiner och furaner på EKA området.

Eftersom sambandet gäller både för den faktiska vattenkoncentrationen av TCDD/F och för dess löslighet i tunnorna är orsaken till detta samband troligtvis ej en samvariation mellan TCDD/F och TOC i fast fas.

2.2.2 TOC

Det finns ett mycket starkt negativt samband mellan lösligheten av OCDD/F och TOC i fast fas. Det är högst sannolikt att dessa mycket vattenskyende substanser är hårt bundna till det organiska materialet i marken och således är partikeltransport den viktigaste processen för deras mobilitet. Detta samband är nästan helt oväsentligt för TCDD/F.

Detta tyder på att de relativt höga koncentrationerna av högklorinerade dioxiner/furaner som observerats i lakförsöken och i grundvattnet troligtvis beror på att även suspenderade partiklar analyserats. Eftersom centrifugeringsmetoden är förhållandevis väl utprövad kan man anta att dessa partiklar har låg densitet och därmed är transportbenägna. Det finns också ett starkt positivt samband mellan TOC halten i det suspenderade materialet och OCDD/F koncentrationerna i vattnet vilket stödjer ovanstående resonemang.



Figur 5-7. Sambanden mellan TOC och suspenderat material, och vattenkoncentrationen av dioxiner och furaner i lakförsöket.

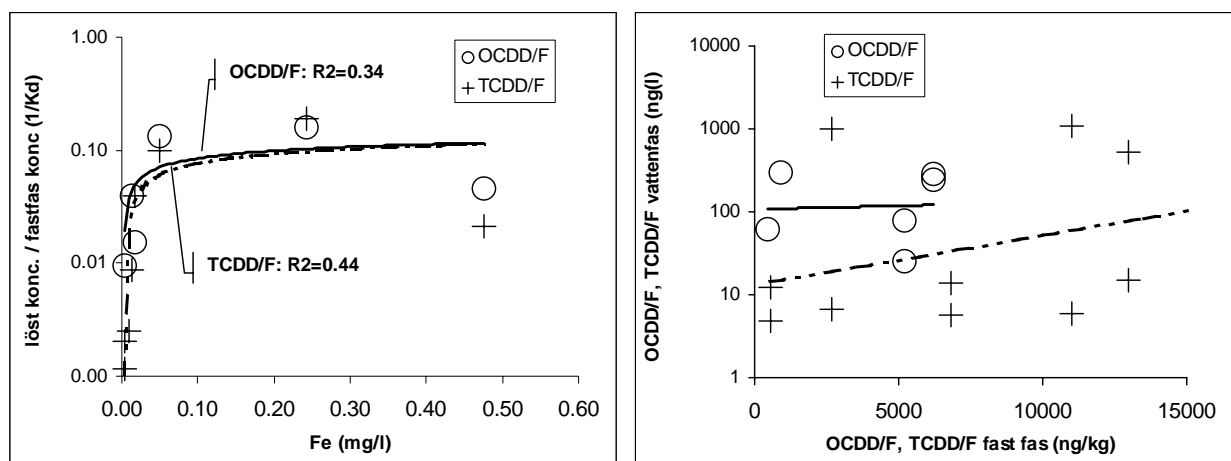
2.2.3 Suspenderad substans

Lösligheten av OCDD/F och TCDD/F är båda positivt beroende av mängden suspenderat material. Det är möjligt att det finns två separata förklaringar till detta. Som nämnts ovan tyder data på att OCDD är hårt bundet till den fasta fasen. Man kan då misstänka att suspenderat material analyserats vilket skulle förklara sambandet mellan OCDD/F och suspenderat material.

Sambandet mellan TCDD/F och suspenderat material kan möjligtvis förklaras av att desorptionen av både DOC, dioxin och dioxin-DOC komplex sker från suspenderade partiklar och inte direkt från den fasta fasen. Om detta är fallet så är suspenderad substans en viktig parameter att ha kontroll över.

2.3.4 Fe

Fe är medtagen i följande analys eftersom denna variabel kan ha ett samband med DOC sorption/desorption. Sambandet mellan TCDD/F och OCDD/F, och Fe liknar det med suspenderad substans. En tolkning är att även järn desorberar främst från suspenderade partiklar. Alltså beror inte dioxinkoncentrationen i vattenfasen på Fe utan det som observerats är istället en samvariation mellan dessa två variabler beroende på suspenderad substans.



Figur 8-9. Sambanden mellan vattenkoncentrationen av dioxiner och furaner i lakförsöket och järn respektive fastfas koncentration av dioxiner/furaner.

2.3.5 Slutsatser

Det är uppenbart från figur 9 att vattenkoncentrationerna av dioxiner/furaner ej påverkas av koncentrationen i fast fas. Istället tycks lösligheten påverkas av andra markparametrar. Vattenkoncentrationen av OCDD/F styrs i huvudsak av TOC i fast fas medan lösligheten av TCDD/F mest tycks påverkas av DOC och suspenderat material.

Det tycks alltså som om vattenlösligheten av de mer toxiska, lågklorinerade dioxinkongenerna kan påverkas av DOC medan de högklorinerade kongenerna är mindre mobila. Man kan misstänka en viss transport av högklorinerade dioxiner/furaner med partiklar som har en låg densitet. Om det antas att dessa resultat är representativa för EKA området så betyder det att ett färre antal parametrar behöver ingå i den biogeokemiska risk/prognos analysen. Vi kan också med större säkerhet säga att DOC och suspenderad substans är två viktiga parametrar att ha kontroll över under efterbehandlingsåtgärderna. Vidare modellarbeten kommer i viss grad att klargöra dessa frågor.

Med utgångspunkt från lakförsöket är det möjligt att rangordna vilka biogeokemiska parametrar som styr vattenlösligheten av högklorinerade kontra lågklorinerade

Tabell 1. Viktiga parameterar för dioxin och furan vattenlöslighet.

Parametrar som påverkar vattenlöslighet och mobilitet av dioxiner/furaner		
Rangordning	Högklorinerade, lågtoxiska	Lågklorinerade, högtoxiska
1	TOC i fast fas	DOC
2	TOC på suspenderade partiklar	Suspenderad substans
3	Suspenderad substans	TOC

2.3 Vattenkoncentrationer av dioxiner och furaner

I tabell 2 och 3 redovisas den genomsnittliga vattenlösligheten för de olika dioxinkongenerna i lakförsöket och i grundvattenprvtagningen 2004-10. Ett flertal uppenbara observationer kan göras från materialet:

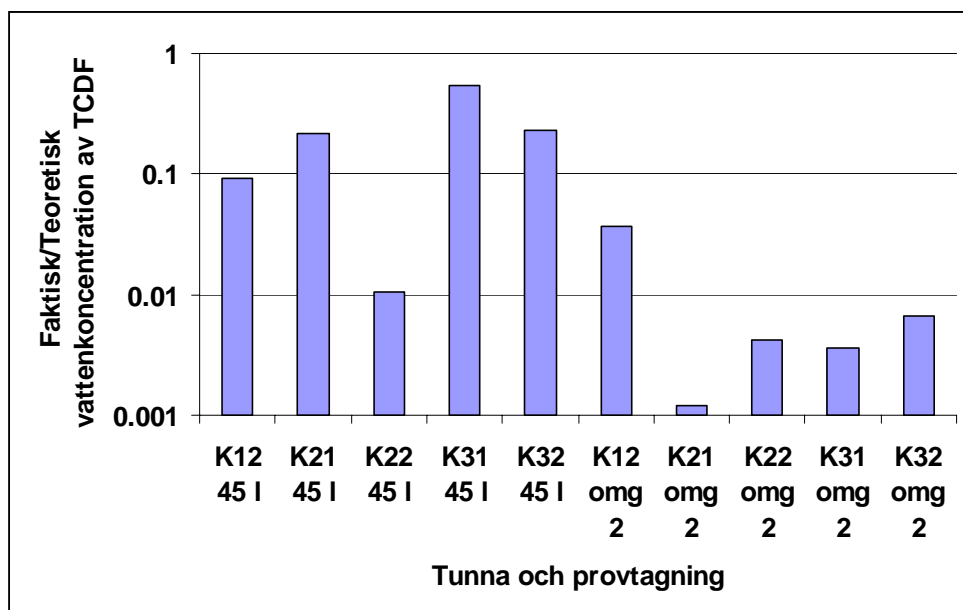
1. I fyra fall överstiger den uppmätta vattenkoncentration den faktiska vattenlösligheten för OCDD som är den minst vattenlösliga kongenern. I alla andra fall är den uppmätta koncentrationen mindre än vattenlösligheten.
2. För dioxiner är det alltid de minst vattenlösliga kongenerna som har de högsta vattenkoncentrationerna. Även för Furaner har de minst vattenlösliga kongenerna oproportionellt höga vattenkoncentrationer.

Dessa resultat kan endast förklaras på två sätt; Antingen har inte alla (små) partiklar centrifugerats bort före analys så att de uppmätta koncentrationerna delvis också representerar partikulärt material. De partiklar som eventuellt ej centrifugerats bort bör ha en låg densitet och representera ett mellanting mellan kolloidalt material (DOC) och partikulärt material och bör således ha en hög tendens till att transporteras längre sträckor med grundvattnet. Alternativt så har det skett en utlakning av dioxiner och furaner från den fasta fasen. När koncentrationerna av dioxin och furaner ställs i relation till biogeokemiska parametrar verkar det tydligt att den förstnämnda förklaringen är den mest troliga..

Den teoretiska jämviktsskoncentrationen i vatten för lipofila organiska ämnen som dioxiner kan räknas ut enligt:

$$C_{aq} = \frac{C_s}{f_{oc} \times K_{oc}}$$

där C_{aq} är vattenkoncentration av dioxin. C_s är fastfaskoncentrationen av dioxin, K_{oc} är jämviktsskonstanten mellan vatten och organiskt kol för dioxin och f_{oc} är fraktionen organiskt kol i marken. Den faktiska vattenkoncentrationen för dioxiner och furaner var oftast mycket lägre än den teoretiska vilket är exemplifierat för TCDF i figur 10. Detta kan tyda på att systemet ej är i jämvikt och det finns en potential för högre grundvattenkoncentrationer inom EKA området.



Figur 10. Den faktiska vattenkoncentrationen av TCDF delat med den framräknade vattenkoncentrationen av TCDF i de olika tunnorna.

Tabell 2. Vattenkoncentrationer av dioxiner och furaner i lakförsöket

Kongener	Löslighet (pg/l)	Perkolering						Infiltrering/syrefritt					
		K11 45 l	K12 45	K21 45 l	K22 45 l	K31 45 l	K32 45 l	K11	K12	K21	K22	K31	K32
2,3,7,8-tetraCDF	210000	-	12	1100	14	1000	520	-	4.9	6.0	5.7	6.7	1
1,2,3,7,8-pentaCDF	235000	-	5.6	340	1.1	150	190	-	3.6	2.6	-	-	4
2,3,4,7,8-pentaCDF	235000	-	4.5	290	1.7	110	79	-	2.1	2.4	-	-	1
1,2,3,4,7,8-hexaCDF	13000	1.6	7.7	380	1.6	76	23	-	-	-	-	-	.
2,3,4,6,7,8-hexaCDF	13000	-	-	71	-	13	4.5	-	-	-	-	-	.
1,2,3,7,8,9-hexaCDF	17000	-	-	8.3	-	2.6	1.2	-	-	-	-	-	.
1,2,3,6,7,8-hexaCDF	17000	-	-	31	-	8.1	3.8	-	-	-	-	-	.
1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF	1400	-	8.2	110	-	16	3.3	-	6.6	-	-	-	.
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF	1400	-	-	32	-	6.3	1.2	-	-	-	-	-	.
Oktaklordibensofuran (OCDF)	1200	-	11	58	-	8.9	2.0	-	22	-	-	-	.
2,3,7,8-tetraCDD	92000	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	.
1,2,3,7,8-pentaCDD	180000	-	-	-	-	3.1	-	-	-	-	-	-	.
1,2,3,6,7,8-hexaCDD	4400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	.
1,2,3,7,8,9-hexaCDD	4400	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	.
1,2,3,4,7,8-hexaCDD	4400	-	-	-	-	-	1.1	-	-	-	-	-	.
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	2400	-	12	-	-	11	16	-	-	-	-	-	3
Oktaklordibensodioxin (OCDD)	120	-	270	2.7	-	290	77	-	220	-	-	-	2

Tabell 3. Vattenkoncentrationer av dioxiner och furaner i grundvattenprovtagningen 2004-10

Kongener	Löslighet (pg/l)	Grundvattenprovtagning 2004-10							
		Brunn 101	Brunn 224	Brunn 304	Brunn 319	Brunn 501	Brunn 502	Brunn 7201	Brunn 7207
2,3,7,8-tetraCDF	210000	230	25	4.8		36	1.9	8.7	13
1,2,3,7,8-pentaCDF	235000	50				9.5			2.6
2,3,4,7,8-pentaCDF	235000	39				8.7			
1,2,3,4,7,8-hexaCDF	13000	7.8							
2,3,4,6,7,8-hexaCDF	13000	3.0							
1,2,3,7,8,9-hexaCDF	17000								
1,2,3,6,7,8-hexaCDF	17000	10							
1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF	1400								
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF	1400	54	51	110	47	230	82	170	180
Oktaklordibensofuran (OCDF)	1200	14		28	13	39	13	40	60
2,3,7,8-tetraCDD	92000								
1,2,3,7,8-pentaCDD	180000								
1,2,3,6,7,8-hexaCDD	4400					8.0			
1,2,3,7,8,9-hexaCDD	4400								
1,2,3,4,7,8-hexaCDD	4400								
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	2400	3.1		6.4	3.0	17	8.3	24	14
Oktaklordibensodioxin (OCDD)	120	5.2				6.6	33	31	200

BILAGA 6

DIOXINS MOBILITET I SORPTIONSFILTER OCH PCE PLYMENS MÖJLIGA EFFEKTER PÅ MOBILITET AV DIOXIN.

Författad av
Niklas Törneman

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1.	<i>INLEDNING</i>	1
	<i>1.1 BAKGRUND</i>	1
	<i>1.2 SYFTE</i>	1
	<i>1.3 AVGRÄNSNING</i>	1
2.	<i>RESULTAT OCH SLUTSATSER: DIOXIN I SORPTIONSFILTER</i>	1
3.	<i>PCE PLYMENS EFFEKTER PÅ DIOXINMOBILITET</i>	4
4.	<i>REFERENSER</i>	4
	<i>APPENDIX 1</i>	5

1. Inledning

1.1 Bakgrund

I samband med de planerade efterbehandlingsåtgärderna på EKA tomten har frågeställningar berörts som handlar om dioxinmobilitet efter att dessa åtgärder har genomförts. Denna rapport behandlar dels funktionen hos ett eventuellt sorptionsfilter mellan Bengtsbrohöljen och Vexiatomten (Brandts) och dels de eventuella risker för en ökad dioxinmobilisering som en grundvattentransport av PCE till Vexiatomten kan utgöra

1.2 Syfte

Att utröna i vilken grad som ett sorptionsfilter kommer att stoppa/fördröja transporten av dioxiner till Bengtsbrohöljen och att översiktligt diskutera vad som kan hända med PCE plymen efter efterbehandlingsåtgärderna.

1.3 Avgränsning

Denna rapport behandlar endast den mest vattenlösliga dioxinkongenern TCDF. På så sätt fås ett konservativt mått på funktionen hos ett sorptionsfilter. Vidare har endast effekten av tre parametrar (filterbredd, mängd inblandad sorbent och lutning på grundvattenytan) på filterfunktionen undersökts.

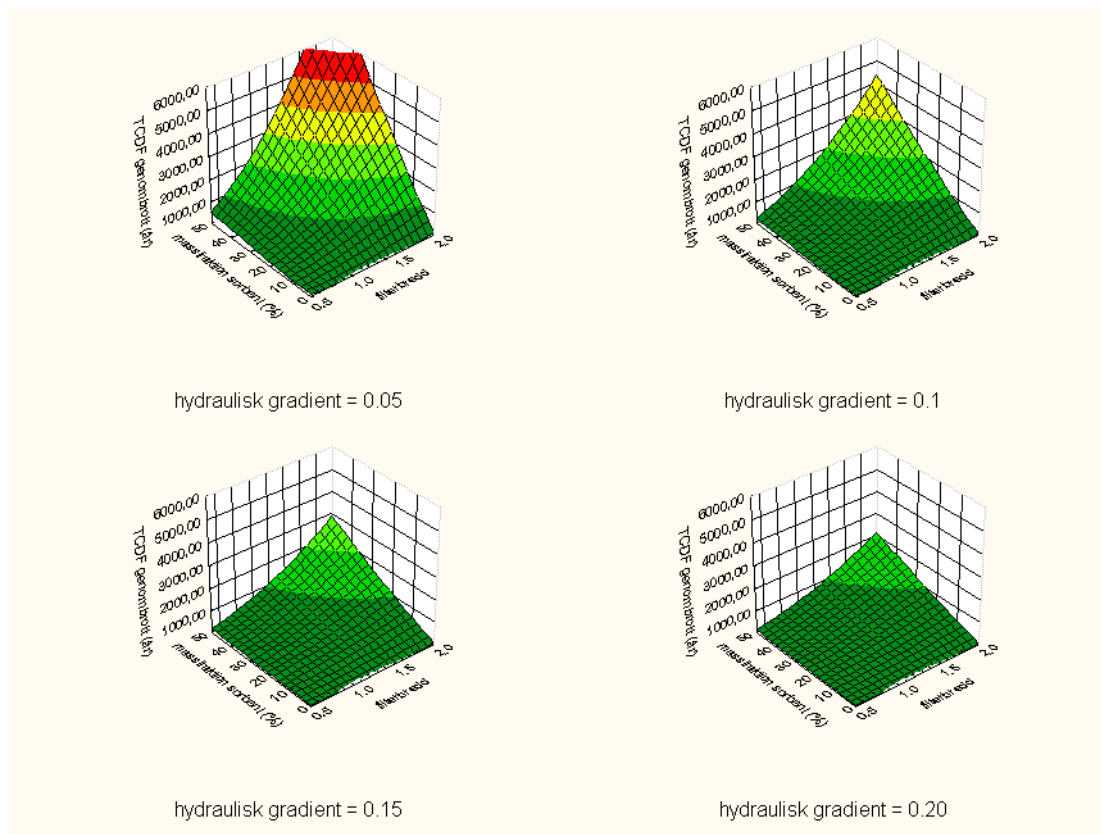
1.4 Metoder

Standard ekvationer har använts för att beräkna genombrottstiden för TCDF genom ett sandfilter uppblandat med en organiskt sorbent (se appendix 1 och Vaudrias 2002). Vidare har det antagits att diffusionen är försumbar vid den höga vattenhastigheten/låga hydrauliska konduktiviteten i ett sandfilter och att den hydrauliska dispersion är försumbar vid de korta avstånden i ett filter. Konservativa värden på de olika parametrarna har använts för att simulera "worst case" förhållanden. Som organisk sorbent har använts torv i detta fall men andra typer av sorbenter kan med lätthet inkluderas i beräkningarna. Troligtvis får detta ej en stor effekt på resultaten eftersom den viktigaste parametern för en sådan sorbent i detta fall är dess höga andel kol.

Vad gäller PCE plymen så har inga beräkningar genomförts. Istället har målet varit att konceptuellt och kortfattat diskutera vad som kan hända med PCE plymen och vilka effekter detta kan få för dioxin mobilitet.

2. Resultat och slutsatser: Dioxin i sorptionsfilter

Som synes i figur 1 så tar det minst 100 år innan TCDF har transporterats genom filtret vid nästan alla kombinationer av filterbredd, massfraktion organisk sorbent och lutning på grundvattenytan. Det verkar också troligt att en genombrottstid på minst 1000 år också kan uppnås med lätthet.

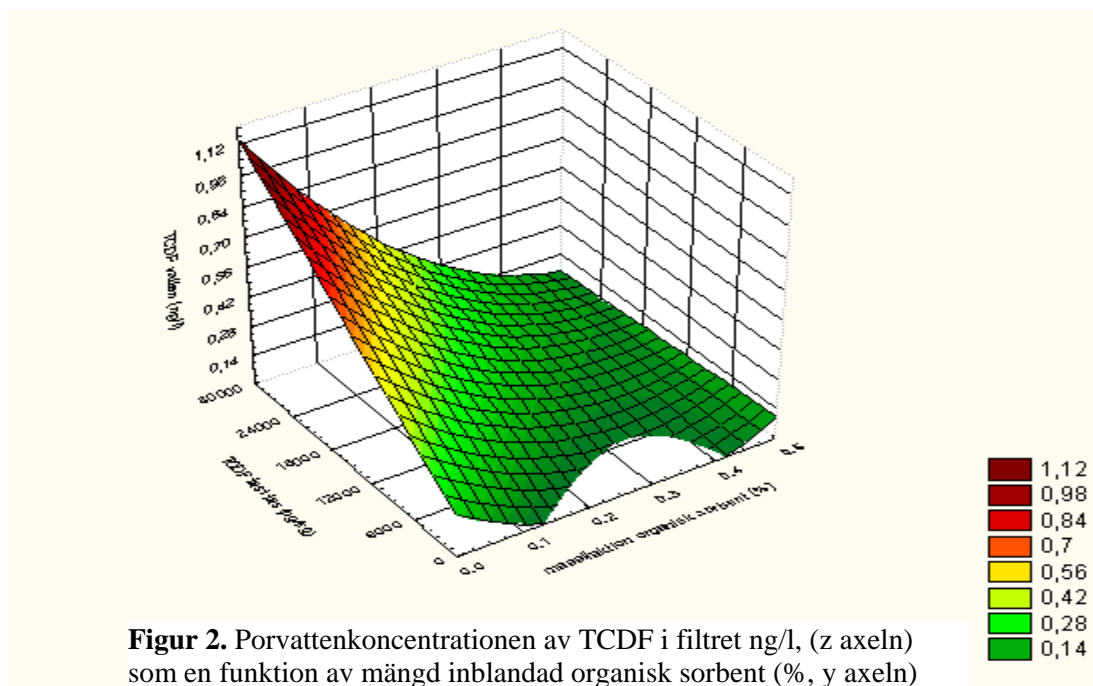


Figur 1. Antal år det tar innan TCDF transporterats genom filtret (z axeln) som en funktion av procent inblandad sorbent (x axeln, torv antaget i detta exempel), filterbredd (m, y axeln) och lutning på grundvattenytan (m/m, de olika figurerna).

Beräkningarna visar också att det vid de flesta kombinationer av mängd organisk sorbent och mängd TCDF i den fasta fasen kommer att vara mycket låga porvattenkoncentrationer av TCDF i filtret (figur 2). När ytterligare arbeten inom EKA projektet klargör framtida grundvattenflöden efter efterbehandlingsåtgärderna (EKA 2004:2) kan troliga värden på mängd uttransporterad TCDF beräknas. TCDF är den mest dominerande vattenlösta dioxinkongenern (Törneman 2004) men även de andra kongenerna bör inkluderas i beräkningen av totala massflöden Detta görs dock med lätthet.

Ett sorptionsfilter har av nödvändighet den egenskapen att dioxinkoncentrationerna ökar med tiden i filtret. Även om inga beräkningar av detta gjorts i denna rapport (dessa beräkningar kan komma att genomföras längre fram i projektet) är det troligt att dessa koncentrationer aldrig kan komma i närheten av de man finner i fyllnadsmassorna i dagsläget. Här bör dock beaktas att det dels är dioxiner bundna till den fasta fasen och dels vattenlösta dioxiner som kommer att bidra till ackumulationen i filtret. En annan aspekt är att sorptionsfiltret bör ha en lång hållbarhetstid eftersom dioxin aldrig kommer att sluta att ackumuleras där. Detta problem skall inte överdrivas dels för att det som nämnts tidigare är svårt att föreställa sig några avsevärda koncentrationer i filtret och dels för att allt dioxin som befinner sig i ett sådant filter kommer att vara hårt bundet till den organiska sorbenten och alltså inte utgör en direkt fara även om det når Bengtsbrohöljen.

En annan viktig aspekt är huruvida dioxin bundet till DOC kan ta sig igenom filtret lättare än



Figur 2. Porvattenkoncentrationen av TCDF i filtret ng/l, (z axeln) som en funktion av mängd inblandad organisk sorbent (% , y axeln) och TCDF koncentration i den fasta fasen (ng/kg, x axeln).

enbart vattenlöst dioxin. Detta är en viktig fråga eftersom en stor andel av det vattenlösta dioxinet kan misstänkas vara bundet till DOC (Törneman 2004, Kim 2002). Denna fråga har undersökts tidigare (McCarthy et al. 1998), då med filter som består av s.k. ”organoclays” dvs lermaterial som har behandlats artificiellt och på så sätt fått en sorberande yta. I denna undersökning fann man en något ökad transport av DOC bundna föroreningar genom filtret för en av lertyperna men inte för den andra. Detta tyder alltså på att DOC kan facilitera transporten av dioxin genom filtret men att effekten troligtvis ej är stor.

Slutligen kan man också fundera över huruvida ett sorptionsfilter kan begränsa transporten av TCDF som har mobiliserats av PCE. Dioxiner som har desorberat från den fasta fasen och istället rör sig med en lösningsmedelsplym (t.ex. PCE) har troligtvis en låg tendens till att återsorbera till den fasta fasen (Overcash et al. 1991). Alltså blir frågan i vilken grad PCE transport förhindras av ett sorptionsfilter. Svaret är att den typ av sorptionsfilter som diskuterats här, dvs baserat på en organisk sorbent, inte är särskilt effektiv när det gäller att förhindra transport av PCE. I sådana fall förordas istället s.k. aktiva reaktionsbarriärer där det sker en kemisk, abiotisk reaktion som bryter ner PCE molekylerna (EPA 2002). Slutsatsen blir att om PCE plymen når Vexiatomten så kommer inte sorptionsbarriären att förhindra uttransport av PCE mobiliserat dioxin. En brasklapp är att en nyare studie visat att närvaron av höga koncentrationer lösningsmedel i själva verket minskar vattenlösligheten för höglösliga aromater såsom PCB (Coyle et al. 1997).

3. PCE plymens effekter på dioxinmobilitet

En annan viktig fråga har varit risken för att PCE plymen når Vexia tomten och på så vis ökar lösligheten och uttransporten av dioxiner från EKA området till Bengtsbrohöljen. Härvidlag finns det ett par viktiga fakta att ta hänsyn till:

1. I båda alternativen till efterbehandlingsåtgärder så kommer grundvattenmängderna och troligtvis också flödes hastigheten att minska kraftigt.
2. PCE plymen rör sig på förhållandevis stora djup. Oftast under de djup som påverkas av bortgrävningen av förorenade massor.
3. Endast en liten andel av PCE plymen kommer att tas bort oavsett vilket efterbehandlingsalternativ som väljs.

Man kan också identifiera ett flertal huvudfrågor som kan anses vara viktiga för om PCE plymen kommer att påverka dioxinmobilitet.

1. Hur påverkas riktningen på det djupare grundvattenflödet av de planerade åtgärderna? Ges svar av framtida geohydrologiska modellarbeten? Här finns troligtvis skillnader mellan de två efterbehandlingsalternativen där det gamla förslaget innebär en större förändring av riktningen på grundvattenplymen eftersom filterbarriärer är en viktig del av detta förslag.
2. På vilket djup befinner sig dioxinföroreningarna? Det är helt okänt om det finns dioxin på de djup där PCE plymen rör sig.
3. Om så inte är fallet - Kommer det djupare grundvattnet att få kontakt med de ytligare fyllnadsmassorna efter efterbehandlingsåtgärderna? Här finns troligtvis skillnader mellan de två efterbehandlingsalternativen där det gamla förslaget innebär en större tendens till att ytligare fyllnadsmassor nås av en PCE plym som befinner sig på större djup initialt.
4. Om PCE plymen träffar på dioxinförorenade fyllnadsmassor kommer lösligheten av dioxin att öka? Baserat på litteraturen inom området så är svaret ja. Tidigare lakförsök inom EKA projektet är något tvetydiga men tycks också peka mot att svaret på frågan är ja.

4. Referenser

Coyle, G. T. Harmon, T. C. Suffet, I. H. (1997) Aqueous solubility depression for hydrophobic organic chemicals in the presence of partially miscible organic solvents. . Environmental Science and Technology, 31. 384-389.

EPA 2002. Permeable Reactive Barrier Technology for Contaminant Remediation. EP 600/R-98/125.

Kim, Y. Lee, D. (2002) Solubility enhancement of PCDD/F in the presence of dissolved humic matter. Journal of Hazardous Materials, B91. 113-127.

Overcash, M. R. McPeters, A. L. Dougherty, E. J. Carbonell, R. G. (1991) Diffusion of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil containing organic solvents. Environmental Science and Technology, 25. 1479-1485.

Vaudrias, E. A. (2002) The concept of a sorption chemical barrier for improving effectiveness of landfill liners. Water Management Research, 20. 251-258.

APPENDIX 1: Ekvationer och parametervärden för att beräkna genombrottstiden för TCDF genom ett sandfilter uppblandat med en organiskt sorbent och för att beräkna porvattenkoncentrationen av TCDF i filtret.

Följande antaganden har gjorts:

- Diffusion försumbar vid den höga vattenhastigheten/låga hydrauliska konduktiviteten,
- Hydraulisk dispersion försumbar vid de korta avstånden som gäller här

Ekvationer

$$\text{Flödes hastighet genom filter (Darcy):} \quad V_{GV} = -\frac{K}{\varepsilon} \frac{\partial h}{\partial x} \quad (1)$$

$$K = \text{hydraulisk konduktivitet i filter} = \theta_{sand} K_{sand} + \theta_{org} K_{org} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \text{porositet} = \theta_{sand} \varepsilon_{sand} + \theta_{org} \varepsilon_{org} \quad (3)$$

$$\rho = \text{bulk densitet} = \theta_{sand} \rho_{sand} + \theta_{org} \rho_{org} \quad (4)$$

$$\text{Retardation av TCDF:} \quad R_{TCDF} = 1 + \frac{\rho}{\varepsilon} K_{d,TCDF} \quad (5)$$

$$K_d = \text{sorptionskonstant för TCDF} = K_{oc,TCDF} f_{oc} \quad (6)$$

$$f_{oc} = \text{fraktionen organiskt kol i filtret} = \theta_{sand} f_{oc,sand} + \theta_{org} f_{oc,org} \quad (7)$$

$$\text{Flödes hastighet för TCDF:} \quad V_{TCDF} = \frac{V_{GV}}{R_{TCDF}} \quad (8)$$

$$\text{Genombrottstid för TCDF:} \quad g_{TCDF} = \frac{\partial x}{V_{TCDF}} \quad (9)$$

$$\text{Vattenkoncentration TCDF i filter:} \quad C_{w,TCDF} = \frac{C_{s,TCDF}}{K_{d,TCDF}} \quad (10)$$

Parametrar

gh = lutning på grundvattenytan = (-0.05) – (-0.2) (m/m) approximerat från EKA 2002:1 – har varierats för att utvärdera effekt på genombrottstid och porvattenkoncentration av TCDF

gx = filterbredd = 0.5 - 2.0 m – har varierats för att utvärdera effekt på genombrottstid för TCDF (se figur ovan)

$\theta_{sand}, \theta_{org}$ = mass fraktionen för sand respektive organiskt sorptionsmaterial; Har varierats (0 – 0.5) för att se deras påverkan på genombrottstiden för TCDF och

porvattenkoncentrationen av TCDF i filtret (se figurer ovan).
Som organiskt sorptionsmaterial har valts torv i detta
exempel.

$C_{s,TCDF}$ = fastfaskoncentrationen av TCDF =	100 – 30000 (ng/kg) – har varierats för att utvärdera effekt på porvattenkoncentration av TCDF i filtret
K_{sand} = Hydraulisk kond. för sand =	0.01 (cm/s)
K_{org} = Hydraulisk kond. för torv =	1.1E-04 (cm/s)
ϵ_{sand} = porositet sand =	0.2
ϵ_{org} = porositet torv =	0.7
ρ_{sand} = bulkdensitet sand =	1.4 (g/cm ³)
ρ_{org} = bulkdensitet torv =	0.2 (g/cm ³)
$f_{oc, sand}$ = fraktion organiskt kol i sand	0.0007
$f_{oc, org}$ = fraktion organiskt kol i torv	0.6

BILAGA 7

FÖRSLAG TILL: SANNOLIKHETSBASERADE BERÄKNINGAR AV BIOGEOKEMISKA RISKER MED EFTERBEHANDLINGSÅTGÄRDER

Författad av
Niklas Törneman

UTKAST

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1.	INLEDNING	1
	1.1 BAKGRUND.....	1
	1.2 SYFTE.....	1
	1.3 AVGRÄNSNINGAR.....	1
	1.4 METODER.....	1
2.	GENOMFÖRANDE	1
	2. SCENARIOVAL.....	1
	2.2 RISKBERÄKNINGAR.....	4
	2.2.1 MODELLVERKTYG.....	4
	2.2.2 MODELLANVÄNDANDE.....	4
	2.2.3 MONTE CARLO SIMULERINGAR.....	4
	2.2.4 SIMULERING AV ÖKAD LÖSLIGHET.....	4
	2.2.5 SIMULERING AV ÖKAD UPPEHÅLLSTID/ÖKAD KONTAKTTID.....	5
	2.2.6 SIMULERING AV ÖKAD SANNOLIKHET FÖR KONTAKT MELLAN GRUNDVATTEN OCH DIOXINRIKA FYLLNADSMASSOR.....	5
	2.2.7 SIMULERING AV FÖRÄNDRAD PCE TRANSPORT PGA. AV BORTTAGANDE AV KOLRIKA FYLLNADSMASSOR.....	5

1. Inledning

1.1 Bakgrund

Inom EKA projektet har ett flertal biogeokemiska risker med de planerade efterbehandlingsåtgärderna identifierats (EKA 2004-XX-XX). I huvudsak är detta risker som har att göra med en ökad koncentration av Hg, dioxiner och PCE i grundvatten och möjligtvis, en ökad transport av dessa från EKA området. Det förslås därför i förekommande rapport att en rad modellberäkningar görs för att bättre kunna bedöma digniteten av dessa risker. Eftersom det finns mycket stora osäkerheter i ett flertal av de parametrar som styr de biogeokemiska riskerna förslås att Monte Carlo simulerings metoder vid modelleringsarbetet.

1.2 Syfte

Syftet med de sannolikhetsbaserade riskberäkningarna är att öka den kvantitativa kunskapen om de olika biogeokemiska riskerna för att kunna bedöma vilka som är viktigast. Detta skall vara ett stöd till den pågående riskidentifieringen och riskanalysen som genomförs inom ramen för EKA projektet.

1.3 Avgränsning

Riskberäkningarna begränsas till biogeokemiska risker som är kopplade till efterbehandlingsåtgärderna och som kan leda till ökad koncentration av PCE och Dioxin i grundvatten. Detta harmoniserar då med den pågående riskidentifieringen där ”ökad halt i grundvatten” valts som den primära skadeparametern. Vidare genomförs detta delprojekt som en scenariobaserad riskanalys, vilket innebär att riskerna beräknas för ett flertal väldefinierade scenarier som är specifikt avgränsade både med avseende på delområden (fig 2.1) och vilka parametrar som ingår i riskanalysen. Beroende på tid- och resursbegränsningar kommer inte risken för alla scenarier att beräknas. Det är därför viktigt att i förväg rangordna de olika scenarierna så att åtminstone de viktigaste scenarioanalyserna genomförs. Denna rangordning bör ske med input från övriga deltagare inom EKA projektet.

1.4 Metoder

Följande delmoment genomförs:

1. Definition av de olika scenarierna: Ett scenario definieras av delområde, riskparameter, riskhändelse, tidsaspekt, om PCE eller dioxinliknande avses och riskendpoint.
2. Modellval: Olika beräkningsansatser väljs för de olika scenarierna.
3. Parameterbestämning: Medelvärden och standardavvikelser för de hydrauliska och biogeokemiska parametrar som skall ingå i varje scenarioanalys bestäms. Dessa värden hämtas från redan genomförda undersökningar och i vissa fall från litteraturen.
4. Modellberäkningar: Modellverktygen Bioscreen och Chloroscreen används för transport beräkningar. Dessa kopplas till riskmjukvaran @risk så att modellberäkningarna genomförs som Monte Carlo simuleringar.

2. Genomförande

2.1 Scenarioval

Scenarioval förslås enligt tabell 1. Delområdena är valda så att de representerar olika förorenings hot spots (fig 2.1). Biogeokemiska riskparametrar är valda utifrån den genomförda riskidentifieringen (EKA 2004-xx-xx). För att begränsa arbete behövs begränsningar och prioriteringar vad gäller:

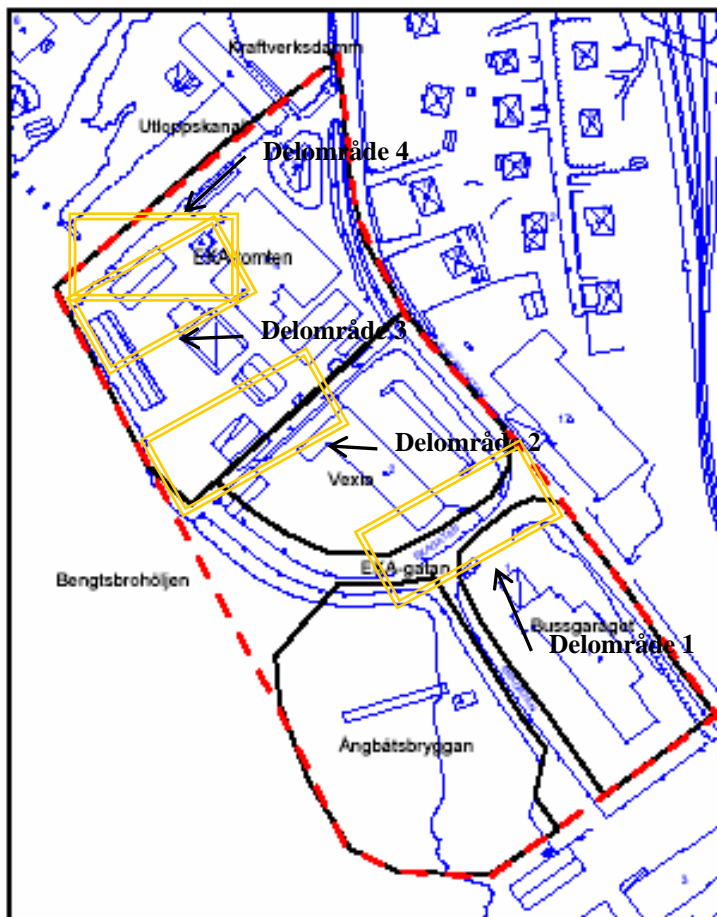
- storleken på riskhändelserna,
- den simulerade tiden
- risk end point
- antal delområden

En annan begränsning gäller antalet dioxin och furan kongeners som skall simuleras. En del kemikaliespecifika parametrar används i simuleringarna. Förslagsvis kan man då använda ett medelvärde för de mest förekommande dioxinkongenerna och ett medelvärde för de mest förekommande furankongenerna.

Tabell 2.1 Scenariodefinitioner för riskanalys

Scenario beteckning	Delområde (se bilaga 1)	Riskparameter	Riskhändelse	Simulerad tid	Modell verktyg	Risk End Point
Dioxin 1	1	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 10%	2 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration
Dioxin 2	1	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 10%	50 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 3	1	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 50%	2 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 4	1	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 50%	50 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration
Dioxin 5	2	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 10%	2 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 6	2	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 10%	50 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration
Dioxin 7	2	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 50%	2 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 8	2	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 50%	50 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 9	3	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 10%	2 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 10	3	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 10%	50 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration
Dioxin 11	3	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 50%	2 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 12	3	Komplexbildning mellan dioxin och DOC	DOC ökar med 50%	50 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 13	1	Ökad kontakt mellan dioxin i fast fas och PCE -	Grundv. (10 000 µg PCE l ⁻¹) i kontakt med fastfas dioxin	2 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 14	1	Ökad kontakt mellan dioxin i fast fas och PCE -	Se Dioxin 13	50 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 15	2	Ökad kontakt mellan dioxin i fast fas och PCE -	Se Dioxin 13	2 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 16	2	Ökad kontakt mellan dioxin i fast fas och PCE -	Se Dioxin 13	50 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 17	3	Ökad kontakt mellan dioxin i fast fas och PCE -	Se Dioxin 13	2 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .
Dioxin 18	3	Ökad kontakt mellan dioxin i fast fas och	Se Dioxin 13	50 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration .

PCE -						
Dioxin 19	1	Ökad uppehållstid	Uppehålls tid ökar med 255%	10 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 25% ökning av löst koncentration
Dioxin 20	2	Ökad uppehållstid	Uppehålls tid ökar med 255%	10 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 25% ökning av löst koncentration
Dioxin 21		Ökad uppehållstid	Uppehålls tid ökar med 255%	10 år	Bioscreen+ @risk	Sannolikhet för en 25% ökning av löst koncentration
PCE 1	4	TOC minskar pga. av borttagande av fyllnadsmassor	TOC minskar med 10% och 80%	2 år	Chloroscreen +@risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration
PCE 2	4	TOC minskar pga. av borttagande av fyllnadsmassor	TOC minskar med 10% och 80%	50 år	Chloroscreen +@risk	Sannolikhet för en 10% och 50% ökning av löst koncentration



Figur 2.1 De föreslagna delområdenas placering på EKA området.

2.2 Riskberäkningar

2.2.1 Modellverktyg

Bioscreen är ett modellverktyg utvecklat av USEPA (www.epa.gov/ada/kerrlab.html) som kan användas för att beskriva den tredimensionella utbredningen av icke konservativa ämnen i grundvatten. Modellen tar hänsyn till advektion, dispersion, sorption och bionedbrytning. Det är ett förhållandevis enkelt modellverktyg som endast approximerar komplicerade fältförhållanden men får anses vara lämpligt i detta projekt pga. av sin lättanvändbarhet. Indata till modellen är medelvärden för en rad fältspecifika parametrar såsom porositet, fraktionen fast organiskt kol, hydraulisk konduktivitet, förorenings koncentration m.m. Dessutom behövs vissa kemikaliespecifika data såsom Koc (jämviktskoefficienten mellan kol i marken och vattenfasen för en specifik kemikalie) och nedbrytningskonstanter

2.2.2 Modellanvändande

Bioscreen är egentligen avsett att användas för då föroreningen förekommer som NAPL (non aqueous phase liquids) men kan anpassas för andra situationer också. Modellen utgår från en föroreningskälla och beräknar sedan föroreningsplymens utbredning efter en definierad tid. Någon sådan väldefinierad föroreningskälla finns ej vad gäller dioxinliknande ämnen på EKA området. Angreppssättet blir trots detta att definiera dioxinkoncentration uppströms i varje delområde som en föroreningskälla för att sedan modellera utbredningen inom delområdet. Detta innebär att de uträknade absolutkoncentrationerna inte är realistiska vilket inte heller är målsättningen.

Istället är tanken att först beräkna utbredning av plymen under oförändrade biogeokemiska förhållanden varvid man får fram dioxinkoncentrationen i grundvatten då inga efterbehandlingsåtgärder är genomförda (C_0). Sedan ändras relevanta biogeokemiska värden och modellen körs med de nya parametrarna vilket resulterar i dioxinkoncentrationen i grundvatten vid/efter efterbehandlingsåtgärder (C_x). Kvoten mellan dessa anger då effekten av de förändrade biogeokemiska parametrarna på skadeparametern ”ökad föroreningshalt i grundvatten”:

$$Risk = \frac{C_x - C_0}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

2.2.3 Monte Carlo simuleringar

Normalt sett är Bioscreen en deterministisk modell. Genom att ”hänga” på en riskanalys mjukvara, @risk, blir istället modellen sannolikhetsbaserad. Detta innebär att inparametrar inte bara anges i form av medelvärden utan parametrarnas standardavvikelser och typ av sannolikhetsfördelning anges också. Exempelvis så är sannolikhetsfördelningen för föroreningskoncentrationer i miljön oftast lognormal-fördelade. Resultaten från modell/beräknings arbetet blir då ej i form av deterministiska värden. Istället beräknas sannolikhetsfördelningen för koncentrationen i grundvatten. Utifrån denna fås t.ex. sannolikheten (p) för att grundvattenkoncentrationen ökar med 10%.

$$p(Risk > 10) \quad (2)$$

2.2.4 Simulering av ökad löslighet

Egentligen finns det inga möjligheter att direkt i Bioscreen ta hänsyn till ökad löslighet som en följd av komplexering med DOC eller som en följd av kontakt mellan dioxin och PCE. Istället väljs ett angreppssätt där empiriska samband mellan dioxin löslighet och närvaro av DOC (andra undersökningar) eller PCE (genomförda, EKA 2002:5, och pågående

kolonnförsök) används för att modifiera jämviktskonstanten för dioxin mellan den organiska fasta fasen och grundvatten (K_{oc}). Eftersom K_{oc} är en indata parameter till Bioscreen som styr hur den organiska föreningens transport förändras som en följd av sorption till den fasta fasen så kan man på detta sätt någotsånär realistiskt ta hänsyn till DOC komplexering och PCE närvaro.

2.2.5 Simulering av ökad uppehållstid/ökad kontakttid

Vissa resultat (EKA 2002:5) tyder på att en ökad kontakttid mellan fastfas och grundvatten ökar desorptionen och grundvattenkoncentrationen av dioxin. Detta har också identifierats som en av de biogeokemiska riskerna. På liknande sätt som för i 2.2.4 kan data från det genomförda kolonntestet användas för att simulera effekten av en ökad uppehållstid på grundvattenkoncentrationen av dioxin. För att sätta resultaten i relation till en ökad uppehållstid krävs dock detaljer från kolonnförsöket.

2.2.6 Simulering av ökad sannolikhet för kontakt mellan grundvatten och dioxinrika fyllnadsmassor

Denna risk går ej att utvärdera med det valda angreppssättet. För genomföra en semikvantitativ riskanalys av denna risk krävs fullständiga numeriska simuleringar av grundvattenflödet före och efter efterbehandlingsåtgärderna kombinerat med samtidiga simuleringar av dioxin transport i grundvattnet. Även om detta får anses vara en reell risk finns inte resurser för att genomföra ett sådant arbete inom detta delprojekt.

2.2.7 Simulering av förändrad PCE transport pga. av borttagande av kolrika fyllnadsmassor

För PCE finns en väldefinierad plym med förhållande vis hög upplösning på mätdata. Man känner även till källan, även om storleken på denna är okänd. Detta gör att resultaten från simuleringar med Chloroscreen och @risk kommer att vara rätt så tillförlitliga. Dessutom finns tillförlitliga data på K_{oc} för PCE. I dessa simuleringar ändras endast f_{oc} (fraktionen organiskt kol i marken) för att beskriva situationen före och efter efterbehandlingsåtgärderna. Eftersom detta också får anses vara en reell risk och eftersom resultaten från dessa simuleringar är tillförlitliga så rekommenderas att detta scenario analyseras.

BILAGA 8

NYTTAN AV ETT SORPTIONSFILTER UNDER GRUNDVATTENYTAN

Ett sorptionsfilter har tre funktioner:

1) Stoppa utlakning av dioxin från ekaområdet vid en eventuell olycka där lösningsmedel, bensin och/eller olja når dioxinförorenade massor.

Här är frågan om ett sådant spill kan komma att påverka dioxiner under grundvattenytan. Bensinstationen befinner sig något nedströms dioxinförorenade massor. Å andra sidan så finns det funderingar på vilken nytta slitsmuren på **EKA**gatan har. Om denna tas bort ökar (möjligtvis) denna risk från bensinstationen. Återstår då risken för ett sådant spill inne på området vilket med större sannolikhet skulle kunna nå dioxin under grundvattenytan.

2) Stoppa utlakning av dioxin från ekaområdet som orsakas av att PCE plymen når dioxinförorenade massor

Nya data om riktningen på grundvattenflödet och det faktum att flödet kan vara uppåtriktat gör att detta är en risk som kanske inte bör ignoreras. Jag funderar på att skriva ett kort utredande PM om detta.

3) Stoppa kontinuerlig uttransport av vattenlösta dioxiner eller dioxiner bundna till kolloidalt material/löst organiskt kol.

Här är frågan hur stor denna transport är under nuvarande förhållanden och hur mycket den kan öka. I grundvattenprovtagningen 2004-10 så centrifugerades proven före analys istället för att dekanteras. Följaktligen så kan dioxinkoncentrationerna från denna omgång representera den "lösta" dioxinfraktionen. Det aritmetiska medelvärdet från denna provomgång var 0.008 ng/l (I-TEQ). Med ett antagande om 22000 m³ grundvatten/år med denna koncentration fås en uttransport av löst dioxin i storleksordningen 0.20 mg/år. Mot detta skall ställas den totala uttransporten (löst+partikelbundet) som utifrån dekanterade grundvattenprover (2002 och 2003) och 22 000 m³ grundvatten/år beräknas till 1.76 mg/år. Alltså skulle transporten av löst dioxin (I-TEQ) vara ca 1/10 av det totala.

Detta betyder alltså att ett partikelfilter stoppar 9/10 av allt dioxin som transporteras med grundvatten från området under nuvarande förhållanden.

Vid förändrade förhållanden kan dioxinutlakningen förändras. Om t.ex. DOC ökar från 5->10 eller 10->20 mg/l så skulle TCDD/F öka med ca 200% respektive 1000% (data från tunn försöket). Om vi antar ett worst case där alla dioxiner/furaner betar sig likadant innebär detta att 0.6 respektive 2.2 mg dioxin per år skulle transporteras ut i löst form från EKA området. Alltså skulle partikelfiltret stoppa ca 80% respektive 50% av allt dioxin som transporteras via grundvatten under sådana förhållanden (dvs ökade DOC halter). Detta resonemang är relevant eftersom DOC halterna i grundvattnet inom området varierar kraftigt mellan 4.4 mg/l till 29 mg/l.

Svagheter med resonemanget ovan

Den största svagheten är att det ej finns data på totalhalten dioxiner (efter dekantering) och halterna lösta dioxiner (efter centrifugering) från samma grundvattenprover. Alltså är ovanstående resonemang extremt osäkert eftersom jag jämför halter från olika provtagningstillfällen.

Slutsats

1) Ett sorptionsfilter i grundvatten stoppar i princip all kontinuerlig, PCE-relaterad och olycksrelaterad dioxintransport under överskådlig tid.

2) Ett partikelfilter stoppar ej PCE-relaterad eller olycksrelaterad/lösningsmedelsburen dioxin men det stoppar 90% av all transport under nuvarande förhållanden och 50-80% (konservativt räknat) vid ändrade DOC halter.

Åtgärds målet att minska transporten av dioxiner från området nås med endast partikelfilter under nuvarande förhållanden. Man får dock ytterligare transportminskning med sorptionsfilter. Vad som kvarstår är då hur risken för PCE-relaterad och olycksrelaterad dioxinutlakning till Bengtsbrohöljen skall värderas kontra kostnadsökningen för ett sorptionsfilter.