

DNAPL i kildeområder

konceptuelle modeller, karakterisering og estimering af forureningsmasse

Lange, Ida Vedel; Broholm, Mette Martina; Bjerg, Poul Løgstrup

Publication date:
2010

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):

Jørgensen, I. V., Broholm, M. M., & Bjerg, P. L. (2010). DNAPL i kildeområder: konceptuelle modeller, karakterisering og estimering af forureningsmasse. Kgs. Lyngby: DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet & Region Hovedstaden.

DTU Library

Technical Information Center of Denmark

General rights

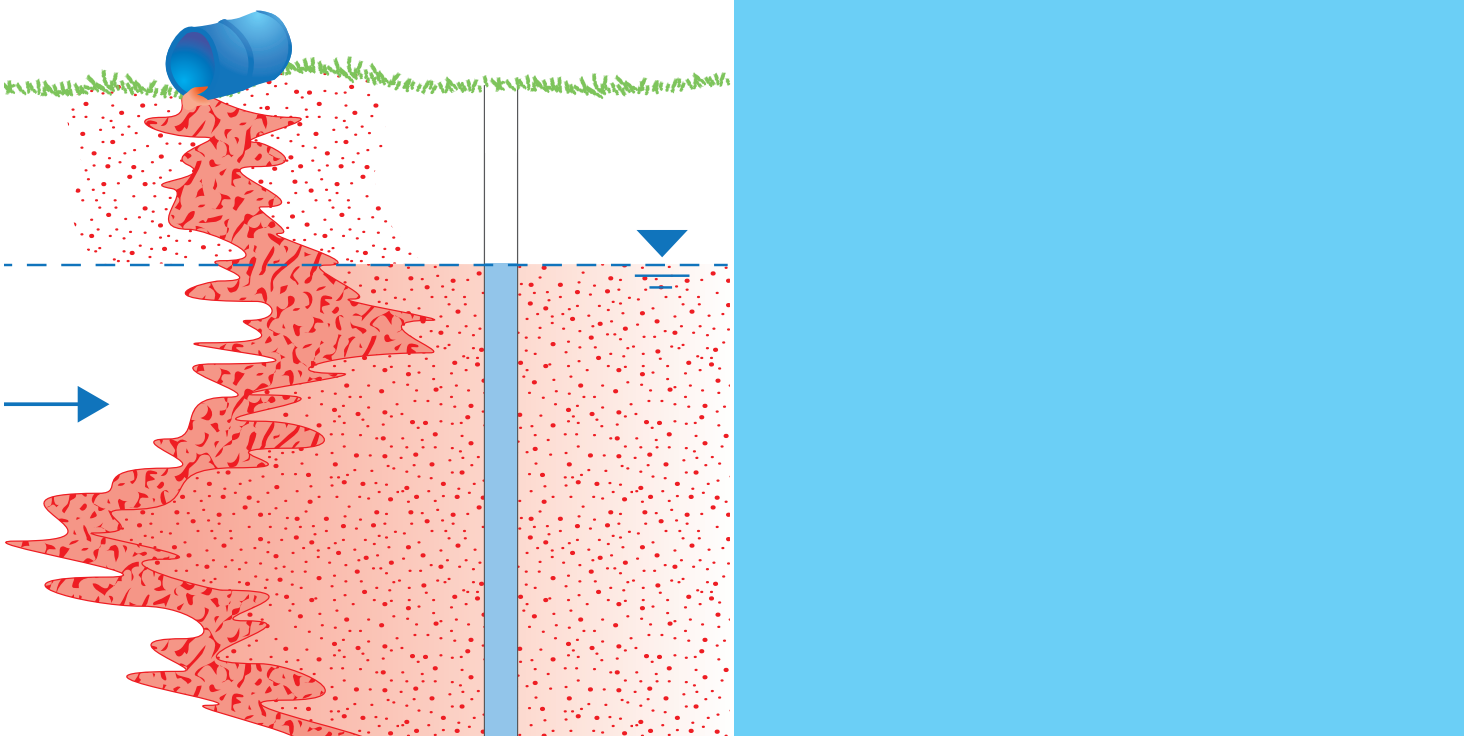
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

DNAPL i kildeområder

– konceptuelle modeller, karakterisering og
estimering af forureningsmasse



Ida V. Jørgensen, Mette M. Broholm og Poul L. Bjerg
DTU Miljø, maj 2010

DNAPL i kildeområder

Konceptuelle modeller, karakterisering og estimering af forureningsmasse

Et samarbejdsprojekt mellem
DTU Miljø og Region Hovedstaden

Ida V. Jørgensen
Mette M. Broholm
Poul L. Bjerg

DTU Miljø
Maj 2010

DNAPL i kildeområder
Konceptuelle modeller, karakterisering
og estimering af forureningsmasse

Forfattere: Ida V. Jørgensen, Mette M. Broholm og Poul L. Bjerg
Font: Garamond
Grafik: Forfatterne og Lisbet Brusendorff
Omslag: Lisbet Brusendorff

ISBN 978-87-91855-76-4

DTU Miljø
Institut for Vand og Miljøteknologi
Danmarks Tekniske Universitet
Miljøvej, B113, DK-2800 Kgs. Lyngby
Tlf: (+45) 45251600
Fax: (+45) 45932850

Publikationen kan downloades på: sara.env.dtu.dk

Indhold

INDHOLD	1
FORORD	3
SAMMENFATNING OG ANBEFALINGER	4
1 INDLEDNING OG FORMÅL	6
1.1 Baggrund	6
1.2 Formål	6
1.3 Forståelsesramme og afgrænsning	7
1.4 Læsevejledning	7
1.5 Metode	8
2 DNAPL-KONCEPTUELLE MODELLER – TRANSPORT, FORDELING OG OPLØSNING	9
2.1 DNAPL-stofgrupper og deres egenskaber	9
2.2 Konceptuelle modeller	9
2.3 Opsamling	26
3 METODER TIL KARAKTERISERING AF DNAPL-KILDEOMRÅDER	29
3.1 Oversigt over metoder	30
3.2 Observation af DNAPL i vand eller jord	31
3.3 Hydrofob farvetest (primært Sudan IV)	37
3.4 Hydrofobe Fleksible Membraner – Ribbon NAPL Sampler (RNS)	41
3.5 Videokamera-metoder	44
3.6 "Down-hole" UV Fluorescens – Laser Induced Fluorescence (LIF)	47
3.7 Raman spektroskopi	50
3.8 Partitioning tracers	51
3.9 Ligevægtsbetragtninger for koncentration i jord, vand og poreluft	54
3.10 Membrane Interface Probe (MIP)	61
3.11 Geofysiske metoder	65
3.12 Opsamlende vurdering af metoder	69
4 MASSEBESTEMMELSE FOR DNAPL	72
4.1 Overblik over procedure	72
4.2 DNAPL-vurdering	73
4.3 Generelle resultater for DNAPL	75
4.4 Konceptuel model	79
4.5 Masseestimering	80

4.6	Afprøvning af masseestimering på to forureningssager	81
4.7	Diskussion	85
4.8	Sammenfatning	88
5	KONKLUSION	89
	REFERENCELISTE	91
	BILAG	99

Forord

Rapporten er udarbejdet som en del af et samarbejdsprojekt, angående karakterisering af DNAPL i forureningsundersøgelser, mellem DTU Miljø på Danmarks Tekniske Universitet og Region Hovedstaden. Rapporten indeholder en opdatering af den konceptuelle forståelse af DNAPL-transport; beskrivelse og vurdering af karakteriseringsmetoder for DNAPL; og forslag til beregningsmetoder til kvantificering af DNAPL. Rapporten er et litteraturstudium, som udgør første fase af samarbejdsprojektet, og vil blive fulgt op af feltundersøgelser med forskellige karakteriseringsmetoder, baseret på denne fase af projektet.

Fra DTU Miljø har følgende deltaget i projektet:

Mette M. Broholm
Ida V. Jørgensen
Poul L. Bjerg

Region Hovedstaden har deltaget i projektet med følgegruppen:

Henriette Kerrn-Jespersen
Anna Toft
Mads Terkelsen
Hanne Kristensen
Carsten Bagge Jensen
Arne Rokkjær

Herudover har flere personer været behjælpelige med at skaffe materiale mv. til rapporten (bl.a. medarbejdere fra de øvrige danske Regioner, Niras og Orbicon). Stor tak til alle der har bidraget med materiale til rapporten.

I rapporten er en del metoder og udstyr, der er kommercielt tilgængelige, angivet med navn. Dette er gjort for at lette læseren med at finde disse metoder eller udstyr, men det er ingen anbefaling af netop disse i forhold til evt. andre tilsvarende på markedet.

Sammenfatning og anbefalinger

Chlorerede opløsningsmidler, som hører under gruppen af DNAPL's (Dense Non-Aqueous Phase Liquids), optræder på mange forurenede lokaliteter. DNAPL kan fordeles meget heterogent i jorden, og det kan være vanskeligt at karakterisere DNAPL-fordelingen og bestemme massen. Hvor DNAPL er til stede udgør det ofte en betydelig del af forureningsmassen. Det er afgørende at karakterisere DNAPL-fordelingen i kildeområder for at opnå en tilstrækkeligt god konceptuel forståelse for at foretage risikovurdering og designe afværgetiltag.

På grund af mindre tendens til ophobning af DNAPL i umættet zone sammenlignet med mættet zone, samt tab ved fordampning af flygtige DNAPL's (som chlorerede opløsningsmidler) og diffusion, vil restforurening med DNAPL i umættet zone ofte være begrænset. Der er derfor i rapporten ikke fokus på den umættede zone.

Denne rapport er baseret på et litteraturstudie, og beskriver nyeste viden indenfor konceptuelle modeller for DNAPL-fordeling og udvikling over tid efter spild, under typiske danske geologiske forhold (Kapitel 2); beskriver og vurderer metoder til karakterisering af DNAPL-kildeområder (Kapitel 3); og giver forslag til en metode til at estimere DNAPL-massen (Kapitel 4). Metoden er afprøvet på to danske lokaliteter, og der er opsat et regneark til at hjælpe med vurdering af, om DNAPL er til stede.

Der er foretaget en gennemgang af vores viden om konceptuelle modeller for DNAPL-transport og -fordeling. Der er særlig fokus på diskretiseret viden om fordeling, og tidlig udvikling i DNAPL-fordeling, specielt under danske geologiske forhold. Kort efter udslip optræder DNAPL typisk som residual fase i vertikale spor, og som horisontale lag af residual eller mobil DNAPL i sandforekomster, mens DNAPL optræder i mellem-store, sammenhængende vertikale og horisontale sprækker og sandslirer/-linser i moræner og kalk. Længe efter udslip findes DNAPL oftest (alene) i tynde horisontale lag af residual og mobil fase i sandformationer, og i dele af tykkere eller tætliggende sprækker eller sandslirer/linser i ler. Der kan være ekstreme koncentrationsforskelle over meget små vertikale afstande i fanerne fra disse kildeområder. Det kan således være nødvendigt med karakterisering med diskretisering på cm-skala for at opnå en god konceptuel model for forureningen. Desuden er fundet, at filtersatte borer kan overestimere vertikal udbredelse af mobil DNAPL betydeligt, da diskretiseringen ikke tager højde for, at DNAPL ofte alene optræder som tynde usammenhængende lag i sand.

I moræner kan diffusion til matrix give fuldstændig opløsning af DNAPL på få år, hvis der ikke er tilstrækkeligt store sprækker, eller lille afstand imellem sprækker med DNAPL, hvor DNAPL-lommer kan restere. Derfor er det i moræner vigtigt at kortlægge sprækker/sandslirer. Tilbagediffusion fra matrix kan give koncentrationer så høje, at det risikerer at tolkes, som om der stadig er DNAPL. For opsprækket kalk findes det meste af forureningsmassen i matrix omkring mindre/mellem hydrauliske sprækker, frem for i større sprækker.

Der er foretaget en gennemgang af metoder til karakterisering af DNAPL i kildeområder. Metoderne er opdelt i direkte og indirekte metoder, hvor direkte metode påviser DNAPL, mens indirekte metoder indikerer forhold, som kan danne basis for forekomst af DNAPL. De metoder hvor der er fundet bedst dokumentation for indikation/påvisning af DNAPL inkluderer DNAPL-observation i vand, Sudan IV farvetest, hydrofobe fleksible membraner, Partitioning Interwell Tracer Test (PITIT),

ligevægtsbetragtninger ud fra koncentrationer i jord/vand, og MIP-sondering (sammen med f.eks. jordprøver). Bortset fra PITT har disse metoder været anvendt i Danmark, men der er også fundet en del andre metoder, hvoraf nogle kunne være relevante at afprøve i Danmark.

Der er ingen generel fremgangsmåde til karakteriseringen af DNAPL-kildeområder, da det vil afhænge af lokaliteten. Det anbefales generelt at bruge simple og billige karakteriseringsmetoder først, og i senere undersøgelser bruge mere komplicerede og dyre metoder. De fleste fundne metoder er egnede til undersøgelser i sand, mens i moræner og især kalk er flere mindre velegnede. Påvisning af DNAPL kræver, at DNAPL findes præcis, hvor der undersøges, og det anbefales at kombinere flere metoder, f.eks. prøvetagning og mere kontinuerte metoder, for at få høj diskretisering. Metoderne er gennemgående ikke afprøvet systematisk under danske geologiske forhold. En systematisk afprøvning og sammenligning af flere af metoderne på en (eller to) danske lokaliteter kan bidrage til vurdering af, hvilke metoder der med fordel kan anvendes og kombineres ved undersøgelse af DNAPL kildeområder til at opnå en tilstrækkelig god konceptuel forståelse.

For bestemmelse af forureningsmassen er en systematisk metode til estimering i DNAPL-kildeområder foreslået, og herunder er opstillet et regneark i Microsoft Excel, til at hjælpe med vurdering af, om der er DNAPL ud fra koncentrationer i jord og vand i mættet zone. Ud fra afprøvning af metoden på to danske lokaliteter er fundet, at konceptuel model for DNAPL-udbredelse og antaget DNAPL-mætning er afgørende for estimeret forureningsmasse. For at opnå viden om DNAPL-mætning på de specifikke lokaliteter anbefales det altid at foretage kvantitative analyser på udvalgte jordprøver fra zoner med forventet/identificeret residual eller mobil DNAPL. Det er hensigtsmæssigt at opsætte flere sandsynlige konceptuelle modeller for DNAPL for at tage højde for usikkerheden i forbindelse med afgrænsning af DNAPL-områder, og få et rimeligt interval for forureningsmassen. Jo bedre karakterisering der er lavet, jo mindre forventes intervallet i massen i mellem konceptuelle modeller at blive, men selv på meget velkarakteriserede lokaliteter kan den være betydelig. Ved hjælp af de forskellige konceptuelle modeller kan det identificeres, hvor der er store usikkerheder i konceptuel forståelse, og videre undersøgelser kan derfor fokuseres på at reducere disse.

1 Indledning og formål

1.1 Baggrund

På mange forurenede lokaliteter er der sket spild af chlorerede opløsningsmidler. Chlorerede opløsningsmidler tilhører gruppen af såkaldte DNAPL's (Dense Non-Aqueous Phase Liquids), hvilket betyder at de er tungere end vand, og at de ved spild spredes som en separat væskefase, som ikke er blandbar med vandfasen. Der skelnes mellem mobil DNAPL (som er sammenhængende strenge eller pools der er mobile/kan mobiliseres) og residual DNAPL (som er immobile usammenhængende dråber som efterlades i jordens porer, når den mobile fase spredes). Gennem opløsning og fasefordeling sker en kraftig påvirkning fra DNAPL-fasen til poreluft og porevand/grundvand, hvilket skyldes stoffernes flygtighed og høje opløselighed i vand.

Disse karakteristika gør, at fordelingen af DNAPL i jorden efter et spild kan være meget ujævn og svær at forudsige, og derfor er karakterisering af DNAPL-kildeområder vanskelig. Når DNAPL forekommer, vil det ofte være afgørende for tidshorizonten og omkostningerne forbundet med afværgetiltag. En af de begrænsende faktorer ved risikovurdering samt design og anvendelse af in-situ teknologier ved oprensning af DNAPL-kildeområder er, at kendskabet til fordelingen og mængden af DNAPL i kildeområdet ikke er tilstrækkeligt kortlagt.

Der er ikke nogen standardmetode til karakterisering af DNAPL-kilder, men forskellige metoder har været afprøvet i Danmark og udlandet. Der er ikke tidligere foretaget nogen dybdegående dansk vidensopsamling på området, og der mangler vurdering af ”værktøjer” til kvantificering af DNAPL-masse. På nuværende tidspunkt baseres kvantificeringer af DNAPL-masse på forurenede grunde ofte på meget grove antagelser som følge af begrænset datagrundlag.

For at kunne karakterisere DNAPL-kilder er det essentielt at have en god konceptuel forståelse af forureningens opførsel i jorden. Eksisterende konceptuelle modeller for DNAPL-transport er generelt over 10 år gamle og er hovedsageligt fra Canada/USA. Det er derfor relevant at opdatere med nyere viden og beskrive konceptuelle modeller, der er tilpasset typiske danske geologiske forhold.

1.2 Formål

Projektet har følgende formål:

- At opsætte state-of-the-art konceptuelle modeller for transport, fordeling og opløsning af DNAPL for at etablere den nødvendige baggrund for at forstå udfordringen ved karakterisering af DNAPL-kildeområder.
- At få overblik over tilgængelig viden vedrørende metoder til identificering og kildekarakterisering af DNAPL.
- At identificere hvordan denne viden kan inddrages i forbindelse med undersøgelser.
- At opsætte beregningsmetoder til vurdering af massen af DNAPL, herunder illustrere metoderne på to danske forurenede lokaliteter.

1.3 Forståelsesramme og afgrænsning

I stedet for udtrykket DNAPL har udtrykket ”fri fase” ofte været anvendt. Det er i denne rapport valgt at benytte udtrykket DNAPL, idet det vurderes at være et mere entydigt udtryk, hvor ”fri fase” både kan være DNAPL og LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquid). Desuden er det fundet at der i litteraturen er forskellig brug af udtrykket ”fri fase” (på engelsk *free phase*). I mange amerikanske tekster (bl.a. US EPA (1992) og US EPA (2004)) bruges betegnelsen *free phase* om NAPL som er mobilt. Residual fase er altså ikke inkluderet. I mange danske tekster bruges betegnelsen ”fri fase” derimod som et samlet udtryk for både mobil og residual fase (i princippet svarende til udtrykket NAPL).

Dette projekt omhandler kun DNAPL, og fokus er på chlorerede opløsningsmidler.

Det har ikke været formålet med rapporten at lave en vejledning til udførsel af karakterisering med specifikke metoder, men derimod at give en kort beskrivelse og overblik over metoder til karakterisering af DNAPL-kildeområder, samt lave en overordnet sammenligning og vurdering. For vejledning til eksakt udførsel af test med de forskellige metoder skal ses på brugervejledninger eller lignende.

1.4 Læsevejledning

Rapporten er udover denne introduktion opdelt i følgende kapitler:

- 2. DNAPL-konceptuelle modeller – transport, fordeling og opløsning**
Opdatering af nyeste viden inden for konceptuel forståelse af DNAPL-opførsel i typiske danske sedimenter. Der er desuden fokus på tidlig udvikling i DNAPL-kildeområder.
- 3. Metoder til karakterisering af DNAPL-kildeområder**
Oversigt over metoder til karakterisering af DNAPL-kildeområder, herefter individuel beskrivelse af metoder, og sluttelig vurdering af metoderne i forhold til niveau af dokumentation, sedimenttyper og undersøgelsesfaser.
- 4. Massebestemmelse for DNAPL**
Beskrivelse af metode til estimering af DNAPL-masse, samt afprøvning på udvalgte velkarakteriserede danske sager, hvor der er en oprenset masse at sammenligne med. Til kapitlet hører opsatte grafer/tabeller og Excel-regneark til at hjælpe med vurdering af om der er DNAPL.
- 5. Konklusion og anbefalinger**
Opsummerer vigtige pointer fra ovenstående kapitler, inklusiv anbefalinger til karakterisering af DNAPL-kildeområder og massebestemmelse i disse.

1.5 Metode

1.5.1 Litteraturstudie

Der er foretaget en omfattende litteratursøgning på karakterisering og konceptuelle modeller / transport for DNAPL, herunder:

- Søgninger på internettet, bl.a. Videnscenter for Jordforurening, Miljøstyrelsen og CLU-IN fra US EPA, desuden er der gennemset proceedings fra Battelle konferencerne "Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds" fra 2006 og 2008.
- Søgninger i artikeldatabasen DADS (Digital Article Database Service) fra Danmarks Tekniske Informationscenter (DTIC) på DTU.
- Kontakt til internationale forskningsmiljøer. Bl.a. har Mette Broholm deltaget i konferencen University Consortium for Field-Focused Groundwater Contamination Research – 2009 Annual Meeting, 19-20 maj, på University of Guelph i Canada.
- Nyere danske projekter med kildekarakterisering af DNAPL. Materiale udleveret af danske regioner, koordineret af Region Hovedstaden v. Henriette Kern-Jespersen, marts-april 2009.
- Lærebøger mv.

I alt er ud fra litteratursøgningen fundet og gennemgået titler på over 400 artikler, rapporter og lignende med relation til karakterisering og transport af DNAPL. Efter sortering ud fra titel og årstal er de mest relevante udvalgt og abstrakter er gennemlæst. Herefter er de mest interessante udvalgt og gennemgået for relevante pointer til rapporten.

1.5.2 Beregning af forureningsmasse

En metode til beregning af forureningsmasse i DNAPL-områder er foreslået, som er baseret på tre trin: 1) først vurderes ud fra data om der er DNAPL, 2) dernæst opsættes forskellige realistiske konceptuelle modeller for forureningsfordelingen og 3) ud fra disse opdeles i volumener med forskellige DNAPL-mætninger/koncentrationer og der regnes et sandsynligt interval for massen. Metoden er afprøvet på et par danske sager der er meget velkarakteriserede, og hvor der desuden er foretaget oprensning, som har givet et godt estimat af den faktiske masse, som den estimerede mængde kan sammenlignes med.

Til vurdering af om der er DNAPL er opsat et regneark, der ud fra analyserede koncentrationer i jord og vand i mættet zone kan hjælpe med at afgøre, om det er sandsynligt der er DNAPL.

2 DNAPL-konceptuelle modeller – transport, fordeling og opløsning

Det er essentielt at have en god konceptuel forståelse af transport, fordeling og opløsning af DNAPL i jord og grundvand for at vurdere:

- Anvendeligheden af forskellige metoder til karakterisering af kildeområder med DNAPL, og
- Det diskretiseringsniveau (prøvetæthed eller opløsning), der er nødvendigt ved karakteriseringen af et kildeområde, for at opnå en tilstrækkelig viden om fordeling og mængde af DNAPL af hensyn til vurdering af DNAPL-masse og strategi for oprensning.

Den konceptuelle forståelse, som ligger til grund for de fleste danske undersøgelser i dag, bygger på Pankow og Cherry (1996), som bl.a. er gengivet i Kjeldsen og Christensen (1996). En opdateret konceptuel forståelse er i dette kapitel søgt tilvejebragt med udgangspunkt i feltforsøg, feltundersøgelser og konceptuelle modeller. Der er rettet specielt fokus på konceptuel forståelse af tidlig udvikling af fordelingen af DNAPL i jord- og grundvandssystemet under typisk danske geologiske forhold.

2.1 DNAPL-stofgrupper og deres egenskaber

Betegnelsen DNAPL dækker over en række stoffer og stofblandinger, som har det til fælles, at de ved almindelige jord- /grundvandstemperaturer optræder som væsker, der ikke er blandbare med vand, og som er tungere end vand. De kan efter spild/udslip transporteres som separate væskefaser i jord og grundvand, også under grundvandspejlet.

Disse stoffer/stofgrupper omfatter chlorerede alifatiske kulbrinter (også omtalt chlorerede opløsningsmidler), andre halogenerede alifatiske og aromatiske kulbrinter, nogle freon'er, tjære og creosot, samt PCB-holdige olier. I denne rapport er fokus holdt på chlorerede opløsningsmidler, men den præsenterede viden er formentlig også dækkende for andre DNAPL's med lav viskositet (andre halogenerede alifatiske og halogenerede monoaromatiske kulbrinter samt freon'er).

I Tabel 2.1 (sidst i kapitlet) er givet en række kemiske og fysiske parametre for DNAPL's bestående af rene stoffer, primært chlorerede opløsningsmidler. For DNAPL indeholdende urenheder og specielt DNAPL's bestående af stofblandinger må parametrene forventes at kunne afvige fra de angivne. Afvigelserne forventes dog ikke at være af en størrelse, som fører til markant ændring af DNAPL-egenskaberne for chlorerede opløsningsmidler. Det har således næppe betydning for den konceptuelle forståelse af transport, fordeling og opløsning af chlorerede opløsningsmidler.

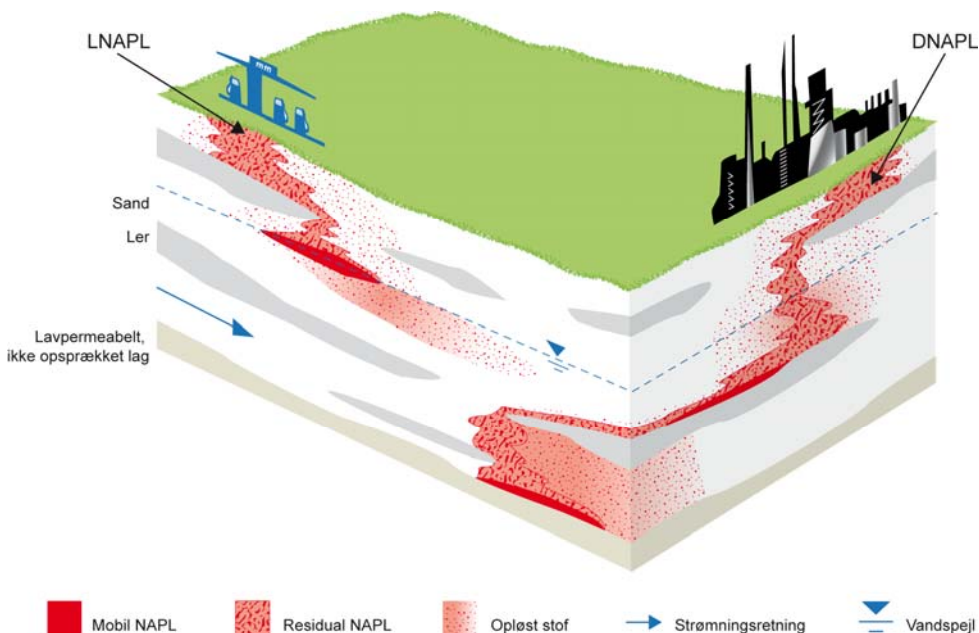
2.2 Konceptuelle modeller

Konceptuelle modeller er opstillet for sandformationer og opsprækkede leraflejringer (moræneler) samt kalk, som udgør de typiske aflejrings typer på DNAPL-forurenede grunde i Danmark.

2.2.1 Spredning og fordeling i sandformationer

Ved udslip af DNAPL på/under terræn transporteres denne som en separat væskefase ned i jorden. På grund af den høje densitet vil DNAPL kunne trænge ned gennem vandspejlet og spredes i den mættede zone. Under transport ned gennem et porøst medie som sand afsnøres dråber og "ganglia" (korte strenge i sammenhængende porer) af immobil DNAPL i porerne mellem sandkornene – også kaldet residual DNAPL. Dråber og ganglia af residual DNAPL i sand har typisk en størrelse af 1-10 korndiameter. Ved møde med mindre permeable lag spredes DNAPL langs overfladen af disse, og der kan ske en ophobning af mobil DNAPL (pool). Ved mobil DNAPL eller DNAPL-pools forstås længere sammenhængende strenge eller egentlige søer/ophobninger af DNAPL, som er mobile eller kan mobiliseres ved f.eks. gennemboring af underliggende lag eller pumpning. DNAPL-pool-højde er typisk fra mindre end en cm til omkring ½ m. Ved DNAPL-mætning forstås den andel af det totale porevolumen som indeholder DNAPL (Pankow og Cherry, 1996; Kueper og Davies, 2009; US EPA, 1992). Eksempler på målte DNAPL-mætninger fremgår af tabel 2.2.

Ovenstående er illustreret ved en general konceptuel model for fordelingen af DNAPL i en sandformation med indlejrede ler- eller siltlag og underlejret af et lavpermeabelt ikke opsprækket lag kort efter udslip til formationen i figur 2.1. For sammenligning er fordelingen af en LNAPL også illustreret i figuren. Fordelingen af DNAPL ved udslip til umættet og mættet zone af en sandformation er ekstremt kompleks (Poulsen og Kueper, 1992, Kueper et al., 1993, og Brewster et al., 1995). Selv små variationer i kornstørrelse og/eller poregeometri resulterer i fordeling af DNAPL i tynde, irregulære linser, se boks 2.1. Da DNAPL-fortrængning af luft i umættet zone sker lettere end fortrængning af vand i mættet zone er der mindre tendens til horisontal spredning og ophobning af mobil DNAPL i umættet zone.



Figur 2.1 Konceptuel model for fordelingen af DNAPL og LNAPL i en sandformation med indlejrede lerlag underlejret af et lavpermeabelt ikke opsprækket lag, kort efter udslip er sket (modificeret fra Mackay og Cherry, 1989).

Boks 2.1. Erfaringer fra feltforsøg med udslip af DNAPL og opstilling af konceptuelle typemodeller

Erfaringerne fra feltforsøg med udslip af PCE DNAPL til sandformationen på lokaliteten Borden i Canada (Kueper et al., 1993; Brewster et al., 1995), som danner en væsentlig del af vidensgrundlaget vedrørende transport og fordeling af DNAPL i sandmagasiner, er kort gengivet nedenfor. Parker et al., 2003, har opstillet 4 typemodeller for DNAPL-fordeling kort efter spild på basis af denne viden samt viden om geologi og spild på industrielle lokaliteter.

Kort efter at DNAPL-udslip var sket, havde DNAPL nået en stabil fordeling i to typer del-zoner:

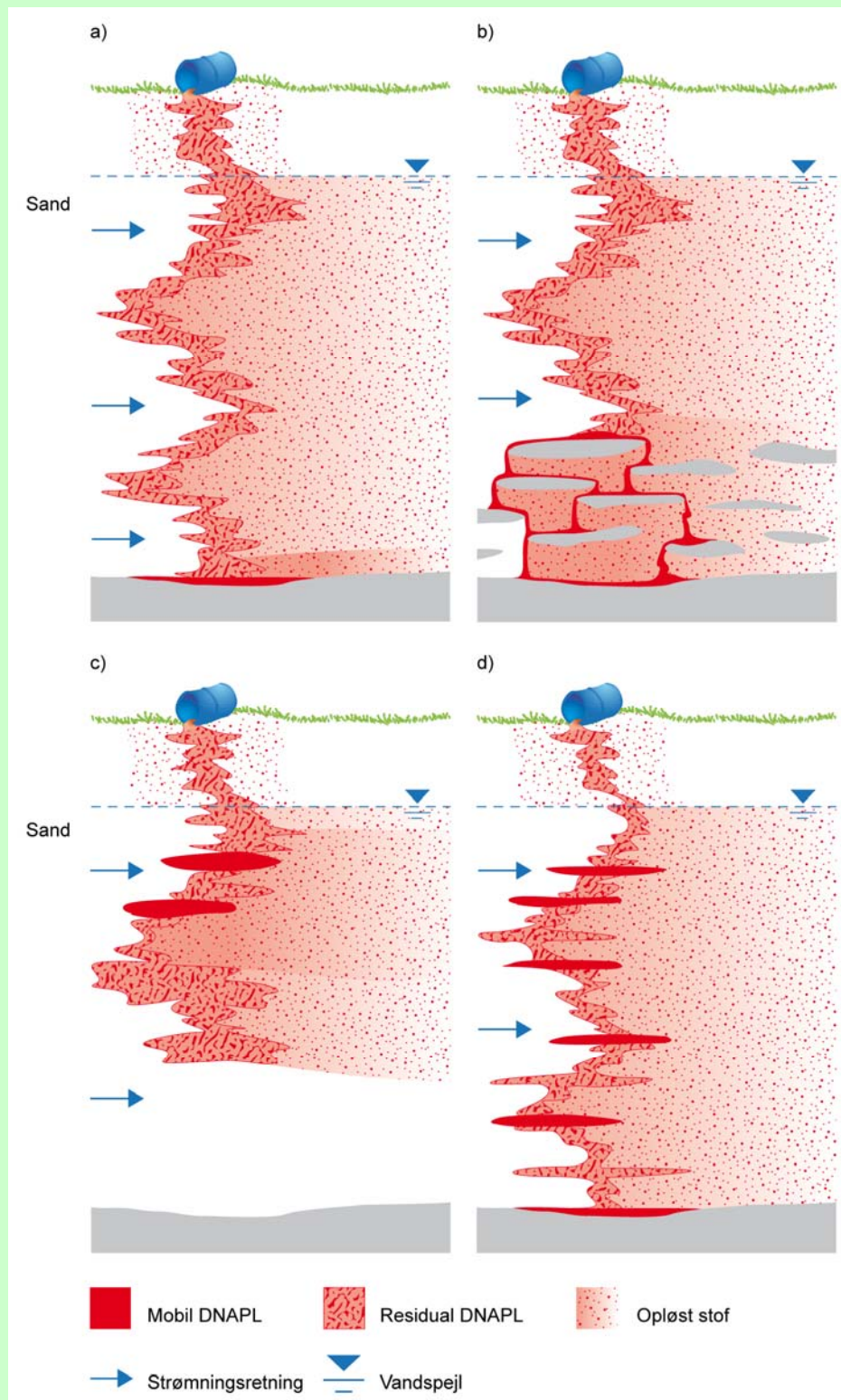
- 1) horisontale lag af residual og/eller tynde pools af mobil DNAPL indeholdende hovedparten af massen, og
- 2) vertikale residual DNAPL-transportveje mellem lagene.

Lagene dannedes typisk på laggrænser mellem mindre sedimentologiske enheder med forskellig tekstur. Den betydeligste del af de horisontale DNAPL-lag og de tynde pools optrådte i de groveste/højpermeable geologiske lag. Meget detaljeret prøvetagning og visuel inspektion for identifikation af små "features" af kerneprøver var nødvendigt for at lokalisere DNAPL-lagene i disse forsøg.

De fire konceptuelle typemodeller for DNAPL-fordeling kort efter spild er optegnet i figur 2.2. Typemodellerne illustrerer:

- a. Sporet af residual DNAPL ned gennem en homogen sandformation med ophobning af mobil DNAPL på den underliggende lavpermeable aflejring.
- b. Sporet af residual DNAPL ned gennem en homogen sandformation med ophobninger af mobil DNAPL på indlejrede lavpermeable linser i en overgangszone i bunden af sandformationen.
- c. Sporet af residual DNAPL i en lagdelt sandformation med ophobninger af mobil og residual DNAPL på laggrænser, resulterende i at DNAPL tilbageholdes og ikke når bunden af sandformationen.
- d. Sporet af residual DNAPL i en stærkt lagdelt sandformation med ophobninger af mobil og residual DNAPL på laggrænser samt ophobning af DNAPL på den underliggende aquitard.

Boks 2.1 fortsat



Figur 2.2 Fire konceptuelle typemodeller for DNAPL-fordeling i sandforekomster med homogen struktur eller forskellige typer lagdelte struktur kort efter udslip til disse, modificeret fra Parker et al. (2003).

Tabel 2.2: DNAPL-mætninger kort efter eksperimentelle udslip af DNAPL til sandformationer (fra Pankow og Cherry, 1996).

Medie	Type	Gennemsnitlig DNAPL-mætning (%)	Reference
Umættet sand, tørt	Residual	1-10	Schwille, 1988, Mercer og Cohen, 1990, Review
Umættet sand, fugtigt	Residual	2-18	Poulsen og Kueper, 1992
Mættet sand	Residual	2-15	Mercer og Cohen, 1990, Review
Mættet sand	Residual	~3	Kuper et al., 1993
Mættet sand	Residual	~1	Brewster, 1993
Mættet sand	Pool	Op til 40-70	

For DNAPL-mætninger målt længere tid efter spild se boks 2.3.

Tidlig udvikling i umættet zone og kapillære stighøjde

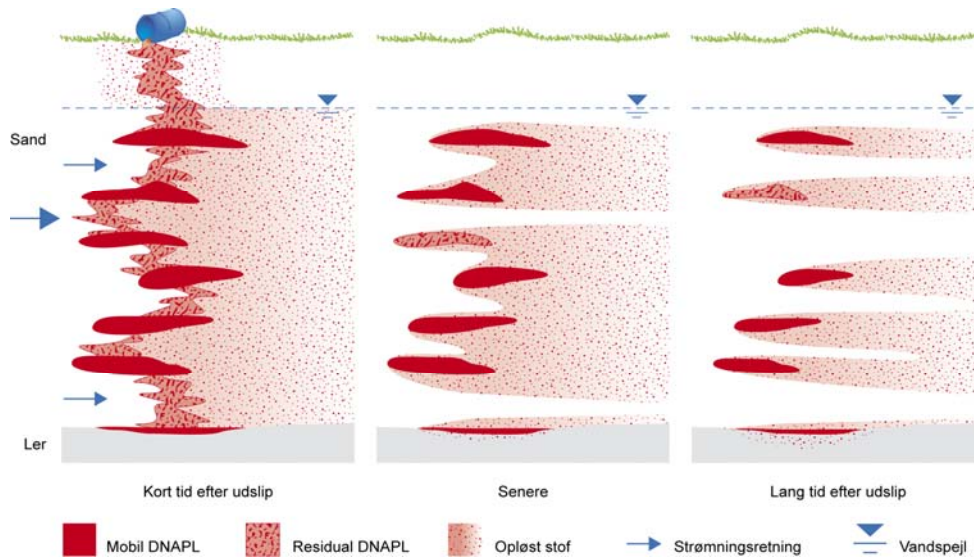
I den umættede zone vil ske fordampning af flygtige DNAPL's som chlorerede opløsningsmidler til poreluften og spredning i denne ved diffusion. Specielt ved ubefæstede forhold kan diffusion i poreluften til atmosfæren bevirke en hurtig reduktion i DNAPL-massen. Som følge af mindre tendens til ophobning af DNAPL i umættet zone og tab ved diffusion, vil den resterende forurening med DNAPL i umættet zone ofte være begrænset.

Luftbobler fanget i kildeområder med DNAPL vil potentielt være udsat for spontan vækst af gasfasen, når flygtige stoffer fra DNAPL'en fordamper (opløses og fasefordeler til luftboblen) (Roy og Smith, 2007). Luftbobler kan fanges i eller under den kapillære stighøjde under fluktuationer i grundvandsspejlet. Den spontane vækst af gasfasen resulterede i vertikal mobilisering af gasbobler og DNAPL-dråber og ganglia (residualer) i Roy og Smiths (2007) forsøg. Denne mobilisering kan have en betydelig effekt på massetransporten fra DNAPL-kildeområder. Det er sandsynligt, at denne proces for ældre DNAPL-kildeområder kan have ført til en væsentlig fjernelse af DNAPL fra den kapillære stighøjde og zonen mellem højeste og laveste vandstand.

Tidlig udvikling i mættet zone

I den mættede zone sker opløsning i grundvandet. Fjernelsen af DNAPL afhænger her af grundvandets strømningshastighed og kontakten mellem DNAPL og vandfase. DNAPL i den mættede zone kan udgøre en meget langvarig kilde til påvirkning af grundvandet.

Over tid kan opløsning og massetransport af chlorerede opløsningsmidler fra DNAPL-kildeområder lede til en betydelig ændring af nogle aspekter af fordelingen af DNAPL i disse. Den forventede udvikling i DNAPL-fordelingen i en sandakvifer er illustreret i Figur 2.3 på basis af feltforsøg og lokalitetsundersøgelser med fokus på ændringen af DNAPL-fordelingen over tid, som beskrevet i boks 2.2 og 2.3. Det kan med rimelighed forventes, at residual DNAPL i de vertikale spor mellem DNAPL-lag vil være opløst helt efter en tidsperiode på 20-50 år i sandakviferer med typiske grundvandsflow. Det er endvidere sandsynligt, at horisontale DNAPL-lag vil være reduceret i tykkelse og DNAPL-mætning, og at nogle DNAPL-lag ville være helt opløst (Parker et al., 2003).



Figur 2.3 Konceptuel model for udviklingen i fordelingen af DNAPL i en sandakvifer over tid, modificeret fra Parker et al. (2003).

Boks 2.2 Erfaring med tidlig udvikling i DNAPL-fordeling i sandforekomsten på Borden lokaliteten i Canada (Parker 2006 og 2009; Hwang et al., 2008).

Monitering med Georadar og vandprøvetagning i nedstrøms multilevel transekter gennem 7 år efter et udslip af PCE DNAPL til sandforekomsten på Borden lokaliteten viste, at naturlig grundvandsstrømning gennem kildeområdet resulterede i:

- En betydelig reduktion i areal med DNAPL (mobil og residual) over en periode på 29 måneder med en massereduktion til 34-36% af den oprindelige mængde DNAPL.
- Omtrent komplet opløsning af DNAPL over en periode på 66 måneder med en massereduktion til 4-9% af den oprindelige mængde DNAPL.

Boks 2.3 Erfaringer fra undersøgelse af 5 forurenede industrielle lokaliteter (Parker et al., 2003)

Undersøgelserne på 5 industrielle lokaliteter, hvor udslip af PCE eller TCE DNAPL var sket 20-50 år tidligere, understøttede den konceptuelle model i figur 2.3. Hovedkonklusioner fra undersøgelserne var:

- I kildeområderne optrådte DNAPL i tynde lag (1-30 cm) typisk i moderat permeable lag ofte klemt inde mellem mindre permeable lag i overgangszoner eller ved aquitard-overfladen.
- DNAPL-mætninger på <1% til godt 50% blev målt. Ved en kerne dræningsteknik blev det for en af lokaliteterne fundet at der ved DNAPL-mætninger på <10% var tale om residual DNAPL, mens der ved DNAPL-mætninger >10% (i groft sand) til godt 50% var tale om mobil DNAPL.
- Ved forsøgene på Borden (Boks 2.1) optrådte en stor del af de horizontale DNAPL-lag fortrinsvis i grovkornede zoner, hvilket også formodes oprindelig at have været tilfældet på de industrielle lokaliteter. Det relativt høje grundvandsflow i disse zoner formodes at have ført til komplet udvaskning af DNAPL.
- For en lokalitet med et oprindelig særlig tykt lag/pool af DNAPL i en lavning i den underliggende akvitard observeredes endvidere, at udvaskningen af opløst stof gennem tiden havde resulteret i suspenderede (hængende) lag af mobil DNAPL adskilt af zoner helt uden DNAPL på trods af beskeden kontrast i permeabiliteten af aflejringerne.
- På 3 af lokaliteterne indikerede DNAPL i boringsfiltre langt større tykkelse af lag med mobil DNAPL end observeret i kerneprøver, hvilket skyldes at observationerne fra boringsfiltrene ikke afslørede den lagdelte (vertikalt diskontinuerte) natur eller position af DNAPL-fordelingen.
- At basere masseestimerer på DNAPL pool tykkelse i filtersatte boringer kan således give anledning til grov overestimering.
- De udførte undersøgelser førte til nedjustering af DNAPL-masseestimererne med faktor 10-100 for de 5 lokaliteter.

På basis af ovennævnte undersøgelser anbefales af Parker et al. (2009) kerneprøvetagning med delprøvetagning på cm-skala i minimum 3-4 punkter i et kildeområde for opnåelse af god konceptuel model for DNAPL-fordelingen i bund af eller overgangszoner i sandmagasin.

DNAPL-kilder bestående af forskellige individuelle stoffer af forskellig opløselighed kan resultere i remobilisering af DNAPL (f.eks. PCE) i det nedstrøms kildeområde, såfremt dette består af et stof med lavere opløselighed, som følge af fasefordeling fra fanen fra den opstrøms kilde til DNAPL (f.eks. Chloroform) i nedstrøms kildeområde (Serralde et al., 2008), idet DNAPL-mætningen i nedstrøms kildeområde øges. Nedbrydning til mere opløselige produkter i en forureningsfane fra opstrøms kildeområde kan muligvis give samme effekt i nedstrøms kildeområde. Det betyder, at man ikke bør vurdere de enkelte kildeområder isoleret, men bør tage højde for andre kildeområder. Potentialet for mobilisering vil være størst ved høj DNAPL-mætning og altså størst kort tid efter udslip.

I modsætning til LNAPL, vil der for DNAPL ikke ligge en pool (mobil NAPL) på vandspejlet, som kan følge med et faldende vandspejl ned. Residualmætningen i mættet zone er typisk højere end i umættet zone, idet det er sværere at fortrænge vand end luft. Teoretisk kan man forestille sig at en ændring til umættede forhold ved

faldende vandspejl kort efter et udslip er sket kan føre til begrænset mobilisering af det der under mættede forhold var residual fase. Der er ikke truffet referencer vedrørende dette.

Forureningsfane

Der optræder kort tid efter et DNAPL-udslip to typer forureningsfaner fra DNAPL-spild.

Type 1, som stammer fra fordampning og spredning af dampe samt udvaskning fra DNAPL i den umættede zone, er horisontalt bred og vertikalt meget tynd med meget høje koncentrationer i toppen af den kapillare stighøjde og dramatisk aftagende over dybden (Conant et al., 1996; Pankow and Cherry, 1996). Hvis DNAPL i den umættede zone fordamper fuldstændigt over tid vil fanen på sigt også forsvinde ved fasefordeling til umættet zone og tab til atmosfæren. Kortlægning af koncentrationsprofiler kræver ekstremt fin vertikal diskretisering.

Type 2, som stammer fra DNAPL i den mættede zone, vil afspejle bredde og dybde af DNAPL-kilden i den mættede zone (Rivett et al., 2001; Pankow og Cherry, 1996). Den manglende spredning af fanen i forhold til kildebredden, skyldes formindsket spredning (invers dispersion) forårsaget af strømningen omkring et område med residual DNAPL. Det vil sige, at en del af vandet strømmer udenom zonen med DNAPL, idet permeabiliteten er nedsat i denne zone, da nogle porer er fyldt med DNAPL. Efter kilden trænger det rene vand ind foran denne og klemmer forureningsfanen. Hvor horisontal spredning i DNAPL-lag (residual eller mobil) i lagdelte sandformationer eller på underliggende aquitard er sket, kan der optræde vertikalt tynde faner (Pankow og Cherry, 1996). Over tid, når residual DNAPL er opløst og lag af residual eller mobil DNAPL er blevet mindre, vil fanen potentielt splittes op i mindre vertikalt og horisontalt adskilte smalle og tynde faner. Erfaringer fra feltforsøg og feltundersøgelser er sammenfattet i boks 2.4 hhv. 2.5. Kortlægning af disse faner kræver en høj grad af diskretisering både horisontalt og vertikalt. Variationer i flowretning kan føre til dramatisk variation i koncentrationerne i monitoringsboringer, hvorfor også monitorering kan kræve en meget fin diskretisering.

Boks 2.4 Erfaringer fra feltforsøg (Parker 2006 og 2009)

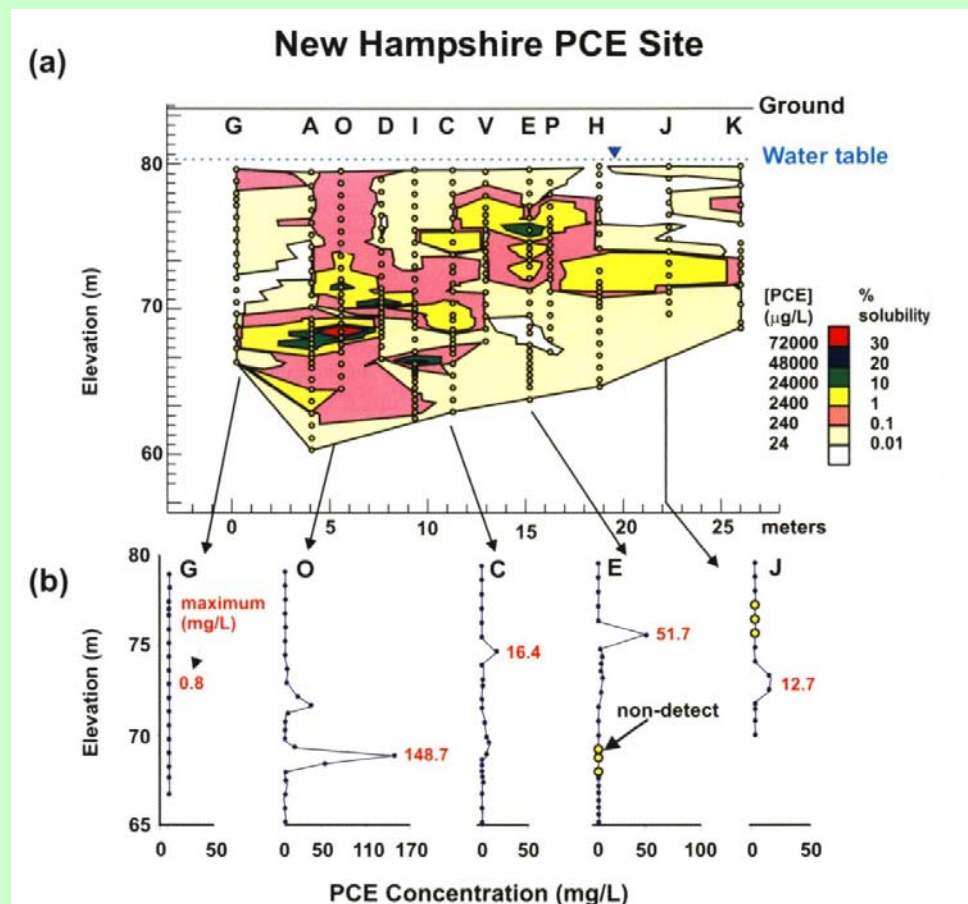
Monitorering i nedstrøms multilevel transekter gennem 7 år efter et udslip til sandforekomsten på Borden lokaliteten viste, at:

- En exceptionel fin diskretiseringsgrad for prøvetagningen af grundvand var nødvendig for at afsløre høj-koncentration "kerner" og intern variation i koncentrationerne i forureningsfanen, hvor koncentrationsforskelle på mere end en størrelsesorden blev observeret i vertikalt tilstødende monitoringspunkter (15 cm afstand).
- Varierende strømningensretning (60°) og -hastighed (faktor 2) kombineret med ringe spredning/fortynding resulterede i betydelige koncentrationsvariationer i tid og rum, som er svære at fange med et traditionelt monitoringsnetværk.

Boks 2.5: Erfaringer fra undersøgelser af faner fra 3 af de industrielle lokaliteter (Guilbeault et al., 2005), omtalt i boks 2.3.

I tværgående transekter i fanen nedstrøms 3 industrielle lokaliteter blev observeret:

- Ekstrem rumlig variation i koncentrationsfordelingen med flere distinkte lokale maksima, jf figur 2.4, på trods af omtrent homogene akviferer mht. hydraulisk ledningsevne.
- For hver lokalitet kom 60% af forureningsmassen fra mindre end 5% af det monitorerede tværnsnitsareal, og der blev observeret 2-4 størrelsesordener forskel i koncentrationer over vertikale afstande på 15-30 cm.
- En diskretisering på 15-30 cm vertikalt og få meter horisontalt var afgørende for at opnå konceptuel forståelse og rimelige estimater af forureningsflux.

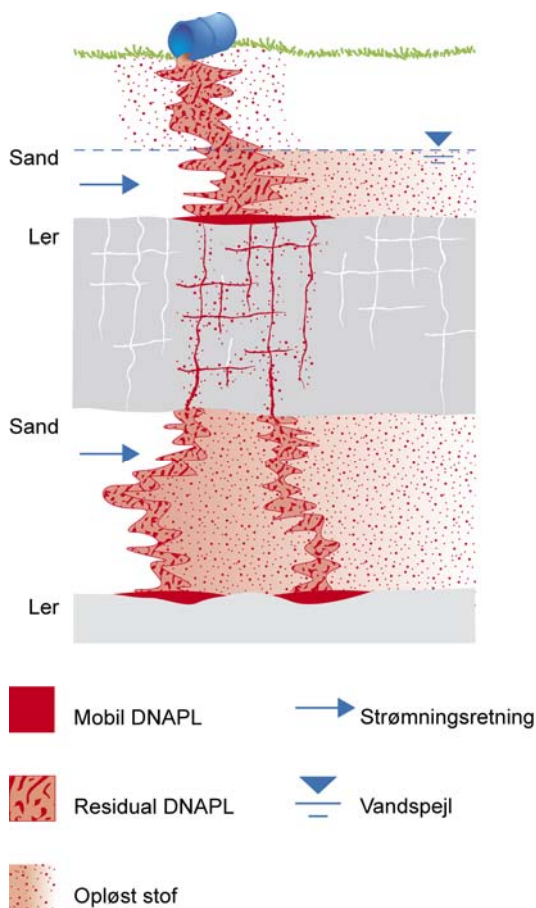


Figur 2.4 Eksempel på rumlig variation i PCE koncentrationer i transekt nedstrøms kildeområde med DNAPL i forholdsvis homogene sandakvifer mht. hydraulisk ledningsevne (Guilbeault et al., 2005).

2.2.2 Spredning og fordeling i sprækkede aflejringer

Lavpermeable aflejringer, moræneler

I opsprækkede lavpermeable aflejringer som moræneler, spredes DNAPL via makroporer og sprækker, i hvilke der også kan afsnøres residual DNAPL, mens der ikke sker indtrængen i den lavpermeable matrix (Pankow og Cherry, 1996; Kueper og McWhorter, 1992; Jørgensen et al., 1998). En konceptuel model for fordelingen af DNAPL i 2 sandakviferer adskilt af et opsprækket lerlag er vist i figur 2.5. Figuren viser hvorledes DNAPL fra en pool på leroverfladen trænger ned i og transporteres via sprækkerne i lerlaget til den underliggende aquifer, hvor DNAPL trænger ud i akviferen fra (de bredeste dele af) de gennemgående sprækker og transporteres ned gennem akviferen efterladende vertikale spor af residual DNAPL i den nedre akvifer.



Figur 2.5 Konceptuel model for fordelingen af DNAPL i 2 sandakviferer adskilt af et opsprækket lerlag, modificeret fra "Waterloo DNAPL Course" notes gengivet i Kjeldsen og Christensen (1996).

Aperturen (tykkelsen) af de største sprækker og højden af mobil DNAPL er afgørende for om DNAPL trænger ned i sprækkerne. Derefter følger DNAPL de bredeste dele af sprækkerne, men kan med dybden trænge ind i progressivt finere sprækker. Chlorerede opløsningsmidler kan som DNAPL trænge ind i meget fine sprækker (1-10 μm). På grund af sprækkernes meget lille volumen, kan selv små mængder spildt DNAPL transporteres til stor dybde via sprækker (Kueper og McWhorter, 1992; Pankow og Cherry, 1996; Parker, 2009). Manglende viden om forløbet af sprækker i

lerlag gør det praktisk umuligt at forudsige, hvor DNAPL vil trænge ned i den underliggende akvifer.

Danske observationer af transport og fordeling af DNAPL i moræneler er gengivet i boks 2.6.

Boks 2.6 Danske observationer af DNAPL-transport og -fordeling i moræneler (Jørgensen et al., 1998; Jakobsen og Klint, 1999)

Ved forsøg med stor intakt lerkerne blev observeret:

- Ved fuldt penetrerende sprækker i moræneler blev TCE DNAPL hurtigt transporteret (flow i størrelseorden m/dag) gennem sprækkerne i en intakt lerkerne, da først DNAPL var trængt ind i sprækken.
- Indtrængen af TCE DNAPL i en sprække i moræneler med en apertur på 14 μm blev observeret ved en poolhøjde på 86 cm.

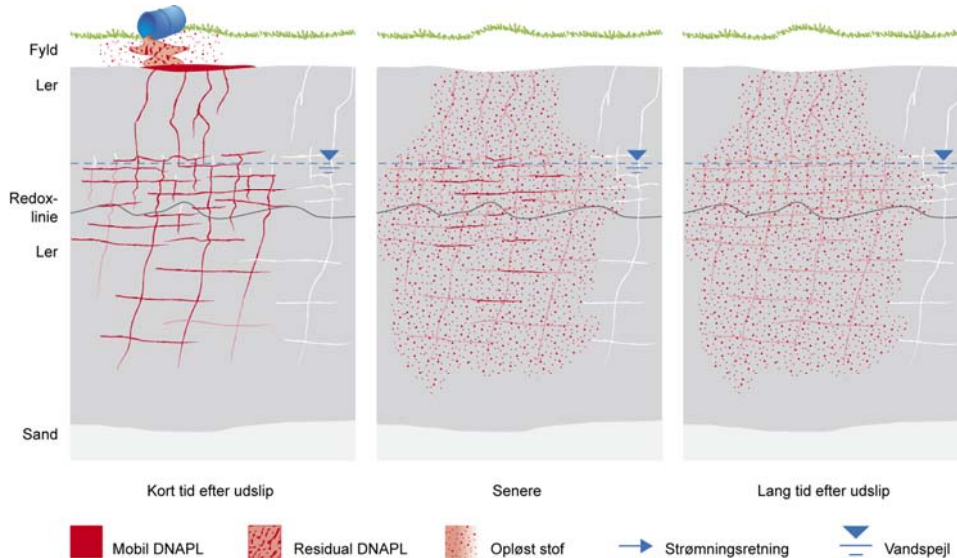
Ved udgravning i morænelersaflejringer på en tidligere gasværksgrund observeredes:

- DNAPL i form af tjære i sprækker i moræneleren var spredt vertikalt via frost-tø sprækker, rodhuller og andre makroporer til ca. 2 m u.t.
- En betydelig horizontal spredning (til ca. 20 m afstand fra kilden) af DNAPL i sprækkerne i zonen fra 2-3,5 m u.t., hvor der er en høj densitet af horisontale sprækker forbundet af vertikale sprækker.
- Spredningen derunder var atter vertikal følgende subvertikale glacialtektoniske sprækker i moræneleren til > 9 m u.t. (bund af udgravning).



Foto fra tidligere gasværksgrund, som viser tjære, der siver fra en sub-vertikal glacialtektonisk sprække i moræneler. Skala 1 cm, dvs. foto ca. 7 cm x 13 cm. Foto stillet til rådighed af K. E. Klint, GEUS.

En konceptuel model for fordeling af DNAPL i en morænelersaflejrung kort efter udslip er vist i figur 2.6. Figuren illustrerer nedtrængningen af DNAPL via makroporer til en zone med mange horisontale sprækker forbundet af vertikale sprækker, hvor der sker en betydelig horisontal spredning af DNAPL. Derunder ses atter overvejende vertikal transport i subvertikale sprækker.



Figur 2.6 Konceptuel model for fordeling af DNAPL i opsprækket morænelersaflejrung kort efter udslip samt den tidlige udvikling i fordelingen af DNAPL, modificeret figur fra Riis et al. (2006). Den konceptuelle model er baseret på viden om sprækkedistribution i typiske danske morænelersaflejringer samt på en gennemgang af forureningsudbredelsen i morænelersaflejringer på en række danske lokaliteter, hvor der er truffet forurening med chlorerede opløsningsmidler.

Selv tynde (mm-cm) horisontale sandslirer i opsprækkede leraflejringer vil være styrende for DNAPL-fordelingen og nedtrængningshastighed og -dybde (modellering Reynolds og Kueper, 2001; observationer Parker, 2009). Få cm tykke sandlinsler (specielt fint sand) i en tyk opsprækket leraflejrung kan resultere i forsinkelse af gennembrud til en underliggende akvifer fra dage til år. Frakturer kan udgøre bindeledet mellem ellers tilsyneladende isolerede sandlinsler i en leraflejrung. DNAPL er bl.a. observeret i tynde frakturer, som forbinder sandslirer, hvor der er sket en vertikal forskydning af disse. Ret tæt prøvetagning har vist sig nødvendig for at lokalisere forureningsmassen og identificere kontrollerende geologiske forhold.

Sprækker i indlejrede lerlinsler i sandformationer kan give anledning til større vertikal udbredelse af DNAPL i formationen sammenholdt med lerlinsler uden sprækker (Reynolds og Kueper, 2004).

Tidlig udvikling i sprækkede aflejringer

DNAPL i sprækker vil være udsat for opløsning i porevand og diffusion ind i matrix. Som følge af det yderst begrænsede volumen i sprækker sammenholdt med voluminet af vandfyldt porøsitet i matrix kan matrixdiffusion resultere i komplet opløsning af DNAPL bestående af chlorerede opløsningsmidler indenfor få år (Parker et al., 1994; Pankow and Cherry, 1996). Hvor sprækkerne er tilstrækkeligt store eller afstanden mellem DNAPL-invaderede sprækker er lille/begrænset, kan ske en mætning af matrix, som kan føre til at små "lommer" af DNAPL rester i sprækkerne gennem meget længere tid. Tilsvarende gælder for isolerede sandslirer i ler. Som følge af den betragteligt lavere opløselighed af en del af komponenterne i tjære, vil komplet opløsning af tjære-DNAPL være mindre sandsynlig.

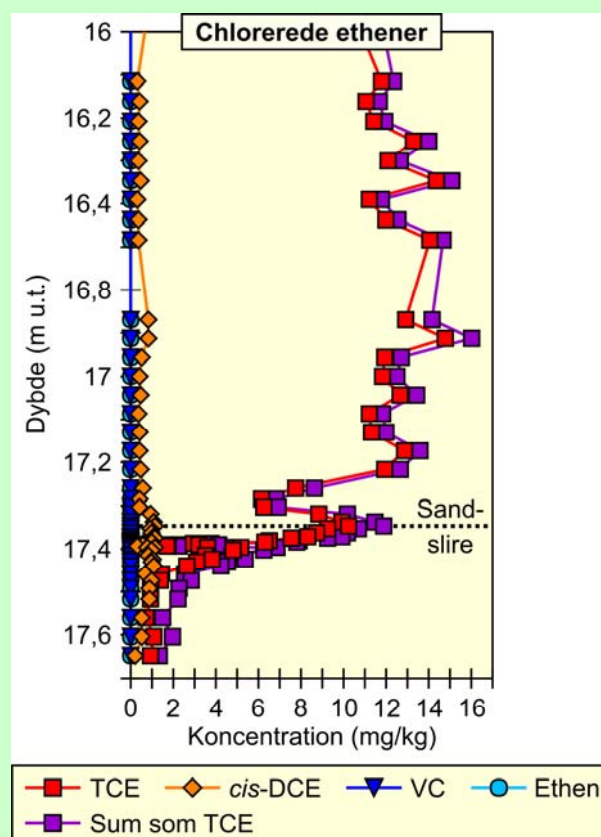
En konceptuel model for udbredelse af DNAPL (bestående af chlorerede opløsningsmidler) i en opsprækket morænelersaflejrning og den tidlige udvikling i fordelingen som følge af opløsning og matrixdiffusion er vist i figur 2.6. Den tidlige udvikling viser komplet fjernelse af DNAPL fra umættet zone ved fordampning og diffusion. Derefter fulgt af fjernelse fra først mindre og mere spredte sprækker ved opløsning og matrixdiffusion og siden fra større og tættere beliggende sprækker, hvor mætning af matrix sinker opløsningen af DNAPL.

Et eksempel på detaljeret prøvetagning på Sortebrovej, som indikerer komplet opløsning af TCE DNAPL fra sandslirer eller sprækker i moræneler, er vist i boks 2.7 – figur 2.7.

Boks 2.7: Komplet opløsning af TCE DNAPL fra sandslirer/sprækker i moræneler førende til høje ensartede koncentrationer af opløst og sorberet TCE i matrix.

Profilet i figur 2.7 illustrerer:

- En godt 1 m tyk sekvens med ensartet høje koncentrationer af TCE i lermatrix.
- I 17,3 m optræder en sandslire, profilet omkring denne er tilsyneladende påvirket af varierende koncentrationsniveau i vand, der strømmer i sandsliren.
- Koncentrationsniveauet under sandsliren ses overordnet at aftage, hvorfor det ikke er sandsynligt, at der oprindeligt var DNAPL i denne (del af) sandslire(n).
- De høje koncentrationer i matrix stammer således sandsynligvis fra oprindeligt DNAPL i en sandslire beliggende over kerneintervallet eller fra sub-vertikale frakturer.



Figur 2.7 Koncentrationsprofil fra morænelerskerner (3 stk af 1/2 m) fra Sortebrovej (se Christiansen et al., 2008).

Boks 2.7 fortsat

Fasefordelings- og masse-/volumenberegning viser:

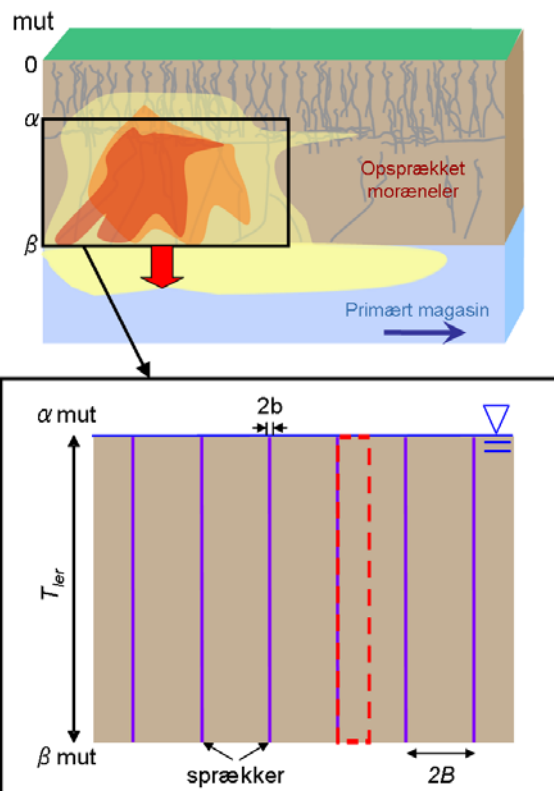
- Koncentrationsniveauet i porevand i matrix svarer til 3% - 10% af vandopløseligheden af TCE afhængig af anvendt sorptionskoefficient.
- Den samlede mængde TCE i en meter matrix på hver side af en sandslire svarer til ca. 1/3 af porevoluminet i en 2 mm tyk sandslire eller til hele voluminet i vertikale sprækker med en apertur på 100-200 μm og en indbyrdes afstand på 1 m. Det er realistiske størrelser/afstande for naturlige sandslirer hhv. sprækker i moræneler.
- Ved en spredning på vandopløst form i sprækker og inddiffusion fra disse sprækker i matrix ville det tage væsentligt længere tid at opnå ensartet koncentration over hele dybden som følge af tilbageholdelsen i den øvre ende af sprækken ved tab til matrix ved diffusion.
- TCE forureningen i matrix hidrører således sandsynligt fra tidligere TCE DNAPL i sandslirer og/eller sprækker i moræneleren.

Den diskrete prøvetagning viser, at der i den viste sektion af moræneleren ikke længere optræder DNAPL.

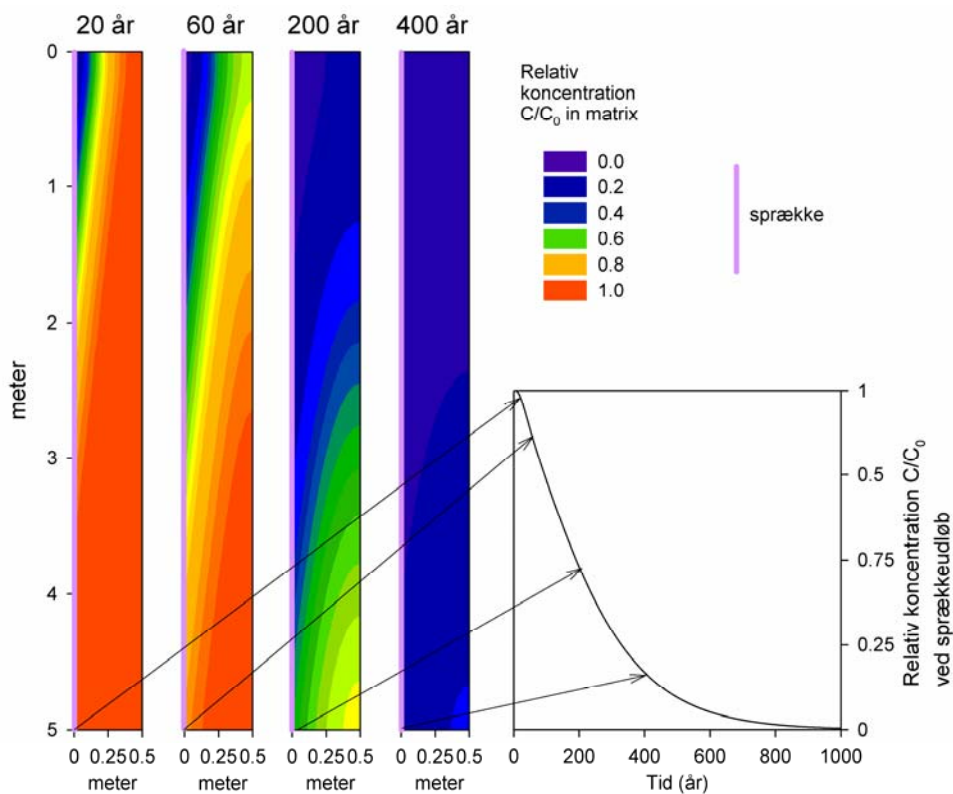
Påvirkning fra tilbagediffusion fra matrix i sprækkede aflejringer

For DNAPL-forurenede lokaliteter betragtes residual og mobil DNAPL ofte som den primære kilde, mens lerlag mv. med sorberet og opløst stof, som giver anledning til påvirkning af grundvandet ved tilbagediffusion, ofte omtales som sekundære kilder. Men det står mere og mere klart, at de sekundære kilder kan være af lige så stor eller større betydning for varighed og oprensning af DNAPL-kildeområder.

Erfaringer fra undersøgelser på danske morænelerslokaliteter (Sortebrovej, Dalumvej, m.fl.) har vist udbredt påvirkning af matrix med høje koncentrationer af chlorerede opløsningsmidler, bl.a. Christiansen et al., 2008, se figur 2.7 i boks 2.7. Modellering har indikeret tidshorisonter på flere hundrede år for påvirkning fra tilbagediffusion fra matrix (Chambon et al., 2009), illustreret i Figur 2.9 (skitse af modellering Figur 2.8).



Figur 2.8: Skitse af modelleringsscenario fra Chambon et al. (2009). $2B$ er 1 m. I model regnes på fra sprække til midte af matrix (rødt stiplede område), dvs. $\frac{1}{2}$ m. Se resultat i figuren nedenfor.



Figur 2.9 Modellering af diffusionsbegrænset fjernelse af TCE fra lermatrix ved normal infiltration af vand (regn) gennem sprække (placeret langs venstre side, $X=0$), fra Chambon et al. (2009).

På basis af erfaringer fra danske og udenlandske undersøgelser og modellering kan følgende konkluderes:

- Der kan være en betydelig forureningsmasse i akvitarden under DNAPL-kildeområder forårsaget af diffusion (Christiansen et al., 2008; Parker et al., 2004 og 2008; Chapman og Parker, 2005).
- Lerlag i kildeområder må forventes at kunne give anledning til fortsat forurening af grundvand længe efter residual og mobil DNAPL er fjernet (Chapman og Parker, 2005; Chambon et al., 2009; Newell et al., 2009).

DNAPL, som refterer i isolerede områder (fx sprækker), når lermatrix er mættet, opløses ekstremt langsomt og kan udgøre en endnu mere langvarig kilde.

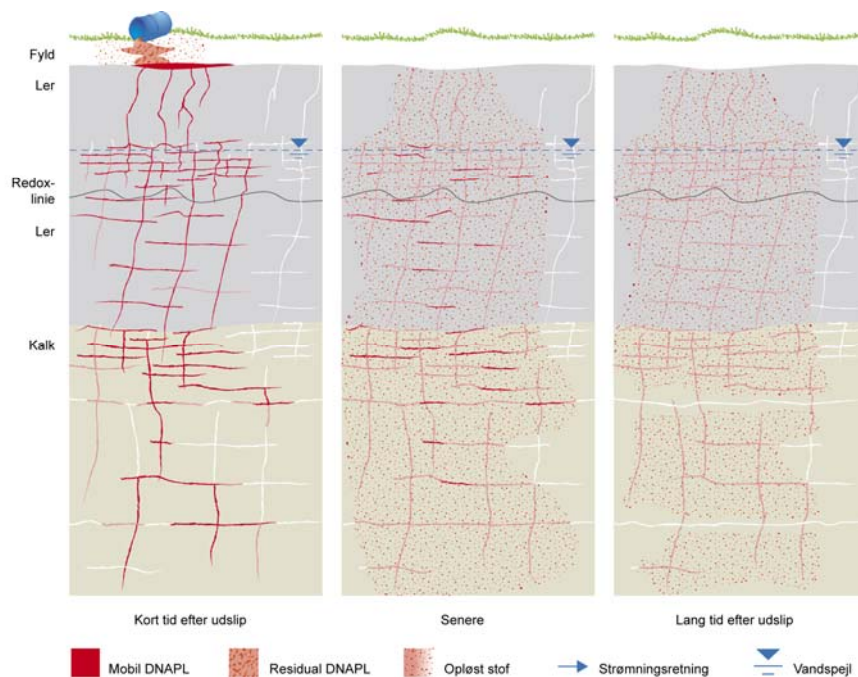
Det vil selv ved meget detaljerede (højt diskretiserede) undersøgelser være meget vanskeligt at lokalisere resterende DNAPL og næppe muligt på basis af koncentrationer målt i grundvand at vurdere, om der optræder isolerede blobs/ganglia af DNAPL i sprækker eller alene optræder sorberede og opløste stoffer i sprække og matrix, i områder hvor der initielt var DNAPL i sprækkerne. Detaljeret beskrivelse og prøvetagning af matrix kan give indikationer på, om der er DNAPL tilstede eller ej, jf. Boks 2.7.

Kalkaflejringer

Kalk er at betragte som en opsprækket bjergart, og flere betragtninger vedrørende DNAPL i opsprækket ler, er også relevante for en opsprækket bjergart. Sprækkerne i kalk kan have en væsentligt større apertur end sprækker i ler, og der vil typisk være væsentligt større strømning (oftest især horisontal) i sprækker i kalk. Hvilket kan resultere i større afdræning af DNAPL hhv. større opløsning af DNAPL fra især større sprækker. Endvidere kan der være en vis grundvandsstrømning i den porøse kalkmatrix. Dette kan resultere i at høje diffusionsgradienter for diffusion ind i matrix opretholdes i dele af et kildeområde resulterende i hurtigere opløsning af DNAPL i sprækker.

En konceptuel model for den forventede fordeling af DNAPL i en kalkaflejrings kort efter udslip af DNAPL og for den tidlige udvikling i fordelingen af DNAPL er illustreret i figur 2.10. Figuren viser, hvordan DNAPL som trænger ned i kalken fra en sprækket morænelersaflejrings, udbredes horisontalt i en øvre stærkt opsprækket zone i kalken, hvorefter DNAPL udbredes videre i vertikale og horisontale sprækker i større dybde i kalken. Udvasning som følge af strømning resulterer i fjernelse af DNAPL fra de største sprækker, mens opløsning og matrixdiffusion først resulterer i komplet opløsning af DNAPL i de mindste sprækker.

Udenlandske erfaringer fra feltundersøgelser og modellering af DNAPL i sprækkede bjergarter, herunder kalkbjergarter, som danner en del af grundlaget for opstillingen af den konceptuelle model i figur 2.10 er opsummeret i boks 2.8. Andre eksempler på konceptuelle modeller for fordeling af DNAPL i kalkbjergarter kan ses i Kueper et al. (2003).



Figur 2.10 Konceptuel model for initial fordeling af DNAPL og tidlig udvikling i fordelingen i en kalkbjergart.

Boks 2.8 Udenlandske erfaringer vedr. initial fordeling af DNAPL og efterfølgende tidlig udvikling

Kombinerede undersøgelser af en sandstensakvifers opsprækkethed, statistik og modellering (Wealthall og Kueper, 2002; Longino og Kueper, 1999) har vist:

- Usikkerheder relateret til repræsentationen af frakturnetværket (mange mulige scenarier) førte til et meget bredt spænd i retentionskapaciteten for DNAPL og dermed for nedtrængningsdybden i akviferen.
- Bulk retentionskapaciteten er positivt korreleret med kapillartrykket, idet flere sprækker invaderes ved højt kapillartryk (høj poolhøjde).
- Nedtrængningsdybden er omvendt korreleret med kapillartrykket (DNAPL trænger ned i færre sprækker ved mindre poolhøjde, men til gengæld trænger det dybere ned i disse).
- Det ikke er sandsynligt, at matrix vil blive invaderet i den opsprækkede sandsten, da det kræver 10-100 m poolhøjde.
- Studiet indikerer god sammenhæng i sprækkenetværket i sandsten.

Retentionskapaciteten for en sprække i kalk var på 11-26% af sprækkevoluminet.

Detaljeret prøvetagning og analyse i kerner fra en sprækket kalkbjergart (Parker et al., 2009) har vist:

- Hovedparten af forureningsmassen træffes i matrix omkring mellem til små hydraulisk aktive sprækker og ikke i de større mere sammenhængende sprækker, som typisk kan identificeres ved pumpetest, televisering, etc.
- Filtersatte monitoringsboringer med filtre i intervaller, hvor der er truffet større frakturer kan resultere i underestimering af forureningsudbredelse og flux, idet de mellem-mindre sprækker med de højeste koncentrationer ikke erkendes og derved ikke medtages.
- Det formodes, at de største sprækker også blev invaderet af DNAPL, men at der dels er sket større afdræning af DNAPL fra disse, dels er sket betydelig udvaskning ved grundvandsgennemstrømning.

Der er meget ringe viden om fordeling af DNAPL i kalkbjærter, ikke mindst for danske kalkkviferer.

2.3 Opsamling

En opdateret konceptuel forståelse er i dette kapitel tilvejebragt med udgangspunkt i feltforsøg, feltundersøgelser og konceptuelle modeller. Fokus er specielt rettet mod konceptuel forståelse af tidlig udvikling af fordelingen af DNAPL i jord- og grundvandssystemet under typisk danske geologiske forhold. I dette afsnit gives en opsamling med hensyn til betydningen af den opdaterede konceptuelle forståelse for udførelse af undersøgelser i DNAPL-kildeområder.

Længere tid efter udslip af DNAPL til sandmagasiner træffes DNAPL overvejende i tynde lag af residual eller mobil DNAPL typisk i moderat permeable lag og ofte klemt inde mellem mindre permeable lag i overgangszoner eller ved overfladen af underliggende lavpermeabelt lag. Diskretisering på cm-skala i minimum 3-4 punkter i et kildeområde (f.eks. ved kerneprøvetagning eller kombinerede kontinuerte målinger over dybden og prøvetagning) er nødvendigt for opnåelse af god konceptuel model for DNAPL-fordelingen i disse zoner.

Hvad der i filtersatte boringer giver indtryk af en sammenhængende pool af DNAPL er ved diskretiserede undersøgelser observeret reelt at bestå af tynde suspenderende lag af residual og mobil DNAPL. At basere masseestimerer på NAPL pool tykkelse i filtersatte boringer kan således give anledning til grov overestimering.

Ved undersøgelser på grundvand fra transekter placeret umiddelbart nedstrøms DNAPL-kildeområder i sandmagasiner kom 60% af forureningsmassen fra mindre end 5% af det monitorerede tværsnitsareal, og der blev observeret 2-4 størrelsesordener forskel i koncentrationer over vertikale afstande på 15-30 cm. En diskretisering på 15-30 cm vertikalt og få meter horisontalt var afgørende for at opnå konceptuel forståelse og rimelige estimerer af forureningsflux.

I moræneler kan matrixdiffusion resultere i komplet opløsning af DNAPL bestående af chlorerede opløsningsmidler indenfor få år. Hvor sprækkerne er tilstrækkeligt store eller afstanden mellem DNAPL-invaderede sprækker er begrænset, kan ske en mætning af matrix, som kan føre til at små "lommer" af DNAPL rester i sprækkerne gennem meget længere tid. Tilsvarende gælder for isolerede sandslirer i ler. Ved kortlægning af DNAPL-kildeområder i moræneler er detaljeret kortlægning af sandslirer og sprækker essentielt. Som følge af tilbagediffusion fra kraftigt påvirket lermatrix til grundvandsprøver er det særdeles vanskeligt på basis af vandprøver at skelne, om der er resterende residual eller mobil DNAPL, eller det blot tidligere har været tilstede.

I sprækkede kalkbjergarter træffes hovedparten af forureningsmassen i matrix omkring mellem til små hydraulisk aktive sprækker og ikke i de større mere sammenhængende sprækker (som typisk kan identificeres ved pumpetest, televewing, etc.), pga. større vandgennemstrømning/fortynding. Filtersatte monitoringsboringer med filtre i intervaller, hvor der er truffet større frakturer kan resultere i underestimering af forureningsudbredelse og flux, idet de mellem-mindre sprækker med de højeste koncentrationer ikke erkendes og derved ikke medtages.

Tabel 2.1: Kemiske og fysiske parametre for udvalgte DNAPLs (bestående af rene stoffer)

		Densitet	Viskositet, absolut (dynamisk)	Viskositet, kinematisk	Fladespænding m. vand (typisk anvendt)	Fladespænding m. vand	Molvægt	Kogepunkt	Vandopløselighed ^d	Damptryk	Henrys konstant	logK _{ow} ^d	K _{oc}	Diffusionskoefficient i vand ^e
		g/cm ³	cP (mPa·s eller g/(m·s))	cS (10 ⁶ m ² /s)	N/m	N/m	g/mol	°C	mg/L	atm	atm·m ³ /mol		L/kg	cm ² /s
Chlorede alifater														
Tetrachlorethylen (Perchlorethylen)	PCE	1.63	0.9	0.55	0.045	0.02-0.05	165.8	121.4	240	0.025	0.0174	2.88	364	2.6·10 ⁻⁶
Trichlorethylen	TCE	1.46	0.57	0.39	0.034		131.5	86.7	1400	0.099	0.00937	2.53	126	6.2·10 ⁻⁶
1,1,1-Trichlorethan	1,1,1-TCA	1.35	0.84	0.62			133.4		1300	0.164	0.0167	2.49	152	
Dichlormethan (Methylenchlorid)	DCM	1.33	0.44	0.33			84.9	41	20000	0.546	0.00212	1.25	8.8	
Chloroform	TCM	1.49	0.56	0.38			119.4	62	8000	0.255	0.00358	1.97	44	
Carbontetrachlorid	CTET	1.59	0.97	0.61			153.8	76.7	825	0.143	0.0298	2.64	439	
1,1,2-Trichlorethan	1,1,2-TCA	1.44	1.19	0.83			133.4	113.7	4400	0.032	0.00108	2.38	56	
1,2-Dichlorethan	1,2-DCA	1.25	0.84	0.67			99	83.5	8500	0.108	0.0015	1.48	14	
Chlorede aromater														
1,2-Dichlorbenzen	1,2-DCB	1.31	1.41	1.08			147	179	140	0.002	0.00198		1700	
1,3-Dichlorbenzen	1,3-DCB	1.29	1.08	0.84			147	172	119	0.003	0.00325		1700	
Freon														
1,1,2-Trichlor-1,2,2-	Freon	1.564					187.38	47.7	170	0.500	0.526	3.16		

trifluoethan ^a	113													
Nedbrydningsprodukter														
cis-1,2-Dichlorethylen	1,2-cis-DCE	1.28	0.48	0.38			97	60	3500	0.270	0.00374	1.86	86	7.1·10 ⁻⁶
trans-1,2-Dichlorethylen	1,2-trans-DCE	1.26	0.4	0.32			97	48	6300	0.414	0.00916	1.93	59	
1,1-Dichlorethylen	1,1-DCE	1.22	0.36	0.30			97	31.9	3350	0.793	0.0255	2.13	65	
1,1-Dichlorethan	1,1-DCA	1.17	0.5	0.43			99	57.3	5100	0.291	0.00543	1.79	30	
Flerkomponent blanding														
Tjære og creosot ^c		1.04-1.16	1100-4700	b			0.018-0.045							

Data overvejende fra Pankow og Cherry 1996. a: Overvejende fra Höhener et al. 2003, b: Kinematisk viskositet findes ved at dividere absolut viskositet med densitet, c: Præsentation udarbejdet af M.M. Broholm på EU-projekt/PhD projekt, d: Suppleret med data fra Kjeldsen og Christensen, 1996, e: Beregnet som i Broholm et al. 2005.

3 Metoder til karakterisering af DNAPL-kildeområder

Dette kapitel giver en oversigt over en række karakteriseringsmetoder som på systematisk vis er beskrevet og vurderet. I beskrivelserne er der lagt vægt på, at metoderne er ensartet beskrevet, så en sammenligning er mulig. For visse af metoderne betyder det, at der er sket en komprimering af mange informationer, og dermed også en høj grad af fravalg. Det har været vores mål, at hver beskrivelse skulle indeholde en vurdering. Vi anbefaler derfor, at brugere, som ønsker at anvende en ny metode, også konsulterer den omfattende referenceliste. F.eks. er US EPA (2004) en omfattende rapport der bl.a. indeholder metodebeskrivelser og beskrivelser af et stort antal "case studies" hvor forskellige metoder har været brugt i forbindelse med DNAPL-undersøgelser.

I kapitlet har vi ikke medtaget skrivebordsundersøgelser eller historiske redegørelser. Her kan data fra den forurenede lokalitet selvfølgelig give mistanke om DNAPL (type af virksomhed på grunden, viden om brug/opbevaring af kemikalier, luftfotos, interviews med medarbejdere og lignende). Fokus er på feltundersøgelse for DNAPL på forurenede lokaliteter, hvor der allerede er mistanke om DNAPL-tilstedeværelse.

Generelt er det sværere at karakterisere områder med DNAPL, som er i opsprækket medie end i f.eks. sandmagasiner. Dette skyldes den heterogene natur af opsprækket medium, men også en større risiko for at skabe nye transportveje ved brug af karakteriseringsmetoden (fx boreriger gennem kildeområdet).

For de fleste metoder gælder, at potentialet for at påvise DNAPL er meget afhængigt af såvel horisontal som vertikal diskretisering. Meget fin diskretisering kan være nødvendig for at finde DNAPL, da DNAPL-fordelingen kan være meget heterogen og ofte forekommer i tynde linser, hvilket fremgår af Kapitel 2. Nogle karakteriseringsmetoder kan give en kontinuerlig måling over dybden af parametre eller forhold, som kan indikere tilstedeværelse af DNAPL. Andre metoder baserer sig på punktvis prøvetagning/karakterisering, hvor der selvfølgelig er en usikkerhed knyttet til valg af prøvetagningspunkt. Det samme gør sig gældende i det horisontale plan for både punkt og kontinuerte metoder.

En anden vigtig pointe er, at metoder, der umiddelbart giver resultater i felten, generelt sparer tid og omkostninger, idet der kan planlægges og tages beslutninger under feltarbejdet.

Flere af de beskrevne metoder kan desuden benyttes efter oprensning for at undersøge om DNAPL er væk (f.eks. sammenligne med tilsvarende måling fra før oprensning).

Ovenstående forhold vil ikke blive gentaget ved hver metode, men er værd at have for øje ved den praktiske anvendelse af metoderne.

3.1 Oversigt over metoder

Der er ingen praktisk opskrift på fremgangsmåde til undersøgelse af en grund der er forurenet med DNAPL, da f.eks. forureningstransport og problemstillinger varierer fra område til område (Cohen og Mercer, 1993). Der er dog en række forskellige metoder der kan benyttes, og evt. kombineres på forskellige måder.

En generel oversigt over de fundne metoder til påvisning /indikation / karakterisering af DNAPL i kildeområder er præsenteret i Tabel 3.1.

Metoderne er opdelt i direkte og indirekte metoder. Vores definition af direkte metoder er i denne sammenhæng, at det er metoder, som kan måle på selve NAPL-fasen. Det er ved nogle af de direkte metoder nødvendigt med supplerende undersøgelse for at bekræfte, at der er DNAPL. For de indirekte metoder kræves også generelt sammenligning / bekræftelse på DNAPL ved brug af andre metoder.

Mange af metoderne gør brug af såkaldte "direct push" (DP) systemer, som f.eks. kan være CPT (Cone Penetrometer Testing) eller Geoprobe® (nævnes for hver metode om det er tilfældet). DP gør brug af en sonde med lille diameter af rustfrit stål, som kan suppleres med ekstra udstyr. Sonderne trykkes ned i jorden, og der foretages diskret prøvetagning og måling over dybden. Det er muligt at tage mange prøver eller målinger i et enkelt "push", og herved få et vertikalt profil af forureningen. Ved at benytte flere sensorer på en enkelt sonde kan opnås en kobling af f.eks. data for litologi og forurening. DP-metoder kan dog ikke benyttes i konsoliderede jorde (US EPA, 2004; Kram et al, 2001).

Tabel 3.1: Oversigt over metoder til påvisning/indikation/karakterisering af DNAPL i kildeområder.

Direkte metoder	Indirekte metoder
Observation af DNAPL <ul style="list-style-type: none"> ➤ i vand/vandprøver fra filtersatte boringer og lignende ➤ i jordprøver/kerneprøver 	Beregning /sammenligning ud fra analysekoncentrationer <ul style="list-style-type: none"> ➤ Jord ➤ Vand ➤ Poreluft
Hydrofob farvetest (primært Sudan IV)	Membrane Interface Probe (MIP)
Hydrofobe fleksible membraner	Geofysiske metoder
Videokamerametoder <ul style="list-style-type: none"> ➤ Optisk televiewer ➤ In situ kamera 	
Laser Induced Fluorescence (LIF)	
Raman spectroscopy	
Partitioning tracers test <ul style="list-style-type: none"> ➤ PITT (Partitioning Interwell Tracer Test) ➤ Naturligt forekommende radon 	

3.2 Observation af DNAPL i vand eller jord

3.2.1 Beskrivelse af metoden

Observation af DNAPL i filtersatte boringer eller i vand- eller jordprøver er naturligvis direkte bevis på tilstedeværelsen af DNAPL. Selv om DNAPL er til stede i jord- eller grundvandsprøver kan det dog være svært at se, hvis DNAPL'en er "jordfarvet" eller klar. Det er som udgangspunkt tilfældet for chlorerede opløsningsmidler, som er til stede i lav mætning og/eller heterogent fordelt. For filtersatte boringer gælder, at mobil DNAPL kan strømme ind i boringerne, hvorimod residual fase ikke kan, og derfor ikke vil påvises i filtrene. Et eksempel på oppumpet DNAPL ses i Figur 3.1.



Figur 3.1: Eksempel på oppumpet DNAPL (Frederiksborg Amt, 2005c).

Ved etablering af boringer i DNAPL-kildeområder skal udvises stor omhyggelighed for at minimere risikoen for vertikal mobilisering af DNAPL. Design af boringer bør planlægges ud fra karakterisering af forholdene (geologi) uden for DNAPL-kildeområdet (dvs. karakterisere "udefra og ind"), og/eller ved ikke-invasive metoder. Ved karakterisering af DNAPL-kilden vælges metoder, der giver tilstrækkelig information, og samtidig giver mindst mulig risiko for at mobilisere DNAPL.

Generelt bør ikke-invasive og mindre-invasive karakteriseringsmetoder bruges først. Forbedringer til konceptuelle modeller, der opnås ved disse metoder, reducerer risikoen for at sprede forureningen yderligere ved senere invasive undersøgelser. Invasive feltmetoder bør bruges etapevis for at forbedre den konceptuelle model, samtidig med at der tages hensyn til områdespecifikke forhold og DNAPL-transportprocesser. Direct push metoder kan være mindre invasive, men man skal være opmærksom på, at sonde/borehullet ved tilbagetrækning af sonde /probe ofte vil være åbent. Ved direct push kerneprøvetagning kan anbefales brug af dual tube (dobbelt rør).

Boringer bør stoppes ved tegn på mobil DNAPL, og ved overfladen af lavpermeable lag. Der bør desuden være fokus på at minimere længden af boringsintervallet, der er åbent, og tiden hvor boringen er åben. Der bør vælges optimale filtermaterialer og afprovningsmetoder. Teleskopboring, hvor specifikke dybdeintervaller kan isoleres fra områder oven for, kan i nogle tilfælde være en løsning.

Ovenstående anbefalinger er bl.a. baseret på (US EPA, 1994; US EPA, 2003; Pankow og Cherry, 1996; TOOL, 2006).

Observation af DNAPL i boringer / vandprøver

Der er en række forskellige metoder til at finde DNAPL i filtersatte boringer. Disse kan opdeles i to typer: 1. Metoder, hvor væskeprøver udtages og undersøges fra boringer eller lignende hvor der kan være DNAPL; 2. Metoder hvor højde/tykkelse og overflade (dvs. i hvilken højde DNAPL-overfladen står) af DNAPL i filtersatte boringer måles (uden at udtage prøve).

Til den første type hører metoder som f.eks. vandhenter til udtagning af prøve fra bunden af en filtersat boring og forskellige pumper til at pumpe fra bund af væskesøjlen i boringen. Udover forekomst af DNAPL i traditionelle boringer er det også muligt, at man med forskellige direct push metoder kan optage vandprøver med DNAPL (Pankow og Cherry, 1996; AVJ, 2001; Cohen og Mercer, 1993; US EPA, 1994).

Vandhenter har en kontraventil/envejsventil, som lukker, når vandhenteren trækkes op, så vandsøjlen bliver i beholderen. For DNAPL's med densitet over 1,3 g/cm³ er vandhenter af PVC og Teflon ikke egnede da de ofte ikke lukker tæt. Her vil det være bedre med vandhenter i rustfrit stål. Direkte opsamling af DNAPL med en vandhenter, kræver en DNAPL-tykkelse på 5-6 cm (Pankow og Cherry, 1996; AVJ, 2001).

I det hele taget er materialevalget vigtigt, da DNAPL kan ødelægge prøvetagere, pumper og slanger. Når der er tale om DNAPL's med relativt høj densitet, er dybden, hvorfra nogle pumper kan fungere, begrænset af løftehøjden. Hvis der også ophentes store mængder finkornet sediment fra bunden af den filtersatte boring, kan det være nødvendigt med fase separation, farvetest eller kemisk analyse for at identificere DNAPL (Pankow og Cherry, 1996).

DNAPL-prøvetagning kræver generelt, at der filtersættes i bund af magasin, eller umiddelbart over et lavpermeabelt lag. Herudover kan der laves et reservoir for DNAPL med et stykke blindrør og afpropning under filteret. Filtrene bør være forsynet med tæt bundprop. Undersøgelse for DNAPL udføres inden forpumpning og kan evt. gentages efter forpumpning. Boringer med filtre, der er længere end ½ - 1 m er generelt ikke egnede til undersøgelse for DNAPL, da de bl.a. giver risiko for krydskontaminering via gruskastning (AVJ, 2003; ITRC, 2003).

Til den anden type hører udstyr, som kan nedsænkes og identificere grænsen mellem vand og NAPL. Det kan fx være inspektion af væsken, der er tilbageholdt på en bomuldssnor, som har været nedsænket i bunden af en filtersat boring (hvis NAPL'en visuelt kan skelnes fra vandet). Det kan også være almindelige pejlelod, som kun måler på vand (lyser eller giver lyd ved kontakt med vand og holder op, hvis de når ned i en DNAPL-fase) og frifasepejlere som både kan måle på NAPL og vand. De mere avancerede frifasepejlere gør brug af optisk udstyr til at skelne grænsefladen mellem luft og væske, og en ledningsevnesensor til at skelne vand og NAPL. Under ideelle forhold kan frifasepejlere bruges til at påvise NAPL-lag på få mm og måle tykkelsen af NAPL lag på (ned til) 3-30 mm (AVJ, 2001; Cohen og Mercer, 1993; US EPA, 1994; AVJ, 2003; Pankow og Cherry, 1996; Christensen et al., 1998). Ved indikation af DNAPL med frifasepejler bør dog iflg. (Kueper og Davies, 2009) ophentes en prøve og enten visuelt eller ved laboratorieanalyse bekræfte, at der er tale om DNAPL.

Når der foretages måling af højde/elevation og tykkelse af ikke-blandbare væsker skal man være påpasselig med at måleudstyret sænkes og hæves langsomt ned i og op ad

boringen, for ikke at forstyrre den ikke-blandbare væskes ligevægt og skabe emulsioner. Fortolkning af væske-data fra boringer som indeholder NAPL kan blive kompliceret af forskellige faktorer relateret til målemetoden, væskens egenskaber, samt designet og placeringen af boringerne. Derfor bør vurdering af data fra DNAPL i boringer kombineres med viden om geologiske forhold og bevis på DNAPL-tilstedeværelse fundet i forbindelse med boringen. (US EPA, 1994).

Der er i litteraturen foreslået en række metoder til at forbedre undersøgelse for DNAPL i en væskeprøve. Disse inkluderer at centrifugere prøven og se efter fasefordeling, vurdere densitet af NAPL ifht. vand (synker eller flyder) ved at ryste opløsningen eller bruge injektionssprøjte til at injicere NAPL dråber ind i vandkolonnen. Desuden kan tilsættes hydrofob farvestof (f.eks. Sudan IV) til prøven og omryste og se efter farvning af DNAPL, eller se efter UV fluorescens i prøven (nogle DNAPL's fluorescerer) (US EPA, 1994). Disse metoder omtales nærmere i afsnit 3.3 og 3.6.

For yderligere undersøgelse af omfanget af tilstedeværende mobil DNAPL, kan man måle niveauet af DNAPL i boringer over tid, eller ud fra DNAPL-pumpeforsøg. Forsøg med tømning af boringen (bail down test), kan give et fingerpeg om, hvor hurtigt mobil DNAPL strømmer til/samles i boringen (Region Hovedstaden, 2008d; Cohen & Mercer, 1993).

Observation af DNAPL i jord/kerneprove

Metoden er baseret på at undersøge jordprøver/jordkerner der er udtaget fra undergrunden for DNAPL. Metoden der vurderes her, dækker kun direkte observation. Første gang der visuelt observeres DNAPL i en jordprøve bør der ifølge Kueper og Davies (2009) sendes en prøve til laboratoriet for bekræftelse.

Der er flere metoder til at forbedre undersøgelsen for DNAPL i jordprøver/jordkerner. De mest almindelige metoder til at identificere DNAPL-tilstedeværelse i jordprøver/jordkerner inkluderer (US EPA, 2003; US EPA, 1994; TOOL, 2006):

- Hydrofob farveomrystningstest i felten (f.eks. Sudan IV)
- Ribbon NAPL Sampler (RNS) core strip test
- Udsætte prøverne for UV fluorescens (fluorescerende DNAPL's fx tjære)
- Kemisk analyse samt fasefordelingsberegning

Disse metoder er beskrevet og vurderet i senere afsnit i rapporten.

Desuden kan PID-målinger (organic vapour analyzer, typisk en photoionizations detector, PID) bruges til hurtigt at påvise høje koncentrationer af flygtige organiske stoffer (høje udslag kan betyde, at der er sandsynlighed for DNAPL), og er derfor velegnet til at hjælpe med at udvælge hvor yderligere undersøgelse for DNAPL skal fokuseres (TOOL, 2006). I mange danske undersøgelser er PID anvendt til f.eks. at hjælpe med at bestemme hvilke prøver, der sendes til kemisk analyse og/eller udvælges til Sudan IV-test.

Der kan desuden foretages tests til separation af evt. NAPL og vandfase, hvor densitetsforskellen mellem DNAPL og vand kan identificeres og give direkte påvisning. Dette kan f.eks. gøres ved at udryste prøven i vand og derefter separere væsken ved centrifugering, lave en farvefilter test, hvor jord placeres i en filtertragt der tilsættes vand og filteret undersøges for separate faser, eller lave en simpel jord/vand omrystningstest i felten. Dette kan være effektivt hvis NAPL'en ikke er jordfarvet eller klar (US EPA, 1994), hvilket imidlertid ofte er tilfældet for chlorerede opløsningsmidler.

3.2.2 Potentiale for DNAPL-påvisning

Filtersat boring/ vand

Residual DNAPL vil ikke komme ind i filtersatte boringer. Mobil DNAPL der kommer ind i en boring synker ned til bunden, og hvis der er tilstrækkeligt meget, vil det komme ind i boringsfilteret og kan findes ved prøvetagning eller pejling (Pankow & Cherry, 1996).

At finde DNAPL i filteret i en boring er et direkte bevis på, at der er mobil DNAPL i undergrunden. Man kan dog generelt ikke direkte bruge tykkelsen af DNAPL i boringen, til at bestemme mængden eller den vertikale fordeling af DNAPL i undergrunden, men kun til at afgøre at der er mobil DNAPL. Det eneste tilfælde, hvor det kan være muligt at relatere tykkelsen i en filtersat boring til tykkelsen af DNAPL-pools i undergrunden, er, hvis DNAPL er til stede i store pools i groft sand og grus, hvilket sjældent er tilfældet for chlorerede opløsningsmidler. Akkumuleret DNAPL i bunden af en filtersat boring kan mest effektivt påvises ved frifasepejlere eller prøvetagning i bunden af boringen. At der ikke findes DNAPL i en filtersat boring, er ikke bevis på, at der ikke er mobil DNAPL i området. Det kan f.eks. skyldes, at den filtersatte boring ikke går igennem et område med mobil DNAPL, eller er filtersat ovenover en DNAPL-pool eller linse (Bedient et al., 1999; Pankow og Cherry, 1996). Faktorer, der kan betyde at højde og tykkelse af DNAPL i en boring ikke svarer til den i formationen, er beskrevet i bl.a. US EPA (1994).

På tre lokaliteter undersøgt af Parker et al. (2003) blev det fundet at mobil DNAPL i filtersatte boringer, gav et fejlagtigt indtryk af, at tykkelsen af DNAPL-lag var meget større end det der blev fundet i kerneprøver. Dette var tilfældet, fordi de filtersatte boringer ikke indikerede den faktiske lagdelte (vertikalt diskontinuerte) fordeling af DNAPL. I de tre områder, hvor der blev fundet tykke lag af DNAPL i de filtersatte boringer, var der faktisk kun tynde lag af DNAPL i jorden. Nye resultater baseret på kerneundersøgelser nedsatte estimaterne for DNAPL-mængde i kildezonerne med en faktor ca. 10 til 100 (Parker et al., 2003). Masseestimer for NAPL, der er baseret på NAPL-tykkelse i filtersatte boringer, kan altså være kraftig overestimerede.

Jord

Påvisning af DNAPL direkte i jordprøver kræver i de fleste tilfælde grundig undersøgelse af borekerner centimeter for centimeter for visuelt at observere DNAPL-tilstedeværelse. For chlorerede opløsningsmidler vil det være svært at se, da de generelt er farveløse, og hvis ikke de er til stede i meget store mængder (pool, eller for nyere spild migrerende DNAPL), kan det være meget svært at se. Der er desuden tegn på at variationer i teksturen som styrer fordeling af DNAPL, kan være så fine, at de ikke ses ved visuel inspektion af kerner (Pankow og Cherry, 1996; Parker et al., 2003).

En metode til at skelne dybder med mobil DNAPL fra residual DNAPL, er en kerne-dræningsteknik (Drainable core technique) (beskrevet i Parker et al., 2003), kombineret med Sudan IV. "Drainable core" teknikken kan potentielt finde dybder, hvor der er mobil DNAPL. De steder, hvor der ikke er mobil DNAPL, men er reaktion med Sudan IV er derfor steder, hvor der er residual DNAPL. Metoden består i, at en intakt kerneprøve (i tætsluttende kernerør) drænes for mobil DNAPL i korte sekvenser successivt fra toppen og ned, ved at sætte kernerøret fast på en vertikal flade (dvs. lodret) og bore små huller i kernerøret, hvorfra DNAPL opsamles. Metoden er bedst egnet for groft sand og grus. Ved fint sand kan det være nødvendigt at påføre tryk (Parker et al., 2003).

3.2.3 Danske erfaringer

Der er i danske undersøgelser eksempler på brug af både vandhenter og pejling for at finde DNAPL, og eksempler hvor DNAPL er blevet pumpet op, og visuelt observeret i vandprøve. I et eksempel blev der taget prøver med en vandhenter i en boring for at påvise evt. forekommende DNAPL, men det blev ikke påvist. Ved efterfølgende oppumpning blev dog fundet DNAPL i vand oppumpet fra boringen. Nogle steder er der desuden opsat blindrør i bund af boring til opsamling af DNAPL. Der er desuden eksempel på brug af den såkaldte "bail down" test, som blev brugt til at afgøre, hvor hurtigt DNAPL gendannedes i boringen, og herved opnå en indikation af mængden af mobil DNAPL i formationen (Region Hovedstaden, 2008d; Københavns Amt, 2004a; Frederiksborg Amt, 2005a; Fyns Amt, 2000; Fyns Amt, 2004a; Nordjyllands Amt, 2001; Nordjyllands Amt, 2002).

Christensen et al. (1998) har på baggrund af undersøgelser på en grund forurenet med chlorerede opløsningsmidler konkluderet, at det kan være påkrævet med pumpetest for at mobilisere DNAPL, og det kan tage flere dage, før der er ophobet tilstrækkeligt DNAPL i boringen til, at det kan måles.

3.2.4 Fordele og ulemper ved direkte observation af DNAPL

Fordele	Ulemper
<i>Vand</i>	
Direkte in-situ bevis på mobil DNAPL hvis der observeres DNAPL i filtersat boring.	Det er ikke sikkert at DNAPL let flyder ind i en filtersat boring, f.eks. hvis DNAPL's hydrauliske potentiale ikke er stort nok til at overkomme kapillartrykket i gruskastningen.
	For nogle af de nævnte metoder gælder, at der skal der være en ret stor mængde DNAPL i en filtersat boring for at det kan måles.
	I forbindelse med borearbejde er der risiko for DNAPL-mobilisering til større dybde.
	Frifasepejlere kan give falske resultater hvis der er ledende NAPL, emulsion af NAPL, eller NAPL med høj viskositet, som kan sætte sig på sensoren (f.eks. tjære).
	Risiko for fejlfortolkning mht. at bestemme volumen og vertikal fordeling (fx tykkelse) af DNAPL.
<i>Jord</i>	
Direkte in-situ bevis på DNAPL (hvis det kan skelnes fra jorden).	Visuel observation af NAPL er mest direkte anvendelig for farvet NAPL, der kan skelnes fra jorden. Kræver detaljeret studie.

Referencer til tabel: (Kram et al, 2001; Cohen og Mercer, 1993; Pankow og Cherry, 1996).

3.2.5 Andre lignende metoder

Co-solvent Injektion / Ekstraktion (Precision Injection/Extraction (PIX))

Metoden virker ved at opløse, mobilisere og indvinde NAPL som er i kontakt med en enkelt boring eller en sonde. Sonden føres vha. CPT (eller Geoprobe® eller lignende) til den ønskede dybde (eller der installeres ”packere” i en filtersat boring for at isolere en filterstrækning). En kendt mængde vand, som indeholder et konservativt sporstof i en fastsat koncentration, injiceres 5-10 cm ind i formationen, og genindvindes ved at ekstrahere en større mængde, end det der blev injiceret. Herefter injiceres en kendt mængde alkohol og overgenvindes på samme måde. Forskelle i koncentration af forureningskomponenter, alkoholkoncentrationer og sporstofkoncentrationer sammenlignes for at bestemme mulig tilstedeværelse af DNAPL ved hjælp af massebalancer (Kram et al., 2001). Princippet er altså, at opløselighed af DNAPL-komponenter er højere i alkohol end i vand, og hvis der findes væsentligt højere forureningskoncentration relativt til tracer i alkoholen end i vandet, er det indikation på DNAPL tilstedeværelse. Alkohol må også forventes at føre til en vis desorption af forurening.

Metoden har været brugt med succes i felten i USA (Interagency DNAPL Consortium site i Cape Canaveral, Florida). Metoden kan potentielt give direkte bevis på DNAPL-tilstedeværelse. Ved direct push kan kombineres med ledningsevnesensor (litologisk) for at hjælpe med at kortlægge geologisk lagdeling. Det kan dog være svært at sikre direkte kontakt mellem ”co-solvent” og DNAPL, der kan være udfordringer forbundet med forskellen i densitet mellem ”co-solvent” og DNAPL, og prøvetagningen tager relativt lang tid (ca. 2 timer eller mere pr. prøve) (Kram et al., 2001).

Metoden er i forbindelse med litteraturstudiet kun fundet nævnt ganske få steder.

3.3 Hydrofob farvetest (primært Sudan IV)

3.3.1 Beskrivelse af metoden

Hydrofob farvetest med Sudan IV er en velkendt kvalitativ metode til påvisning af NAPL. Metoden fungerer ved at en jordprøve, som skal undersøges for NAPL, tilsættes vand og et hydrofobt farvestof (dvs. at det opløses i en organisk fase men ikke i vand) og omrystes grundigt. Sædvanligvis har farvestoffet Sudan IV været anvendt til denne type test, men da stoffet er kræftfremkaldende er alternativer også brugt.

Metoden kan udføres ved at tilsætte Sudan IV til et testglas, men der er også udviklet testkits, hvor Sudan IV er indeholdt i testkittet, og frigives under omrystning med jordprøven og vand. Eksempler på disse to versioner af metoden beskrives nedenfor. Desuden er brug af andre farvestoffer omtalt.

Sudan IV test med egen tilsætning af Sudan IV

En benyttet metode til Sudan IV test til påvisning af DNAPL i jordprøver (se billede til højre) er følgende:

Først fyldes ca. 20 ml jord i en 50 ml copolyesterflaske (med skruelåg), så tilsættes 20 ml demineraliseret vand, og der omrystes i ca. 10 sekunder. Herefter tilsættes Sudan IV i "løs vægt" (meget lidt – en lille knivspids) og der omrystes i ca. ½ minut. Er der tale om undersøgelse i lerjord, bliver de 20 ml demineraliseret vand erstattet med 20 ml 0,05 M natriumpropylphosphat der bryder lerstrukturen (Pers. Kom. Westergaard, 2009).



Sudan IV omrystningstest. Der ses tydelig påvisning af DNAPL (PCE) i de 2 midterste prøver, i de andre er ingen reaktion. Billede stillet til rådighed af Orbicon.

Sudan IV testkit

Både Cheiron Resources Ltd. Og Oil In Soil, LLC har testkits med Sudan IV til påvisning af NAPL's i felten (henholdsvis OilScreenSoil (Sudan IV)® og OIL-IN-SOIL™). Princippet i metoden er det samme som, hvor Sudan IV tilsættes som pulver, bortset fra, at Sudan IV farvestoffet sidder i en terning på indersiden af låget. Terningen opløses hurtigt ved omrystningen, og indeholder udover Sudan IV også et gulgrønt fluorescerende, vandopløseligt farvestof. Det betyder, at vandfasen farves grønlig (når der ikke er NAPL, ellers bliver det oftest mere grumset - dog er set eksempler på at få korn er farvet røde, mens vandet stadig er grønt, pers. komm. Hansen, 2009), mens



"Terning" med Sudan IV

Plastikkugle som viser farvereaktion

Sudan IV testkit

Nederste billede er stillet til rådighed af Niras.

OilScreenSoil (Sudan IV)® testkit. Øverst: før brug. Nederst: Eksempel på positivt og negativt resultat for fri fase påvisning (PCE).

evt. NAPL farves rød, og der er derfor tydelig farveforskel (Cheiron Resources Ltd, 2009a; Oil In Soil, LLC, 2009). Det er på testkittene angivet, hvor der skal fyldes jord og vand til (for OilScreenSoil (Sudan IV)[®] er det beregnet at svare til en jordprøve på ca. 26 mL og ca. 8-16 mL vand, afhængigt af om prøven af vandmættet).

Begge testkits indeholder en plastikkugle til at hjælpe med at se farvningen, hvis der er NAPL. Da DNAPL er tungere end vand, findes det normalt i glassets bund, men kan også sætte sig som røde belægninger på glassets inderside (Cheiron Resources Ltd, 2009a; Oil In Soil, LLC, 2009). Da prøven omrystes grundigt, formodes det, at DNAPL kan afsættes på plastikkuglen, der jo vil flyde ovenpå vandet. Farvning af kuglen er dog ikke altid tydelig (pers. komm. Hansen, 2009).

Andre farvestoffer

Både Cheiron Resources Ltd. og Oil In Soil, LLC, har også tilsvarende testkits med andre farvestoffer til at påvise NAPL: Testkits med et ikke-mutagent rødt farvestof (henholdsvis OilScreenSoil (Scarlett Red)[®] og OIL-IN-SOIL[™] BR, (BR står for Bright Red)), og testkits med et blå farvestof (henholdsvis OilScreenSoil (Indigo Blue)[®] og OIL-IN-SOIL[™] RB (RB står formodentlig for Royal Blue)). Testkittene med blå farve angives at farve NAPL kongebå, og være gode i røde jorde (og mørke jorde (Cheiron Ressource Ltd., 2009a)) (Cheiron Resources Ltd, 2009a; Oil In Soil, LLC, 2009). Der er ikke fundet eksempler på brug af disse testkits i litteratursøgningen.

Enkelte steder i litteraturen er desuden nævnt det hydrofobe farvestof Oil Red O ligesom Sudan IV, men der er ikke fundet beskrivelse af brug af stoffet eller eksempler på, at det har været effektivt til påvisning af DNAPL.

DNAPL-spray

Både Cheiron Resources Ltd. og Oil In Soil, LLC, har en farvestof-spray til påvisning af DNAPL-linser (henholdsvis OilScreenDNAPL-LENS (Spray) [®] og DNAPL-LENS-DETECT[™]) i f.eks. kerneprøver. Metoderne benytter et blå farvestof der sprayes på kerneprøver og farver DNAPL kongebå. Ifølge producenterne kommer farvemærkningen inden for 1-3 minutter (Cheiron Resources Ltd, 2009a; Oil In Soil, LLC, 2009). Ifølge Oil In Soil, LLC (2009) er metoden bedst til at påvise DNAPL chlorerede opløsningsmidler i borekerner eller klippe. Der er ikke fundet eksempler på brug af DNAPL-spray i litteratursøgningen (men der er et forsøg med brug af metoden i Danmark, som er nævnt under danske erfaringer).

Påvisning af DNAPL på faste overflader

Både Cheiron Resources Ltd. og Oil In Soil, LLC, har desuden metoder (henholdsvis OilScreenSurface (SWAB)[®] og OIL-ON-IT?[™]) til at påvise hydrofobe stoffer (kulbrinter) (der opløses i alkohol, men stort set ikke i vand) på faste overflader (f.eks. klippe eller metal). Til metoden bruges en såkaldt "swab" med alkohol, som tørres over overfladen, og bagefter sættes i et gennemsigtigt rør med vand, for at se efter emulsion, hvilket angiver NAPL. Derfor kan den f.eks. bruges til at undersøge boreudstyr efter brug, eller overflade af borekerner, for NAPL. Metoderne ser ud til at være mest beregnet til olie, men der står de virker på kulbrinter, der opløses i alkoholen og ikke i vand. Desuden er angivet, at stoffet skal være lyst (Cheiron Resources Ltd, 2009a; Oil In Soil, LLC, 2009). Der er ikke fundet referencer, hvor disse metoder har været brugt til at påvise DNAPL i undergrunden.

3.3.2 Potentiale for DNAPL-påvisning

Metoden er kvalitativ til påvisning af NAPL, og der skelnes ikke mellem hvilket kemikalie i NAPL fase der påvises. På grund af den ofte meget heterogene fordeling af DNAPL i jorden (se kapitel 2), afhænger potentialet for påvisning af hvilken diskretisering der benyttes til prøvetagningen. Omrystningstest med Sudan IV anvendes hyppigt i både Danmark og udlandet, og har ofte påvist DNAPL. Metoden vurderes at være effektiv, selvom den har sine begrænsninger. De øvrigt nævnte anvendelser af Sudan IV og andre farvestoffer er ikke fundet velafprøvede, men kan måske have potentiale for fremtidig påvisning af DNAPL.

I alle prøver fra kerner fra kildeundersøgelser på en feltlokaltet, hvor DNAPL blev påvist med Sudan IV screening test, var DNAPL-mætningen estimeret til <1 – 35 %. Så selv for områder hvor DNAPL-mætningen var lav, indikerede Sudan IV god følsomhed til at påvise DNAPL (Parker et al., 2003).

Beregnet grænse for påvisning med Sudan IV hydrofob farvetest

Ved brug af metoden tilsættes vand, så påvisning af DNAPL kræver, at DNAPL er til stede i tilstrækkelig mængde til, at det hele ikke opløses i vandfasen. Vores beregninger viser, at begge beskrevne Sudan IV omrystningstest metoder (testkit¹ og ”egen” tilsætning af Sudan IV) vil påvise residuale mætninger fra under 1 % for både TCE og PCE (gennemsnit for hele prøven), og grænsen for de to beskrevne fremgangsmåder er næsten den samme (afhænger af mængde vand tilsat i forhold til mængde jord, se bilag 1). I forhold til residuale mætninger angivet i afsnit 2.2.1, burde testen finde selv lave residuale mætninger, med mindre kun en lille del af prøven indeholder residual fase.

Selvom beregningerne viser, at selv små mængder bliver farvet, er der dog risiko for, at små mængder af farvning kan overses, især hvis prøven er grumset. For testkittet kan plastikkuglen måske hjælpe med at synliggøre farven. Ifølge ITRC (2003) virker tilsætning af hydrofob farve til jordprøver kun ordentligt, hvis der er ret store mængder DNAPL, ellers er det ikke sikkert, at den hydrofobe farve gør det synligt.

3.3.3 Danske erfaringer

Omrystningstest med Sudan IV har været brugt på mange lokaliteter i Danmark til at påvise DNAPL i jordprøver, og ofte har både egen tilsætning af Sudan IV og brug af testkit ført til påvisning af DNAPL. I de danske sager er udvælgelsen af jordprøver til Sudan IV test ofte baseret bl.a. på høje PID-udslag i feltet (bl.a. Frederiksborg Amt, 2005a og b; Fyns Amt 2004a; Region Syddanmark, 2007). Der er ikke i de danske sager truffet erfaringer med andre typer farvestof end Sudan IV.

Der er i en dansk undersøgelse fundet, at der ved kemisk analyse ikke blev genfundet DNAPL, som var påvist ved Sudan IV. Det er derfor der vurderet, at der kan være tale om falsk positiv påvisning med Sudan IV, evt. fordi vurderingen af farveskift er subjektiv. Der er dog tæt ved en af Sudan IV påvisningerne fundet en koncentration der viser DNAPL ved den kemiske analyse (Københavns Amt, 2005). Det er muligt, at der i stedet for at være tale om et falsk positivt resultat, er tale om, at forskellen i

¹ OBS. kun beregnet på OilScreenSoil (Sudan IV ®) som var den vi havde målene på. Det formodes dog at OIL-IN-SOIL™ har nogenlunde samme mængder af jord og vand, og derfor samme grænse for påvisning.

påvisning med Sudan IV og kemisk analyse, skyldes heterogen fordeling af DNAPL på meget lille skala.

Der er generelt ikke fundet en systematisk afprøvning af metoderne.

I et eksempel hvor DNAPL-spray blev brugt i Danmark, påviste den dog ikke DNAPL, selvom Sudan IV gjorde. Det var måske fordi der var tale om mørke lerprøver, så den blå farve ikke kunne ses (pers. komm. Hansen, 2009).

Der er desuden et eksempel hvor det er forsøgt at bruge metoder, der svarer lidt til ovennævnte DNAPL-spray til at påvise DNAPL. Dette er gjort både ved at strø Sudan IV pulver på en opskåret borekerne, og ved at dryppe en opløsning af Sudan IV i demineraliseret vand på borekernen, men det gav ikke en entydig påvisning af DNAPL. Ved omrystningstest med Sudan IV blev derimod påvist DNAPL (Beinthin, 2008).

3.3.4 Fordele og ulemper ved hydrofobe farvetest

Fordele	Ulemper
Direkte påvisning af DNAPL.	Sudan IV farvestof er kræftfremkaldende.
Billig testmetode.	Det kan i mørke jorde være svært at skelne kontrast mellem jord og farve.
Simpel at udføre.	NAPL skal være tilstrækkeligt lys til at farvestoffet kan ses, så ikke så velegnet til mørke NAPL.
Feltmetode der giver hurtige resultater (real time) og hermed mere fleksibilitet i undersøgelser.	Risiko for falsk positivt (ved reaktion med andet organisk materiale) eller negativt resultat (hvis NAPL mængden er for lille).
OilScreenSoil™ testkittet indeholder under 0,1 % af testkemikaliet hvilket minimerer eksponeringen og ifølge Cheiron Resources Ltd (2009b) er testkittene ikke skadelige for mennesker og miljø. OIL-IN-SOIL™ med Sudan IV indeholder også kun en lille mængde af Sudan IV.	Subjektiv vurdering → hvis påvisning ikke er kraftig kan der være tvivl om resultatet. Det kan måske mindskes ved at sammenligne med undersøgelse på baggrundsprøve og prøve hvor det vides der er NAPL.
	DNAPL kan overses, hvis der ikke er mere end at det opløses ved testen.
Plastikkugle kan (i nogle tilfælde) øge synligheden af farvepåvisning.	For OIL-IN-SOIL™ angives at vandet der tilsættes skal være varmt nok til at opløse farvestofet, og at koldt vand inhiberer hurtig frigivelse af tyktflydende kulbrinter fra jord, og kan give falskt negative.

Referencer til tabel: (Cheiron Resources Ltd 2009a og 2009b; AVJ, 2001; TOOL, 2006; US EPA, 2003; Oil In Soil, LLC, 2009).

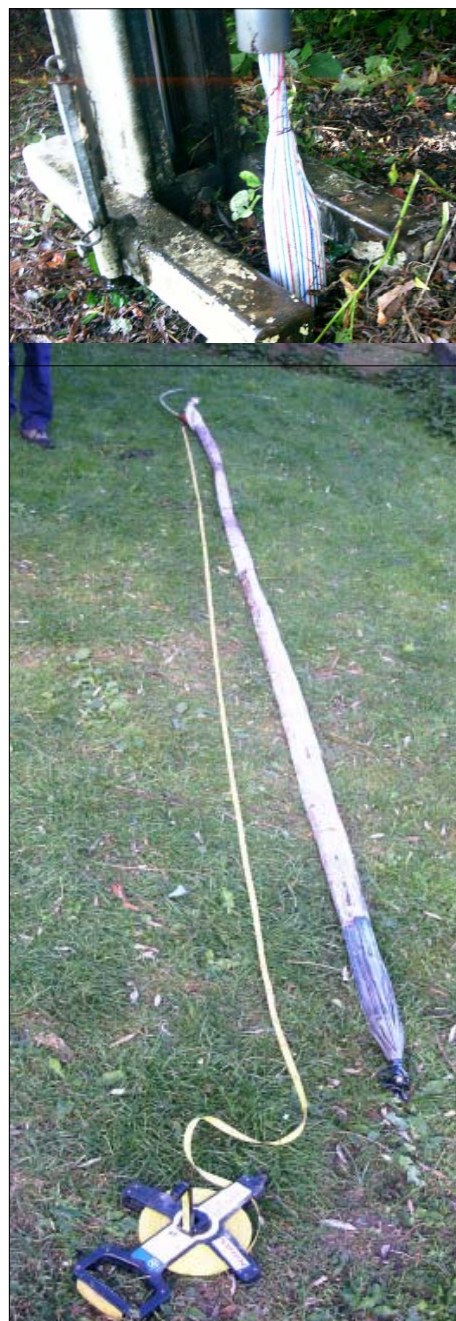
3.4 Hydrofobe Fleksible Membraner – Ribbon NAPL Sampler (RNS)

3.4.1 Beskrivelse af metoden

Hydrofobe fleksible membraner (også kaldet navne som Ribbon NAPL Sampler (RNS)), er en kvalitativ metode til påvisning af NAPL. Et eksempel på metoden er NAPL FLUTE™, som benytter en fleksibel plasticmembran kaldet en "liner". Uden på denne er et overtræk af hvidt stof ("NAPL Ribbon Samleren"), som herefter kaldes membranen. Denne er indvendigt imprægneret med hydrofob farvestof. Det var oprindeligt Sudan IV, siden et mindre giftigt stof, som giver en mørk farvning ved kontakt med NAPL. I dag benyttes stadig hydrofob materiale til membranen, men med farvestriber der ikke er giftige (røde, blå og sorte farvestriber, se foto øverst til højre). Der er ikke tale om et farveskift ved kontakt med NAPL, men derimod at NAPL transporterer farven til den ufarvede inderside af den hydrofobe membran, og laver en farvemærkning der (Keller; Christensen og Johansen, 2000; TOOL, 2006; US EPA, 2004; NRC, 2004).

RNS kan benyttes både i umættet og mættet zone. Metoden kan enten installeres direkte i et åbent borehul, hvor den krænges ned i borehullet ved hjælp af lufttryk, eller (hvis det ikke er sandsynligt at borehullet forbliver åbent) ved at installere den via en hul borestang med f.eks. CPT eller Geoprobe® (ses af foto til højre). Membranen presses ud mod borehullets sider (som herved stabiliseres) ved hjælp af luft- eller vandtryk. Ved tilstedeværelse af NAPL langs borehullets vægge vil det suges ind gennem membranen og lave en farvemærkning på indersiden (US EPA, 2004; Christensen og Johansen, 2000).

Efter ca. ½ times kontakt mellem borehullet og membranen trækkes udstyret op. Ved denne proces krænges ydersiden indad igen, så kontakt mellem membranen og borehulsvægge undgås mens den trækkes op. Når den er oppe, krænges membranen ud af lineren, og membranen undersøges for farvemærkninger der angiver NAPL (Frederiksborg Amt, 2005b; Christensen og Johansen, 2000; FLUTE™, 2009; US



Øverst: NAPL FLUTE™ installeres i åbent GeoProbe hul. Nederst: Membran med farveregning. Billeder stillet til rådighed af Niras, fra (Frederiksborg Amt, 2005b).

EPA, 2004). Ekstrakt og analyse af forurening fra membranen kan evt. bidrage til bestemmelse af forureningskomponenter.

“Ribbon NAPL Sampler (RNS) Core Strip Test”

Metoden kan benyttes på intakte jordkerner, der er bragt op til overfladen. RNS er et hydrofobt, farvestribet, rørformet materiale, som er designet til kontakt med jordkerner. NAPL i kontakt med materialet reagerer med den imprægnerede farve og giver en plet (TOOL, 2006; US EPA, 2003).

3.4.2 Potentiale for DNAPL-påvisning

Metoden er kvalitativ til påvisning af NAPL, og der skelnes ikke mellem hvilket hydrofobt kemikalie i NAPL-fase, der påvises. Påvisning kræver, at NAPL er til stede ud til borehullets væg. Der opnås en kontinuert beskrivelse af NAPL-fordeling over dybden i borehullet. Metoden har været brugt mange steder i udlandet, og også enkelte steder i Danmark, og har ofte påvist DNAPL, også i de danske eksempler (Annable, 2008, Kram et al., 2001, TOOL, 2006; US EPA, 2004; AKP, 2006; Frederiksborg Amt, 2005b; Christensen og Johansen, 2000). Der er erfaring med at det mørke farvestof er mindre effektivt end Sudan IV (Christensen og Johansen, 2000), men det tyder på, at det nyere sribede design er effektivt. Det vurderes at metoden er effektiv til at vise den vertikale fordeling af NAPL.

Situationer, som giver rigtig gode resultater, er, hvor der er sand over silt-/lerlag, hvorpå der dannes DNAPL-pools. Der er desuden fundet gode resultater i opsprækket klippe, hvor DNAPL ligger i sprækken (FLUTE™, 2009).

3.4.3 Danske erfaringer

NAPL FLUTE™ installeret med Geoprobe®-rør er af NIRAS for Københavns Amt, blevet testet i to områder med bekræftet / mistænkt tilstedeværelse af bl.a. DNAPL-fase PCE. Det farvestof, der er afprøvet, er det mørke stof der har erstattet Sudan IV, og det blev fundet, at farvereaktionerne ikke var så kraftige som med Sudan IV. Undersøgelserne påviste NAPL fyringsolie, men ikke PCE eller TCE. I undersøgelsen vurderes, at metoden er et godt alternativ til traditionel jordprøvetagning (Christensen og Johansen, 2000). Nyere undersøgelser med det farvestribede materiale har vist fine resultater for farvemærkning (Frederiksborg Amt, 2005b).

Metoden har desuden været benyttet ved Kærgård Plantage og Skuldelev (i hvert fald sidstnævnte er med den nyere farvestribede membran), og har begge steder påvist DNAPL. Ved Kærgård er fundet rimelig overensstemmelse mellem resultater fra RNS og Sudan IV test af jordprøver, og der var generelt overensstemmelse mellem analyser i grundvand, jord og poreluft og DNAPL-test. Ved Skuldelev er der ikke fundet samme omfang af DNAPL ved Sudan IV test af jordprøver som ved brug af NAPL FLUTE™. Dette er vurderet at skyldes, at det kan være svært at finde DNAPL ved Sudan IV test på enkeltstående jordprøver (AKP, 2006; Frederiksborg Amt, 2005b).

3.4.4 Fordele og ulemper ved fleksible hydrofobe membraner

Fordele	Ulemper
Direkte visuel påvisning af DNAPL.	Risiko for falsk positive og falsk negative resultater.
Metoden er simpel.	
Feltmetode der giver relativt hurtige resultater (real time) og hermed mere fleksibilitet i undersøgelser.	Nogle NAPL har en relativt svag farverekation.
Kan give detaljeret beskrivelse af forhold mellem stratigrafi og forureningsfordeling.	Nogle NAPL kan spredes langs membranen så udbredelsen overestimeres.
Hurtig dokumentation vha. fotografering.	
RNS (NAPL FLUTe™)	
Viser fordelingen af NAPL i forhold til dybden i borehullet med høj diskretisering (god opløsning).	Risiko for mobilisering af DNAPL til rene områder, da borehullet er åbent mens metoden bruges.
	Risiko for falskt negative resultater pga. forstyrrelser i borehulsvæggene forårsaget af boreinstrumenter og lignende.
RNS core strip test	
	Risiko for mindre misfarvning pga. håndtering og kontakt med prøvetagningsrør.
	Farveblegning eller manglende påvisning kan forekomme pga. fordampning.

Referencer til tabellen: (TOOL, 2006; US EPA, 2004; Christensen og Johansen, 2000; Kram et al., 2001; US EPA, 2003).

3.4.5 Andre lignende metoder

En tidligere benyttet metode der kan minde lidt om RNS er det såkaldte "hydrocarbon-detection paste" som er fundet omtalt i ældre referencer bl.a. Cohen og Mercer (1993). Ved kontakt med væskeformige kulbrinter skifter hydrocarbon-detection paste farve i løbet af sekunder. For at måle DNAPL påføres et tyndt lag af stoffet i enden af en stang, som sænkes ned til bunden af en boring, og når det tages op viser tykkelse og dybde af DNAPL (zonen som har farveændring). Hvis der flyder LNAPL i toppen af brønden skifter alt hydrocarbon-detection paste farve og kan derfor ikke påvise DNAPL i bunden. For at måle LNAPL med metoden kræves anden fremgangsmåde (se Cohen og Mercer, 1993). Under ideelle forhold kan metoden måle NAPL tykkelsen med en præcision indenfor få millimeter, men den har tendens til at overestimere tykkelsen. Målingerne er langsomme i forhold til frifasepejlere, men tiden kan reduceres ved brug af vægtede snore eller lignende, der smides ud efter forsøget, så der ikke bruges tid på at rense udstyret. Sammensætningen af "detection paste" er en fabrikationshemmelighed, men producenten oplyser den ikke indeholder farlige stoffer (Cohen og Mercer, 1993).

En lignende metode findes hos Oil In Soil, LLC. Der er tale om, OIL STICKS™, som består af at hydrofobt materiale (fremstillet specielt for dette firma) på et stykke pap. Produktet er 10-100 gange mindre følsomt end deres testkit med hydrofob farve (beskrevet i afsnit 3.3.1) men kan bruges i jord, vand og på overflader til en hurtig indledende screening (næsten øjeblikkeligt resultat) (Oil In Soil, LLC, 2009).

3.5 Videokamera-metoder

3.5.1 Beskrivelse af metoden

Der er forskellige metoder, som gør brug af et kamera der føres ned gennem jordlagene. Disse inkluderer optiske videokameraer som benyttes i åbne borehuller, og de *in situ* kameraer som monteres i direct push sonder som Geoprobe® eller CPT (US EPA, 2004).

Optisk televiewer

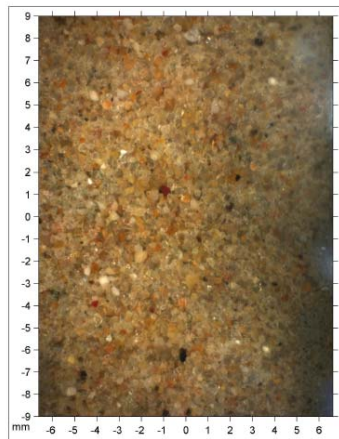
Optisk televiewer undersøger væggene af åbne borehuller. En optisk televiewer er et videokamera monteret på en sonde som sænkes ned i borehullet og giver et kontinuerligt 360° billede. Styr på sonden sørger for at denne er orienteret centralt i borehullet, samtidig med at placering og afvigelser i boringen registreres (US EPA, 2004).

In-situ kamera

In-situ kamerametoder inkluderer bla. GeoVis og Video CPT. Den generelle metodeprocedure er beskrevet herunder (US EPA, 2004; Kram et al., 2001; Deltares, 2009).

Metoden benytter en direct push sonde (fx CPT), hvori der er monteret et meget lille videokamera, og dioder, der udsender hvidt lys. Når sonden føres ned gennem jorden bliver jorden oplyst af dioderne, og optages af et kamera i sonden gennem et safirvindue. Videosignalet bliver koblet med informationer om dybden fra en computer, og bliver sendt til overfladen, hvor det vises i "real-time", mens sonden føres ned i jorden. Billedet kan efterfølgende sammenlignes med fx CPT data om jordmatricen og dybden (US EPA, 2004; Kram et al., 2001; Deltares, 2009).

Med den nuværende opbygning af billedsystemet dækker GeoVis et område på 2 x 2,5 mm (som bliver forstørret når det vises på skærmen), og hastigheden er omkring 10 cm/min. Et forbedret system har været under udvikling (2001) der kan give billeder på 5 x 6,5 mm med en hastighed på ca. 45 cm/min (Kram et al., 2001), men der er ikke fundet nyere oplysninger. For Video CPT tages billeder hver 10. mm nedad i en størrelse på 18x12 mm og en opløsning på 2 Mpixels. Billederne kan forstørres 100 gange på skærmen, og gør det muligt at se detaljer, der ikke kan ses med det blotte øje (Deltares, 2009). Et eksempel på et billede taget med Video CPT ses af Figur 3.2.



Figur 3.2: Billede taget i felten med Video CPT i sand. Billedet er fra (Deltares, 2009).

For Video CPT er angivet, at det er vigtigt med automatiseret observation og fortolkning, fordi det generelt ikke er muligt for en person at lave en troværdig screening af videobilledet i hånden (som eksempel nævnes kvantitativ farvebestemmelse – RGB værdier) (Boogaart et al., 2001).

En ny metode har været testet i feltforhold af Hopman et al. (2008) hvor video CPT kombineres med hydrofob farve (og et klæbemiddel) til at ”highlighte” farveløse DNAPL som chlorerede opløsningsmidler in-situ. Der er lovende resultater fra laboratoriet, men felttest viste, at overføringsmekanismen for indikatoren til DNAPL-farvning skulle optimeres, hvilket de er i gang med (Pers. komm. Paul, 2009).

3.5.2 Potentiale for DNAPL-påvisning

Generelt er videokamerametoderne kvalitative og kan således ikke angive volumen af DNAPL. Metoderne giver billeder af jorden, der passerer, så påvisning kræver, at kamerasonden passerer lige igennem DNAPL. DNAPL'en skal også have en farve eller struktur, så den kan skelnes fra omgivelserne, og en evt. påvisning afhænger af typen og mængden af DNAPL. Kamerametoder giver desuden mulighed for at foretage en visuel inspektion af jorden, hvilket kan hjælpe med at finde foretrukne transportveje for DNAPL. Kombination mellem in-situ kamera og hurtig og simpel endimensionel måling (som f.eks. elektrisk modstand, eller MIP), kan være effektivt, bl.a. fordi det kan tage tid at fortolke billederne (US EPA, 2004; Kram et al., 2001; Boogaart et al., 2001; Pers. komm. Paul, 2009).

Der er fundet eksempler på, at in-situ kameraer har haft succes med at påvise DNAPL i felten. Billeder af DNAPL-dråber er blevet optaget i jorde, hvor der var fluorescerende respons ved brug af en Laser Induced Fluorescence (LIF)-sonde (se afsnit 3.6). Den optimale hastighed for ”videocone” er kun $\frac{1}{4}$ af den for CPT/LIF, og ”videocone” har derfor været brugt som bekræftelse på NAPL ved LIF-metoden (US EPA, 2004; Kram et al., 2001).

3.5.3 Danske erfaringer

Der er ikke fundet eksempler på brug af kamerametoder til påvisning af DNAPL i Danmark.

3.5.4 Fordele og ulemper ved video-kamera metoder

Fordele	Ulemper
Direkte visuel påvisning af DNAPL.	Området der vises er meget småt.
Samtidig visuel kamerainspektion af jord, som kan hjælpe med at finde foretrukne transportveje for DNAPL-migration.	DNAPL der i farven ikke adskiller sig væsentligt fra jorden vil være svær at se.
	<i>Specielt for In-situ kamera</i> Metode begrænset af litologi. Samme begrænsninger for overflade gennemtrængning som CPT (som sonden er påsat).
For Geovis er angivet at det kan kombineres med litologiske sensorer for korrelation, og objekter så små som 10 µm kan skelnes. For Video CPT er angivet at billedet kan forstørres op til 100 gange, og derved også kan vise meget små objekter.	Nogle kameraer kræver optimalt langsommere hastighed (for at skelne visuel information om NAPL) end den CPT'en kræver for at køre, hvilket kan udelukke at CPT og kamera kan give data samtidig. For Video CPT er fundet optimal hastighed på 5 mm/s (normal for CPT er 20 mm/s). Dette er foreslået klaret ved et fuldautomatisk setup hvor der tages et "flash image" for hver få sekunder, fra de kontinuerte digitale data, og brug af et hurtigt kamera og højintensitetslyskilde.
	Som for andre sondemetoder er der risiko for mobilisering af DNAPL.
	For Video CPT er angivet at området lige omkring sonden vil deformeres når sonden føres ned, og der kan blive trukket et tyndt lag af jord med ned (cm-skala).
	<i>Specielt for optisk televiewer</i> Metoden kræver åbent borehul, og giver dermed risiko for DNAPL-mobilisering. Metoden er ikke god i uklart vand.

Referencer til tabel: (AVJ, 2001; Kram et al., 2001; US EPA, 2004; Boogaart et al., 2001; Deltares, 2009).

3.6 ”Down-hole” UV Fluorescens – Laser Induced Fluorescence (LIF)

3.6.1 Beskrivelse af metoden

Denne metode er baseret på en direct push sonde (f.eks. CPT eller Geoprobe®) som har påsat en energikilde, der kan få fluorescerende materialer til at fluorescere, og herved påvise disse materialer i undergrunden. Der har været eksempler på anvendelse af flere forskellige energikilder som f.eks. lasere og kviksløvlamper. Generelt virker det dog som om, at metoder baseret på laser, såkaldte Laser Induced Fluorescence (LIF), metoder, er mest anvendt, og der er derfor her fokuseret på disse. Metoden er generelt kvalitativ, men hvis der udtages og analyseres på jordkerner samme steder kan der laves en grov korrelation til LIF-respons, og derved opnås ”semi-kvantificering” i resten af området. Ved stigende koncentrationer kan sammenhængen dog være ikke-lineær. LIF respons er også følsom over for variationer i jorden som kornstørrelse, mineralogi, vandindhold og overfladeareal. LIF sonder kan, når de sænkes kontinuert gennem jorden med CPT, give en måling for hver 6 cm (US EPA, 2004, Kram et al., 2001).

De fleste DNAPL's er ikke i sig selv fluorescerende ved standard eksiteringsbølgelængder (undtagelsen er tjære). Nogle referencer, bl.a. Pankow og Cherry (1996), angiver i modsætning til dette, at PCE og TCE fluorescerer, men det er i så fald åbenbart for lidt til, at det kan påvises ved LIF. For kommercielt tilgængeligt udstyr, er det mest sandsynligt at finde stoffer med to eller flere aromatiske ringe. DNAPL som er blandet med fluorescerende materiale (f.eks. olie eller fedtstof), kan dog findes med LIF. Tilstedeværelse under grundvandsspejlet af fluorescerende LNAPL, kan derfor indikere DNAPL. Før LIF benyttes, bør der tages en prøve af DNAPL i området, og undersøges om den indeholder fluorescerende komponenter (US EPA, 2004; US EPA, 2003; Kram et al., 2001; AVJ, 2001; TOOL, 2006; ITRC, 2000).

Eksempler på metoden

ROST™, SCAPS LIF og TarGOST er eksempler på værktøjer som benytter LIF-teknik (i USA). TarGOST (Tar-specific Green Optical Screening Tool) er specielt designet til at påvise tjære og creosot (Kram et al., 2001; US EPA, 2004; Kueper og Davies, 2009). TarGOST omtales derfor ikke yderligere her.

SCAPS (Site Characterization and Analysis Penetrometer System) anvender fiber-optik-baseret LIF kemisk påvisningssystem (Kram et al., 2001).

ROST™ (Rapid Optical Screening Tool) drives af Fugro Geosciences, Inc. Gennem et safirvindue på en CPT spids, tilføres energi fra en UV laser til formationen. En sensor måler herefter fluorescens der opstår fra aromatiske kulbrinter. Gennem fiber optisk kabel sendes signalet til detektionssystemet ved overfladen. LIF udslag angives som en procentdel af total fluorescens intensitet, som måles ved, at en kalibreringsstandard før og efter hver test placeres direkte på safirvinduet. ROST™ reagerer ikke på opløste kulbrinter, og regnes for en direkte metode til påvisning af fluorescerende NAPL (dette er måske specifikt for ROST™, for ifølge US EPA (2004) kræver LIF korrelation til det generelle interval for fluorescens målinger, som svarer til tilstedeværelse af DNAPL). Metoden reagerer dog på alle stoffer som fluorescerer ved UV-energi, så der kan opstå forstyrrelser fra nedbrudt organisk materiale og karbonatminerale. Derfor kan det være en idé at undersøge for disse stoffer i områder med uklare ROST™-signaler (Lee et al., 2006). Ifølge Powell og

Silfer (2005) er ROST™ dog ment til at bestemme type af NAPL (ved måling af intensitet af flere forskellige bølgelængder fluorescerende lys).

Kombinationer med andre metoder

Der har været succes med at koble LIF til GeoVis og litologiske sensorer. I områder med en synlig kontrast mellem farven af jord og DNAPL, og hvor DNAPL-LNAPL blandinger er til stede, er fundet stærk korrelation imellem indirekte påvisning af DNAPL med LIF, og direkte påvisning med GeoVis. I et feltområde har det desuden vist sig nyttigt at koble LIF og Raman teknikkerne (se afsnit 3.7) på en direct push sonde. Kombinationerne af metoderne har haft til formål at give bekræftelse på DNAPL, samt identificere mulige transportveje (Kram et al., 2001).

Brug af fluorescens på jordprøver

UV fluorescens kan også bruges som en metode til at forbedre visuel identificering af DNAPL i jordprøver. Dette gøres ved at undersøge prøverne for UV fluorescens under et flytbart UV lys (i gennemsigtige plastikposer så tab af flygtige stoffer mindskes) (Pankow and Cherry, 1996). Som nævnt ovenfor, kræver påvisning af de fleste DNAPL's, at de er blandet med fluorescerende materialer. Det formodes, at der er mere potentiale i LIF end i denne metode, idet LIF giver en høj diskretisering. Fokus i vurderingen af metoden er på LIF.

3.6.2 Potentiale for DNAPL-påvisning

Metoden (i hvert fald nogle typer) ser ud til at kunne give direkte påvisning af NAPL der fluorescerer, men de fleste DNAPL's fluorescerer ikke selv (beskrevet i afsnit 3.6.1). Det er demonstreret, at DNAPL kan påvises ved indhold af fluorescerende stoffer i andele helt ned til 1 %. Flere steder er dokumenteret lokalisering af DNAPL-områder ved brug af LIF, ved at identificere fluorescerende urenheder i DNAPL. Når LIF sondeteknikken bruges til evaluering af DNAPL-zoner er det nødvendigt med bekræftelse fra andre metoder (Kram et al., 2001; ITRC, 2000). Generelt er metoden svær at gennemskue, da der er blandede oplysninger omkring fluorescens fra DNAPL og detektionsgrænser.

3.6.3 Danske erfaringer

Ifølge AVJ (2001) havde LIF ikke været anvendt til påvisning af DNAPL i Danmark endnu i 2001, og der er heller ikke fundet eksempler på brug af LIF, eller anden fluorescens teknik til påvisning af DNAPL, i de her gennemgåede danske projekter.

3.6.4 Fordele og ulemper ved LIF

Fordele	Ulemper
Real-time afbildning af fluorescens.	Falskt positive og negative resultater kan forekomme.
Fluorescens fra aromatiske kulbrinter giver en karakteristisk bølgeform som kan give produktidentifikation, eller afvisning af fluorescens der ikke kommer fra forurening.	Kan være forstyrrelser fra andre fluorescerende materialer (f.eks. fragmenter af skaller og nogle naturligt forekommende organiske stoffer). Dette kan undersøges ved kontrol af uforurenede prøver.
God screeningsmetode med høj opløsning (få centimeter).	Primært anvendelig overfor polycykliske aromatiske kulbrinter (PAH).
Kan kombineres med litologiske sensorer.	NAPL skal være i kontakt med apparatets safir-vindue.
	Begrænset udbud.

Referencer til tabel: (US EPA, 2004; Kram et al., 2001; TOOL, 2006; US EPA, 2003; Lee et al., 2006; Powell og Silber, 2005; Pankow and Cherry, 1996).

3.7 Raman spektroskopi

3.7.1 Beskrivelse af metoden

Raman spektroskopi benyttes sammen med direct push udstyr (f.eks. CPT og Geoprobe®). Metoden er baseret på at opfange ændringer i bølgelængder fra lys fra de stoffer, som man er interesseret i, når de bliver udsat for stråling. Herved kan specifikke stoffer påvises, og i modsætning til fluorescenceteknikker, kan Raman spektroskopi direkte identificere forskellige chlorerede DNAPL-komponenter. Når en monochromatisk lyskilde, f.eks. en laser, bruges til Raman spektroskopi opstår både fluorescens og spredning. Det giver risiko for, at det fluorescerende signal kan sløre Raman spektrummet, og da fluorescerende emission har en bestemt bølgelængde, ændres bølgelængden af lyset fra den valgte lyskilde ofte, for at få et tydeligere billede af Raman signalet. Der har desuden været succes med at trække Raman signalet ud fra en fluorescerende baggrund ved brug af standard signalbehandling (Kram et al., 2001; AVJ, 2001).

3.7.2 Potentiale for DNAPL-påvisning

Det fremgår ikke klart hvilke DNAPL's, der kan påvises ved denne metode. Tilsyneladende har metoden ikke været brugt ret meget til påvisning af DNAPL (der er kun fundet ét beskrevet eksempel på DNAPL-påvisning i felten med metoden (reference fra 2000, set i (Kram et al., 2001)), og der er kun fundet meget få referencer, hvor metoden er nævnt.

Det anbefales at foretage bekræftende prøver for at validere påvisningen af DNAPL. Det kan være nødvendigt med en vis tærskelværdi for massefraktion af DNAPL for at påvise det ved Raman-teknikken. Detektionsgrænsen afhænger af sandsynligheden for at dråber kommer i kontakt med safirvinduets, mængden af forurening i sedimentet samt sedimenttypen, vandindhold i jorden og heterogeniteten (Kram et al., 2001).

3.7.3 Danske erfaringer

Vi har ikke kendskab til brug af metoden i Danmark.

3.7.4 Fordele og ulemper ved Raman spektroskopi

Fordele	Ulemper
Direkte påvisning ud fra "Raman scatter".	Der kan forekomme forstyrrelser i form af fluorescens fra organiske materialer.
Fluorescens kan skyldes blandede materialer (indirekte påvisning af DNAPL).	Data er ikke kontinuerte.
Kan kombineres med litologiske sensorer.	

Referencer til tabel: (Kram et al., 2001).

3.8 Partitioning tracers

3.8.1 Beskrivelse af metoden

Partitioning tracer tests gør brug af at nogle stoffer opløses i NAPL (mens andre ikke gør). To forskellige metoder, der benytter denne egenskab til at karakterise DNAPL-områder, er Partitioning Interwell Tracer Test (PITT) og måling for naturligt forekommende radon². Partitioning tracer tests kan bruges til at kvantificere mængde og mætning af (residual) NAPL i højpermeable aflejringer.

Partitioning Interwell Tracer Test (PITT)

Metoden kan bruges i både mættet og umættet zone ved anvendelse af vandopløste henholdsvis gasformige tracere, og giver in-situ kvantitativ påvisning af DNAPL. I mættet zone estimerer metoden (residual) DNAPL-mætning ved at sammenligne forsinkelsen af sporstoffer, der fasefordeles til DNAPL-fasen (f.eks. alkoholer), og sporstoffer som ikke forsinkes – dvs. bliver i vandfasen (f.eks. bromid). Metoden kræver tilstrækkelig hydraulisk konduktivitet, adgang til NAPL'en ved sporstoftransport i vandig strømning og hydraulisk kontrol (herunder kendt strømningshastighed og –retning). Metoden kan anvendes i sand og grus, men er ikke effektiv i ler, og præcisionen er usikker ved betydelig DNAPL-masse i lavpermeable zoner, ligesom for høje detektionsgrænser for tracer især i sådanne zoner, kan give undervurdering af NAPL-mætning. Hvis sporstof følger andre transportveje end DNAPL, f.eks. ved tilfældig migration i opsprækket medie, kan resultaterne forvrænges. Kvantificeringen er begrænset til zonen som sporstoffet har været igennem. Ved metoden transporteres sporstofferne igennem den del af magasinet/aflejringer som undersøges. I den mættede zone etableres strømning ved at injicere rent vand i injektionsboringer opstrøms kilden, og pumpe fra indvindingsbrønde nedstrøms kilden. Når strømmingen er iværksat tilsættes sporstoffer til undergrunden opstrøms (eller i) et DNAPL-område, og oppumpes igen nedstrøms (normalt ved brug af injektions- og ekstraktionsboringer). Mindst et af de anvendte sporstoffer skal være konservativt, dvs. ikke fasefordeles ind i DNAPL, mens de andre sporstoffer i forskellig grad fordeles til DNAPL. DNAPL'en tilbageholder de sporstoffer som fordeles ind i den, og forsinkes herved transporten af disse. Derfor bliver tiden for genindvinding af sporstofferne forskellig, afhængig af, hvor kraftigt sporstofferne fordeles ind i DNAPL'en, og hvor meget DNAPL det møder. Det oppumpede grundvand analyseres og herudfra laves gennembrudskurver (koncentration / tid) for sporstofferne, og der udregnes en retardationsfaktor for hvert sporstof, ved en sammenlignende momentanalyse med det ikke-reaktive sporstof. Udregning af DNAPL-mætningen foretages på baggrund af retardationsfaktoren. Der bruges gerne flere sporstoffer, for at sikre, at mindst én har en gennembrudskurve som er tilstrækkeligt anderledes end det konservative sporstofs, til at NAPL mængde kan estimeres. PITT har været lavet i felten (TOOL, 2006, US

² En metode der minder om partitioning tracers er "Interfacial tracer" tests, der ligesom PITT udføres ved at en lille puls af reaktive og ikke-reaktive sporstoffer sendes gennem testområdet, og der måles relativ forsinkelse. I modsætning til retardationen af "partition tracers", skyldes retardationen af "interfacial tracers" ophobning på grænseflader mellem ikke-blandbare væsker (f.eks. NAPL/ vand) og ikke fordeling ind i NAPL-fase. Til dato (2000) er der lavet en enkelt felttest i et NAPL-område (Rao et al., 2000).

EPA, 2004; Kram et al., 2001; Rao et al., 2000, Powell og Silfer, 2005; US EPA, 2003; NRC, 2004; ITRC, 2000).

Radon

Radon-222 (Rn-222) er naturligt forekommende i undergrunden som en opløst kemisk inert gas. Rn-222 er et nedbrydningsprodukt af uran-238. Rn-222 har ligesom mange sporstoffer der bruges til PITT en kraftig affinitet for organiske væsker i forhold til vand. Hvis der observeres en lavere vandig koncentration af Rn-222 i et kildeområde, kan det derfor antages, at fordeling til en NAPL-fase har fundet sted. I et område med NAPL, vil koncentrationen af Rn-222 i vandet falde i forhold til en baggrundsværdi i takt med, at NAPL-mætningen stiger (Kram et al., 2001; US EPA, 2003).

3.8.2 Potentiale for DNAPL-påvisning

Partitioning tracer test kan opfattes som indirekte til påvisning af DNAPL, idet der måles på sporstof og ikke på selve DNAPL'en. I denne rapport er valgt at placere den under de direkte metoder fordi den siger noget om DNAPL-fasen (i modsætning til f.eks. koncentrationsniveau). For at bekræfte DNAPL-tilstedeværelse skal det dokumenteres ved anden undersøgelsesmetode (Kram et al., 2001; US EPA, 2004).

PITT

Hvis designet af PITT er godt, er de velegnede til bestemmelse af mængde af NAPL. PITT har været brugt med succes i mere end 50 DNAPL-områder, bl.a. i en undersøgelse, hvor sammenligning mellem volumen af DNAPL målt med PITT og ved hundredevis af jordprøver fra kerner, gav fin overensstemmelse for total mængde DNAPL, selvom der var stor heterogenitet i området. Der kan dog være problemer med brug af PITT til bestemmelse af pool/mobil NAPL. PITT har fået stor opmærksomhed inden for videnskabelige kredse, men metoden er krævende og dyr, hvilket ser ud til at begrænse udbredelse af brug af teknologien, bortset fra på meget store forurenede lokaliteter (US EPA, 2003; ITRC, 2003; Annable, 2008; NRC, 2004).

Metoden giver et estimat for såvel volumen som mætning af (residual) DNAPL i både mættet og umættet zone, men det er nødvendigt at identificere DNAPL-zonen ved hjælp af andre karakteriseringsmetoder. Metoden bør kombineres med f.eks. kerneprøvetagningsteknikker, med detaljeret delprøvetagning på skala med skalaen for teksturvariationer (Parker et al., 2003; TOOL, 2006, US EPA, 2004; Kram et al., 2001).

Hvis PITT bruges til at estimere, hvor effektiv en afværgemetode har været til at fjerne DNAPL, kræver det, at der er sporstofmåling fra før og efter afværge. Det kræver desuden, at afværgemetoden ikke har ændret forholdene i undergrunden på en måde, der påvirker sporstoffernes bevægelse/forsinkelse (US EPA, 2004).

Radon

På nogle få lokaliteter har måling af naturligt forekommende radon-222 været brugt til at indikere DNAPL-tilstedeværelse. Metoden har en høj følsomhed i forhold til at identificere formodede DNAPL-placeringer, idet selv små mængder af residual NAPL kan give et signifikant fald i Rn-222. Tracer test med naturligt forekommende radon-222 kan bruges til at estimere DNAPL-mætningen (US EPA, 2003; ITRC, 2000; Kram et al., 2001).

3.8.3 Danske erfaringer

Der er ikke fundet eksempler på brug af partitioning tracers til karakterisering af DNAPL-kildeområder i de danske sager.

3.8.4 Fordele og ulemper ved partitioning tracer teknikker

Fordele	Ulemper
<i>PITT</i>	
Kan estimere mængde og mætning af (residual) DNAPL.	DNAPL-placeringen skal være kendt Variation i fordelingskoefficienten pga. forskelle i NAPL-sammensætningen kan give fejlestimering af NAPL-mætningen.
	Naturligt organisk kulstof kan forstyrre resultaterne pga. fordeling til andre organiske stoffer end NAPL.
	Sporstoftest forventes at undervurdere faktiske værdier pga. nedsat tilgængelighed til NAPL'en for sporstofferne, samt manglende ligevægt, især i: hydrologiske homogene medier med spredt/sparsom fordeling af NAPL; hydrologiske heterogene medier med ujævn fordeling af NAPL; og områder med høj NAPL-mætning f.eks. pools. Kvantificering af NAPL-massen forudsætter at der er ligevægt, hvilket ikke er sandsynligt for NAPL lag eller pools.
	Tilladelse til injektion i undergrunden kan være påkrævet, samt at opsamle sporstofferne.
	Kilden skal være lille nok, til at boringsafstanden muliggør, at sporstoftest kan laves inden for en fornuftig tidsperiode.
<i>Naturligt forekommende radon</i>	
Kan estimere mætning af DNAPL.	Kræver specialiseret prøvetagning og analyse at måle nøjagtige koncentrationer af Rn-222 i grundvandet.
Rn-222 er naturligt forekommende i undergrunden, så det er ikke nødvendigt at injicere kemikalier, og eksisterende monitoringsboringer kan anvendes til prøvetagning af grundvand.	Kræver god forståelse af geosystem og Rn-222 baggrundskoncentrationer, samt at baggrundskoncentrationen er relativt homogen på lokal skala (f.eks. ikke egnet i områder med radioaktivt affald, eller naturlige uranaflejringer).
Kan give information som kan bruges i design af afværge, samt vurdering af afværgetodens effektivitet.	Kan være svært at få områdespecifikke NAPL/vand Rn-222 fordelingskoefficienter. Geologien skal være relativt homogen. Geologisk variation kan give dårlig korrelation mellem NAPL og Rn-222.
Ligevægt for Rn opnås hurtigt.	Da metoden er ny er der endnu ikke et væsentligt referencegrundlag.
	Grundvandets opholdstid i kildezonen skal være mindst 5 dage, men hellere 10-15 dage.

Referencer til tabel: (Kram et al., 2001; TOOL, 2006; US EPA, 2004; US EPA, 2003; NRC, 2004; ITRC, 2000; Rao et al., 2000; Waterloo DNAPL Course, 1996; Pers. Kom. Höhener, 2009).

3.9 Ligevægtsbetragtninger for koncentration i jord, vand og poreluft

3.9.1 Beskrivelse af metoden

Prøvetagning og måling af koncentrationer i jord, vand og poreluft kan bruges til at vurdere mulig forekomst af DNAPL, ved hjælp af ligevægtsbetragtninger og beregninger. Generelt kan koncentrationer i jord, vand og poreluft være med til at give en god vurdering af udbredelsen af forureningen, og dermed også indkredse, hvor der er større sandsynlighed for tilstedeværelse af DNAPL. En afgørende faktor for potentialet i denne sammenhæng, er diskretiseringen af prøvetagningen. Der vil her udelukkende blive fokuseret på sammenhængen mellem målte koncentrationer, og der vil ikke blive beskrevet metoder til prøvetagning og analyse, da det er uden for projektets rammer. En kort overordnet diskussion af prøvetagningsværktøjer med henblik på mulighed for fin diskretisering er dog givet sidst i afsnittet.

Vand

En ofte brugt metode til at hjælpe med identificeringen af DNAPL-kildezoner er at analysere koncentrationer af opløste stoffer i monitoringsboringer. Placeringen af kildezonen estimeres ud fra koncentrationsfordeling og lokale mønstre i grundvandsstrømningen (Kram et al., 2001).

Selvom der er DNAPL i et område, observeres der i felten sjældent koncentrationer af opløste DNAPL-kemikalier, der er tæt på deres opløselighed. Faktisk påvises DNAPL-kemikalier i områder, hvor der er DNAPL generelt i koncentrationer på under 10 % af deres vandopløselighed i grundvand. Dette skyldes bl.a. faktorer som (US EPA, 1994; Bedient et al., 1999):

- At der kan være opblanding over filteret da DNAPL ofte er heterogent fordelt i tynde lag (se Kapitel 2), og derfor ikke tilstede over hele filteret.
- At der kan være tale om nedsat effektiv opløselighed af enkeltstofferne i tilfælde af NAPL-blandinger (jf. Raoult's lov – se boks 3.1).
- Uensartet grundvandsstrømning.

Den generelle tommelfingerregel (for almindelige filtersatte boringer) er, at der er indikation på tilstedeværelse af DNAPL, hvis koncentration af DNAPL-kemikalier i grundvand, fundet ved kemisk analyse, er større end 1 % af det rene stofs vandopløselighed eller den effektive vandopløselighed. Koncentrationer under 1 % udelukker dog ikke, at der er NAPL tilstede. Koncentrationer over 10 % af den effektive opløselighed indikerer meget stor sandsynlighed for DNAPL-tilstedeværelse. 1 %-reglen har ikke en grundlæggende teoretisk baggrund, men støttes af empiriske resultater. Denne tommelfingerregel indikerer dog kun, at der er DNAPL tæt ved prøvetagningsstedet, og ikke nødvendigvis lige der, hvor prøven er taget (f.eks. kan der ved store DNAPL-områder være koncentrationer over 1 % af den effektive opløselighed et godt stykke nedstrøms kildeområdet). For vandprøver fra diskrete intervaller er der mindre fortynding end for almindelige filtersatte boringer, så der skal en højere procent af opløseligheden til at indikere tilstedeværelse af DNAPL. Generelt skal 1 % tommelfingerreglen bruges med forsigtighed og kun som en del af en evaluering, ikke som en metode der i sig selv angiver om DNAPL er tilstede (Lee et al., 2006; US EPA, 2003; US EPA, 1994; Bedient et al., 1999; ITRC, 2003).

Det antages, at hvis koncentrationen i en porevandsprøve er tæt ved vandopløseligheden for det rene stof (eller for en blanding, den effektive vandopløselighed), så er DNAPL tilstede i umiddelbar nærhed af det sted, hvor prøven blev udtaget (Kram et al., 2001).

Når residual eller pool DNAPL er til stede i den mættede zone, vil den opløste fane herfra reflektere størrelsen og dybden af kildezonen (i modsætning til hvad er tilfældet hvis den opløste fane stammer fra poreluftsforurening). Den opløste fane vil ofte være smal (svarende til DNAPL-kildezonen), pga. af begrænset spredning på tværs af strømningsretningen. Ofte er den mest effektive, og samtidigt sikreste måde (fordi boring i DNAPL-zoner giver risiko for mobilisering af DNAPL), at bestemme den vertikale fordeling af DNAPL-kilder, at undersøge horisontal og vertikal afgrænsning af nedstrøms forureningsfaner. Studier af opløsning fra DNAPL-pools indikerer, at mættede koncentrationer i grundvand kun vil findes lige over en pool, eller i et tyndt lag lige nedstrøms poolen, og i samme højde som denne (Pankow og Cherry, 1996).

Selv hvis koncentrationerne ikke er så høje, at de i sig selv kan indikere DNAPL, kan koncentrationsfordelingen i nogle tilfælde give indikation af DNAPL. Sådanne situationer inkluderer tilfælde, hvor der er bratte ændringer i det vandige forureningskoncentrationsniveau med dybden, koncentrationen af DNAPL-kemikalier stiger med dybden ned gennem jorden (på en måde som ikke kan skyldes advektiv transport), eller opstrøms spildområdet. Det sidste kan skyldes migration af forurennet poreluft, eller DNAPL-bevægelse langs grænseflader der hælder modsat den hydrauliske gradient (US EPA, 1994; Kueper og Davies, 2009).

Jord

Følgende to forhold for jordkoncentrationer fra kemisk analyse kan give en indikation af tilstedeværelse af DNAPL (US EPA, 1994):

- Koncentration af DNAPL-kemikalier i jord som er større end 10.000 mg/kg (svarende til 1 % af jordvægten) indikerer DNAPL, men det kan også være til stede ved meget lavere jordkoncentrationer.
- Koncentration af DNAPL-kemikalier i grundvand, beregnet ud fra fasefordeling og koncentration i jordprøver, som er større end opløseligheden for det rene stof (for NAPL-mix effektiv opløselighed), dokumenterer, at der er DNAPL (se udregning i boks 3.1). Der kan dog være falskt positivt resultat, hvis der er regnet med for lidt sorption.

Boks 3.1: Udregning af hypotetisk porevandskoncentration og vurdering ifht. mulig DNAPL-forekomst, baseret på (Pankow og Cherry, 1996 og US EPA, 1992).

Den hypotetiske porevandskoncentration C_w (mg/L) beregnes ud fra den målte totale jordkoncentration, C_T ($\mu\text{g/g TS}$ (= mg/kg TS))³, ved at antage ligevægtsfordeling mellem forurening i porevand, poreluft og sorberet til jorden, og ud fra antagelsen at DNAPL ikke er til stede. Dette er givet ved ligningen:

$$C_w = \frac{C_T \cdot \rho_b}{K_d \cdot \rho_b + \theta_w + H_c \cdot \theta_a} \quad \text{Ligning 3.0}$$

$C_w > S$ viser mulig tilstedeværelse af DNAPL i prøven.

ρ_b er tørrumvægt af jordprøven (g/cm^3 (=kg/L)), θ_w er vandfyldt porøsitet (volumenfraktion), θ_a er luftfyldt porøsitet (volumenfraktion), K_d er fordelingskoefficienten mellem jord og porevand (cm^3/g (=L/kg)), S er vandopløseligheden og H_c er den dimensionsløse Henry's lov konstant for det pågældende stof og temperatur.

I den mættede zone reduceres udtrykket til: $C_w = \frac{C_T \cdot \rho_b}{K_d \cdot \rho_b + \theta_w}$ Ligning 3.1

I tilfælde hvor DNAPL er en blanding af flere kemikalier skal i stedet for ren fase opløselighed (S) bruges effektiv opløselighed af det pågældende stof ($S_{e,i}$) (begge i mg/L), som beregnes med Raoult's lov:

$$S_{e,i} = X_i \cdot S_i \quad \text{Ligning 3.2}$$

hvor X_i er molfraktion og S_i er vandopløselighed af det pågældende stof i DNAPL-blandingen.

Poreluft

I umættet zone kan poreluftprøver anvendes på tilsvarende måde som vandprøver i mættet zone. Mindre end mættede koncentrationer vil i de fleste situationer forventes i gasfasen, selv om DNAPL er til stede. Observation af nær mættede poreluftskoncentrationer for et givent stof er indikation på, at DNAPL er til stede. I de fleste tilfælde er det kun i, eller meget nær, DNAPL-kildezoner, der ses tæt på mættede poreluftskoncentrationer. At der ikke findes mættede poreluftskoncentrationer betyder ikke, at der ikke er DNAPL tilstede på en lokalitet (Pankow og Cherry, 1996; Kram et al, 2001; TOOL, 2006; US EPA, 2004; Waterloo DNAPL Course, 1996).

Man skal være opmærksom på, at det kan være begrænset, hvor meget DNAPL der er tilbage i umættet zone nogen tid (f.eks. nogle år) efter spildet, fordi fordampning til atmosfæren kan have resulteret i fjernelse af NAPL fra umættet zone. Manglende fund i poreluften udelukker således ikke, at der er et kildeområde i den mættede zone, se også kapitel 2.

³ TS står for tørstof

En tommelfingerregel er at der er indikation på tilstedeværelse af DNAPL hvis organiske gaskoncentrationer fundet i poreluft ved kemisk analyse overstiger 100-1000 ppm (US EPA, 1994).

Poreluftsundersøgelser, der gør brug af både vertikalt såvel som horisontalt fordelt prøvetagning, har størst sandsynlighed for, at kunne give brugbar information, til at identificere DNAPL i den umættede zone (Pankow og Cherry, 1996).

3.9.2 Potentiale for DNAPL-påvisning

Ligevægtsbetragtning/beregningsmetoderne kan ikke påvise DNAPL direkte, men de kan indikere en mulig tilstedeværelse, som kan bekræftes ved andre metoder. Metodens potentiale ligger især i at koncentrationer af jord, vand og poreluft foretages på de fleste grunde der undersøges for forurening, og således foreligger data allerede som der skal vurderes/beregnes ud fra, og selve beregningen og sammenligningen er relativt simpel. Specielt sammenligning af vandprøver med opløselighed, samt ligevægtsberegning på jordprøver, er udbredt som støtte til andre undersøgelser for at påvise DNAPL.

For identifikation af DNAPL kun baseret på beregning ud fra totale jordkoncentrationer, er det nødvendigt at undersøge variabiliteten i de parametre, der bruges til at estimere grænsen for indikation på DNAPL. Det er også vigtigt at parameterværdier er områdespecifikke. Metoden er mindre pålidelig end Sudan IV (Parker et al., 2003).

Analyse af jordprøver er ofte den eneste mulige måde at kvantificere forureningen/DNAPL på. Pålideligheden af denne type vurdering afhænger naturligvis af kvaliteten af de data der benyttes til vurderingen. For jordprøver gælder at den bedste pålidelighed fås ved enten meget høje eller meget lave koncentrationer i jordprøver, hvor sammensætning og opløseligheden af DNAPL'en er kendt (US EPA, 1994; Pankow og Cherry, 1996). Det er desuden optimalt, at K_d måles for relevante jorde og stoffer. Desuden er diskretiseringen af prøvetagningen afgørende for pålideligheden af resultatet.

3.9.3 Danske erfaringer

I de danske sager er ofte foretaget sammenligning mellem observerede høje vandige koncentrationer og opløselighed, samt nogle steder foretaget ligevægtsberegning ud fra jordprøver, for at indikere/påvise DNAPL. Der er også eksempler på brug af høje poreluftskoncentrationer til at lokalisere hotspots og/eller indikation på DNAPL. Jordprøver udvalgt til kemisk analyse er i de danske sager ofte bl.a. valgt ud fra høje PID-udslag (og feltobservationer). Der er desuden eksempler på udtagning af intakte kerner og niveauspecifikke jordprøver med Geoprobe®, samt niveauspecifik vandprøvetagning med Geoprobe® (og CPT) (bl.a. Fyns Amt, 1999; Fyns Amt, 2004a; Region Hovedstaden, 2008a; Københavns Amt, 2005; Region Syddanmark, 2007).

3.9.4 Fordele og ulemper for anvendelse af ligevægtsbetragtninger.

Fordele	Ulemper
Hvis analyser alligevel er lavet er beregning/sammenligning simpel.	Generelt forudsættes at der er ligevægt mellem faserne (jord, poreluft og porevand).
	Store krav til diskretisering.
Jord	
Kvantificeringsmulighed ud fra koncentrationer i jord.	Den største usikkerhed ved beregningen er generelt relateret til usikkerheder for estimeringen af K_d .
	Kritiske faktorer mht. indsamling af jordprøver er prøvetagningsdiskretisering, risiko for krydskontaminering under prøvetagning og udvælgelse af "subsamples" til analyse.
	Hvis der sker dræning af DNAPL fra prøver før analyse (f.eks. under prøvetagning), vil beregning af DNAPL-mætning ud fra analysekoncentrationer være underestimeret, hvis der ikke tages højde for det der er drænet.
Vand	
	Svært at estimere opløseligheden for olie og tjære med stor sikkerhed, da der normalt er mange stoffer tilstede.
	Variierende grundvandshastighed kan give meget varierende opløste koncentrationer i nærheden af NAPL.
	Det er svært at finde den præcise placering af DNAPL ud fra data for opløste koncentrationer, og kildezonens volumen ved brug af disse empiriske tommelfingerregler kan være overestimeret.
Poreluft	
	Ofte svært at fortolke poreluftdata i heterogene aflejringer.

Referencer til tabel: (Pankow og Cherry, 1996; Kram et al., 2001; US EPA, 2004; AVJ, 2001; Parker et al., 2003).

3.9.5 Diskretisering

Både jord og vandprøver kan udtages på mange forskellige måder, men det er uden for projektets rammer at beskrive dem alle her. I det følgende vil der dog blive givet en kort vurdering af diskretiseringsbehov, og herunder vil blive nævnt nogle metoder som kan give en fin diskretisering af prøverne.

DNAPL kan være meget komplekst fordelt i tynde lag (se Kapitel 2), og det kan derfor være lille sandsynlighed for at finde det, hvis diskretiseringen af prøvetagningen ikke er fin. Generelt er det vigtigt at have fokus på diskretiseringen af prøvetagningen. I den forbindelse er f.eks. direct push metoder interessante. Disse kan give dybde-

diskret prøvetagning i jord, poreluft og vand; hurtig stratigrafisk logning og påvisning af forurening ved brug af sensorsystemer. De giver ikke mulighed for en direkte geologisk beskrivelse, hvis der ikke tages kerne. Omvendt betyder det, at der kun er begrænset opboret materiale (forurennet), som skal håndteres (TOOL, 2006; Kram et al, 2001).

Vandprøver

For vandprøver fra filtersatte borer kan det være svært at fortolke opløste koncentrationer pga. ujævn fordeling af DNAPL, opblandingen af grundvand i boringen (som afhænger af længden af filteret), og den effektive opløselighed i tilfælde af DNAPL-blandinger. Generelt har konventionelle monitoringsboringer lille sandsynlighed for at påvise de højeste koncentrationer af opløst forurening i områder med DNAPL, fordi filtrene generelt er for lange, ikke er placeret de rigtige steder, og antallet af filtersatte borer er utilstrækkeligt. Så selvom det kan være en fordel med lange filtre for at øge sandsynligheden for at finde forurening, kan det give vildledende resultater, når det gælder afgrænsning af DNAPL. Det kan også føre til den fejltolkning at hele filterstrækningen har en høj forureningskoncentration (Kram et al., 2001; ITRC, 2003; US EPA, 2003; Pankow og Cherry, 1996).

Direct push (DP) værktøjer og multilevel borer, kan bruges til at lave detaljeret profilering af grundvandskoncentrationer til at lokalisere DNAPL-kilder (spore tilbage til kilden), ved at indsamle vandprøver i mange dybder. Et transekt med prøvetagning både vertikalt og horisontalt kan indsamle et øjebliksbillede billigere end mange monitoringsboringer i sandede aflejringer. Ved brug af direct push udstyr til at lave detaljerede vertikale profiler af den opløste fase nedstrøms en DNAPL-zone, kan der opnås en god diskretisering over dybden, og hermed god information om den vertikale fordeling af DNAPL i den mættede zone. Denne metode giver den største sandsynlighed for at finde de højeste koncentrationer. Det er optimalt at kende stratigrafien for at udvælge prøvetagningsintervaller, når DP metoder benyttes. (Kram et al., 2001; ITRC, 2003; TOOL, 2006; US EPA, 2003; Pankow og Cherry, 1996).

Andre fordele ved DP profiler er at der kan der indhentes oplysninger om hydraulisk ledningsevne med slug test, og metoden er hurtig og relativt omkostningseffektiv. Ulemper er, at den ikke giver oplysninger om geologien, begrænset dybde, og den giver kun et øjebliksbillede af vandkvaliteten (US EPA, 2003).

Passiv sampling kan f.eks. være diffusionsprøvetagning af opløst forurening ind i plasticbeholder, som kan placeres i diskrete dybder. Disse kan benyttes i en stablet opbygning, og hermed give et vertikalt profil af opløste DNAPL-kemikalier gennem et filtersat interval eller borehul (US EPA, 2004). Et andet eksempel på passiv prøvetagning er SorbiCeller, som i et igangværende projekt er ved at blive indbygget i multilevel sampler, så der kan fås niveauspecifikke prøvedata fra flere dybder på samme tid. Ved denne metode fås en gennemsnitskoncentration frem for en øjeblikskoncentration, og det undgås at strømmingen forstyrres, som er tilfældet ved pumpning. Resultater fra afprøvning viser god overensstemmelse mellem forureningsniveau målt med traditionelle vandprøver og SorbiCelle, og der var mindre variation med SorbiCeller end med vandprøver (Kern-Jespersen et al., 2009).

Jordprøver

Til prøvetagning af jordprøver kan f.eks. benyttes direct push metoder som kan give dybdediskret prøvetagning. Kerneindsamling vha. direct push kan være en enkel prøve der indsamles i en ønsket dybde, mens andre typer af direct push udstyr giver mulighed for flere prøver i forskellige dybder. En metode til udtagning af kernepróver som nedsætter risiko for mobilisering af DNAPL er ”Dual tube continuous coring”

(dobbeltrør – både forerør, som bliver stående mens der tages kerner, og kerneprøverør) (TOOL, 2006; ITRC, 2000; US EPA, 2004).

Erfaringsopsamling nævnt i MST (2008) har vist, at intaktprøver (f.eks. udtaget med Geoprobe®) viste højere koncentrationer, og derved gav bedre indtryk af kildestyrken, end almindelige boreprøver.

I et studie af Parker et al. (2003) af fem lokaliteter med DNAPL i sandede akviferer, blev det fundet at for at have en god sandsynlighed for at finde de tynde lag af DNAPL, var det nødvendigt med udtagning af kontinuerte kerner, og prøvetagning fra disse kerner med så tæt vertikal diskretisering som 5 cm eller mindre. I felteksperimenter ved Borden var det nødvendigt med ekstrem fin diskretisering (lille skala) for prøvetagning af kerner og visuel inspektion i kerneprøver for at finde DNAPL-lagene (Parker et al., 2003).

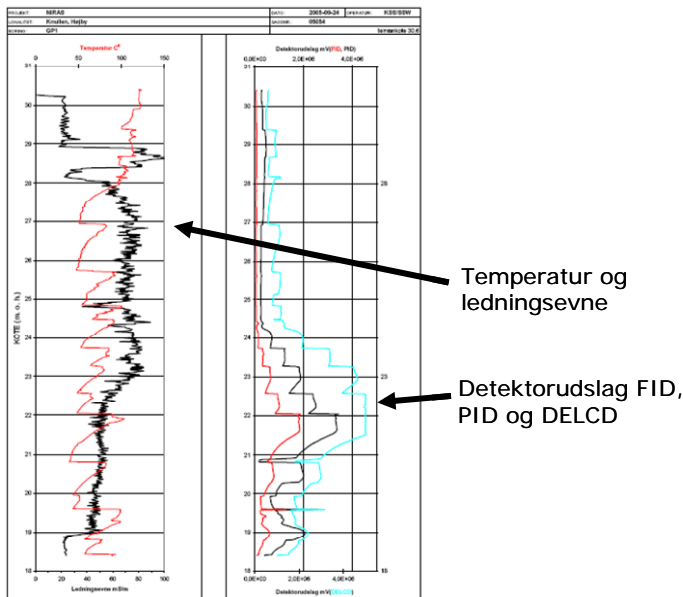
Da der kan være stor heterogenitet i DNAPL-fordelingen indenfor det interval af kerneprøver, som er udvalgt til kemisk analyse, kan det med standardteknikker til prøvetagning og analyse af jordkerner være svært direkte at finde koncentrationer som indikerer DNAPL. Det har været foreslået at homogenisere hele det vertikale interval som er af interesse, og udtage en delprøve heraf til analyse; at ekstrahere hele intervallet af kernemateriale i et opløsningsmiddel; eller udtage en mindre kerne af den større kerne. Disse metoder giver et interval-gennemsnit for forureningskoncentration af DNAPL'en og er derfor mest anvendelige til at integrere over et område for at estimere samlet masse i kildezonen. Hvis det i stedet er udbredelsen af DNAPL-kildeområdet, der skal findes, skal de opblandede prøver vurderes med omhu, fordi tynde lag af DNAPL vil være fortyndet over det interval, der er udtaget prøve fra. Afhængigt af materialet i magasinet og estimeret tykkelse af tilstedeværende DNAPL-lag, samt tykkelse af det vertikale udsnit, er det nødvendigt, at homogeniserede koncentrationer eller gennemsnitlige måtninger, der anses for repræsentative for tilstedeværelse af DNAPL, justeres svarende til forholdene. I stedet for at homogenisere prøverne, kan der laves prøvetagning med høj opløsning inden for profilet, men det kan være dyrt og give mange prøver med lav koncentration. Store besparelser kan opnås ved at bruge Sudan IV til at screene kernematerialet før laboratorianalyser (Annable, 2008).

3.10 Membrane Interface Probe (MIP)

3.10.1 Beskrivelse af metoden

Membrane Interface Probe (MIP) er udviklet af Geoprobe Systems®. Metoden giver in-situ påvisning af flygtige organiske stoffer (VOC) i undergrunden, og kan bruges til indirekte indikation af tilstedeværelse af NAPL. Metoden er baseret på direct push teknologi, hvor der er indsat en permeabel fluorocarbon polymer membran i sondespidsen. Det er en tynd membran lavet af metal og polymer. Sonden opvarmes (80-125 °C) og føres ned gennem jorden, hvorved VOC fordampes i jorden omkring den. VOC, der diffunderer gennem membranen føres af en inert bæregas op til overfladen til en eller flere detektorer. Detektorerne kan være flamme-ionisationsdetekter (FID), photo-ionisationsdetekter (PID), ”dry electrolytic conductivity detector” (DEL-CD), XSD og / eller ”ion trap mass spectrometer” (ITMS⁴). DEL-CD og XSD er halogen sensitive detektorer. ITMS muliggør måling for specifikke ioner og dermed stoffer. MIP skelner ikke mellem opløst og ikke-vandig VOC, og hverken identificerer (medmindre den er udstyret med ITMS) eller kvantificerer specifikke VOC. Metoden giver en registrering over relative VOC-koncentrationer med dybden. PID er især følsom overfor aromatiske kulbrinter og chlorerede aromater, og rimeligt følsom overfor chlorerede ethener, hvorimod chlorerede ethaner ikke detekteres. FID er følsom overfor alkaner, mens DELCD og XSD kun detekterer halogenerede stoffer som chlorerede forbindelser. DELCD og XSD har en meget høj følsomhed for stoffer med flere halogen. Kombination af PID og en halogensensitiv detektor anbefales, da halogensensitive detektorer ofte giver fuldt udslag ved forholdsvis lave koncentrationer, sammenholdt med koncentrationer der indikerer DNAPL (AVJ, 2001; TOOL, 2006; Lee et al, 2006; Kram et al., 2001; US EPA, 2004; AKP, 2006; Gilmore et al., 2009). Et eksempel på resultat fra MIP sondering ses af Figur 3.3.

⁴ ITMS svarer til den detektor som anvendes ved MIMS metode for poreluft/grundvandsprofilering



Figur 3.3: Eksempel på et resultat fra MIP sondering (Region Syddanmark, 2007).

MIP kombineres ofte med en elektrisk ledningsevnesensor for samtidig karakterisering af geologisk lagfølge (TOOL, 2006; US EPA, 2003).

3.10.2 Potentiale for DNAPL-påvisning

MIP kan give en indirekte indikation på tilstedeværelse af NAPL ud fra høje udslag målt med MIP-sonden. For at indikere DNAPL skal der korreleres til det generelle interval for ppm-aflæsning som svarer til tilstedeværelse af DNAPL, f.eks. ved sammenligning med jordprøver. Det maksimale udslag er dog afhængigt af forskellige faktorer herunder lokal geologi (f.eks. fugtighed og jordart), og vil derfor variere fra sted til sted. Sonder som MIP giver mulighed for at lokalisere zoner med høj koncentration af chlorerede opløsningsmidler, men det er ikke sandsynligt at der kan skelnes mellem zoner med høj grad af sorption og DNAPL, mellem mobil og residual DNAPL, eller vertikal adskillelse af tynde lag af DNAPL. (AVJ, 2001; US EPA, 2004; Parker et al., 2003).

MIP-sondering er hurtig at lave ifht. at lave borer med efterfølgende prøvetagning, så det er egnet til screening for at finde områder til fokuseret udvidet prøvetagning. Metoden kan f.eks. bruges til at hjælpe med at afgrænse (NAPL) kildeområder, hvilket i et eksempel er gjort i et DNAPL-område ved kombination mellem MIP og jordprøver (MST, 2008; US EPA, 2003; Griffin og Watson, 2002; Lee et al., 2006).

Ved sammenligning mellem MIP (påvisning af høje koncentrationer og ledningsevne) og Waterloo Profiler (direct push metode med udtagning af vandprøver og måling af hydraulisk ledningsevne), er det fundet, at Waterloo Profiler har en langt større følsomhed overfor tynde indlejrede sand- eller lerlag. Det er lykkedes at trække Waterloo Profiler tilbage til en lille indlejret sandslire og udtage mobil DNAPL (Pitkin, 2009).

3.10.3 Danske erfaringer

Generelt er der bred erfaring med brug af MIP i Danmark, men erfaringerne fra kildeområder er begrænsede. Dette skyldes den høje koncentrationsfølsomhed, og risikoen for at mobilisere DNAPL. MIP har dog bidraget til at udpege områder med særlig kraftig forurening og dermed potentiel DNAPL i nogle af de danske undersøgelser af DNAPL-områder, der er gennemgået i litteraturudredningen (Københavns Amt, 2004a; Region Hovedstaden, 2008d; Region Syddanmark, 2007; AKP, 2006).

Det er en generel erfaring, at der nogle steder er rimelig overensstemmelse mellem resultater fra MIP-sondering og traditionelle undersøgelser (som jord- og vandprøver), mens der i andre områder ikke er overensstemmelse. Det kan skyldes naturlig rumlig variation i forureningsudbredelse, men kan ikke altid forklares.

Der er eksempel på MIP-sondering der er sammenlignet med akkrediterede analyser for jord/vand/luft, og herudfra opsat lokalitetsspecifik grænse for hvornår MIP indikerer risiko for DNAPL (Københavns Amt, 2004a).

Der foretages traditionelt ikke kalibrering af MIP detektorerne, hvilket giver problemer med sammenlignelighed ved monitorering/oprensning. Det er derfor vigtigt at kalibrere før og efter.

3.10.4 Fordele og ulemper ved MIP

Fordele	Ulemper
Bred tilgængelighed.	Direct push inkl. MIP kan kun bruges i ukonsoliderede materialer, dvs. ikke i hårde bjergarter (inkl. kalksten).
Mulighed for samtidig logning af VOC og jordens konduktivitet.	Maksimalt koncentrationsudslag indikerer ikke med sikkerhed tilstedeværelse af NAPL.
Nyttig til at afgrænse NAPL kildeområder.	Hvis DNAPL-fase chlorerede opløsningsmidler er til stede under højt tryk er der risiko for at cellen kollapse fordi de kan blødgøre svejsningen af membranen.
Giver hurtig screening af området, og har en god opløsning.	Kvalitative analytiske data. Designet til flygtige forureningstyper.
Relativ billig.	Risiko for krydskontaminering ved nedpresning.
Fungerer i mættet og umættet zone.	
Kan kombineres med litologiske sensorer.	

Referencer til tabel: (US EPA, 2004; AVJ, 2001; TOOL, 2006; Kram et al., 2001; US EPA, 2003).

3.10.5 Lignende metoder

Der er udviklet andre metoder, der minder om MIP. Generelt er der tale om relativt nyere metoder, eller metoder der af anden grund ikke har været bredt anvendt. Der er ikke fundet mange eksempler på anvendelse til karakterisering af DNAPL i litteraturstudiet. Begrænset udbredelse kan måske skyldes mindre tilgængelighed/anvendelighed, eller højere omkostninger end MIP.

Disse metoder adskiller sig generelt fra MIP ved at detektorer er placeret i proben, frem for oppe på jorden, eller at der trækkes en vand/jordprøve ind i sonden og stofferne overføres til gasfase ved purge and trap eller opvarmning (SERDP, 2003; Kram et al., 2001; US EPA, 2004).

3.11 Geofysiske metoder

Nogle få geofysiske metoder har været forsøgt til direkte påvisning af DNAPL, men metoderne har størst potentiale til at vurdere geologisk lagfølge. Det sidste er særdeles relevant, men ikke emnet for denne rapport. En opsummering af en række relevante metoder findes f.eks. i US EPA (2004). Derfor fokuseres her (udover danske erfaringer) udelukkende på potentialet af metoder, der har været anvendt til mere direkte påvisning af DNAPL.

3.11.1 Beskrivelse af metode

Der er et stort udvalg af geofysiske metoder, som kan bruges i forbindelse med karakterisering af grunde forurenet med DNAPL. Primært er disse metoder anvendelige til at vurdere den geologiske lagdeling i området, hvilket kan bidrage til at identificere foretrukne transportveje for DNAPL's. Endelig anvendes geofysiske metoder til at lokalisere nedgravede tanke/tromler. Generelt består geofysiske metoder af en energikilde og et antal modtagere. Energiimpulser (f.eks. elektromagnetiske eller akustiske) transmitteres til og forplantes igennem undergrunden, enten reflekteres eller brydes af grænsefladen mellem lag eller materialer med forskellige egenskaber for signaltransmission, og de reflekterede signaler modtages flere steder. Data analyseres for at identificere uregelmæssigheder, som kan repræsentere mulige transportveje og mulige områder med DNAPL (US EPA, 2004; US EPA, 1994; Kram et al., 2001).

Der har i særlige situationer været nogen succes med at benytte forskellige geofysiske metoder til at lokalisere DNAPL og karakterisere udbredelsen (både ved overflade- og borehulsmetoder), men evnen til at gøre dette kan være begrænset og generelt er resultaterne varierende og problematiske at fortolke. Det er ikke sandsynligt at opnå direkte påvisning af DNAPL med geofysiske metoder (Annable, 2008; US EPA, 2004; US EPA, 2003).

For en præcis fortolkning kræver mange overfladeundersøgelsermetoder kalibrering af geofysiske data med data fra nærliggende borehul (US EPA, 2004). Dette er dog normalt tilgængeligt ved forureningsundersøgelser. Borehulsmetoder kan generelt give bedre opløsning med dybden end overflademetoder.

3.11.2 Potentiale for DNAPL-påvisning

Som beskrevet ovenfor kan geofysiske metoder generelt ikke anvendes til direkte påvisning af DNAPL, men nogle metoder har vist potentiale til mere direkte påvisning.

”Neutronprobe”: Følsom overfor chlorerede stoffer, eller stoffer med et højt indhold af hydrogen. Metoden påviser fysiske ændringer der kan skyldes DNAPL, idet hydrogen- og chlor-atomer fra DNAPL interagerer med neutronerne (som udsendes fra sonden) ligesom vand. Hvis boringen går igennem et område med DNAPL, kan det vise et højere ”vandindhold” end forventet, og kan dermed fokusere yderligere undersøgelser på området. I et feltforsøg med udslip af PCE blev det vist, at borehuls neutron ”logging” kan være effektiv til direkte påvisning af DNAPL, der består af chlorerede forbindelser (US EPA, 2004; Pankow og Cherry, 1996).

Refleksionsseismik med amplitude versus offset (AVO) og resistivitetsmetoder har begge dokumenterede resultater for andre anvendelser, men brug i forbindelse med

DNAPL-miljøundersøgelser er relativt ny og på forsøgsniveau (2004). Metoderne er begge ret dyre, og i forbindelse med miljømæssige undersøgelser har brugen generelt været begrænset til at estimere DNAPL-volumen efter at DNAPL er identificeret ved andre metoder (US EPA, 2004).

Refleksionseismiske metoder måler densitetsforskelle som kan være forårsaget af tilstedeværelse af DNAPL i jordmatricen. Anvendelse af seismiske metoder kan give en visualisering i høj opløsning af et stort område, hvor der kan være DNAPL tilstede. AVO er udbredt i olie-undersøgellesindustrien, men i undersøgelser af DNAPL er seismisk refleksion med AVO i demonstrationsfasen (som nævnt ovenfor). Der er eksempler fra USA (f.eks. Savannah River) på at metoden har været brugt til at påvise DNAPL i felten. "Cross borehole seismics" er stadig på undersøgelsesstadiet, men har formodentligt potentiale til at lokalisere store DNAPL-masser, dette er dog ikke bevist (US EPA, 2004).

Elektrisk resistivitet kan påvise ændringer i undergrunden, som kan skyldes DNAPL, da DNAPL, i modsætning til vand, er ikke-ledende (elektrisk resistiv), og i særlige tilfælde er det muligt, at metoden kan måle en stor DNAPL-masse som en anomali i resistivitet. Desuden gælder ligesom for andre geofysiske teknikker at "DNAPL-anomalien" generelt ligger indenfor den normale baggrundsvariation, og derfor er svært at skille ud (US EPA, 2004).

"Complex resistivity" måler både standard resistivitet og elektrokemisk respons af materialerne i undergrunden på den tilførte strøm (påviser forskelle i "chargeability" (evne til opladning) hovedsageligt på grund af kemisk og fysisk opbygning af jordmatricen). Organiske kemikalier i jord der indeholder særlige lertyper udviser forskellig "chargeability" værdier fra den samme jordmatrice med vand eller luft. Metoden har været brugt til at indikere tilstedeværelsen af NAPL på et meget begrænset antal forurenede grunde (US EPA, 1994; US EPA, 2004).

"Electromagnetic (EM) conductivity" har været brugt til at indikere tilstedeværelsen af NAPL på et meget begrænset antal forurenede grunde. Metoden kan indikere en lavere ledningsevne end forventet i en given jord, og rette undersøgelser mod unormaliteten. DNAPL er generelt ikke-ledende, og hvis de er til stede i tilstrækkelig mængde kan de ændre den elektriske ledningsevne af matricen de er i. EM værktøjer kan muligvis påvise denne ændring, men det er ikke sikkert de gør det, og de er ikke anbefalet som værktøj til at påvise denne ændring (US EPA, 2004; US EPA, 1994).

"EM offset logging" er specielt interessant i forbindelse med påvisning af DNAPL fordi den kan lave et 3D billede af uregelmæssigheder i undergrunden. Metoden er stadig (i 2004) regnet for at være på det eksperimentelle udviklingsstadiet, men den har haft begrænset succes med at identificere almindelige DNAPL's som tjære og opløsningsmidler (TCE) (US EPA, 2004).

Nogle DNAPL's (inkl. PCE og TCE) har dielektriske egenskaber og kan derfor findes som klare/lyse pletter eller anomalier ved brug af georadar. Metoden har været brugt til at indikere tilstedeværelsen af NAPL på et meget begrænset antal forurenede grunde, og der har været blandet succes med at lokalisere DNAPL afhængigt af forholdene i området, samt størrelsen og kemien af den tilstedeværende DNAPL. I et kontrolleret DNAPL-spild i et sandmagasin i felten blev (overflade-)georadar brugt sammen med andre geofysiske metoder (de andre var borehulsmetoder), og herved blev migrationen af DNAPL og udviklingen over tid af DNAPL-fordelingen i kilden målt. Det blev fundet, at vandindhold i jorden var den faktor, der havde størst indflydelse på reproducerbarhed af data fra Georadar, og de bedste data blev fundet ved mindst vandmættede forhold. I et nyt feltforsøg med kontrolleret DNAPL-spild

blev Georadar brugt til at måle reduktion i DNAPL-masse over tid i 66 måneder. Georadar har altså i nogle tilfælde været effektiv til at vurdere ændringer i DNAPL-fordeling, men det er usikkert, om det kan påvise tilstedeværelse og fordeling af DNAPL, hvis ikke der er nøjagtige baggrundsmålinger fra før spild at sammenligne med (ITRC, 2000; US EPA, 2004; US EPA, 1994; Hwang et al., 2008; Pankow og Cherry, 1996).

Cross-well radar er baseret på samme princip som georadar. Antenner sænkes ned i en boring, og radarbølger transmitteres fra en antenne i den boring, til en antenne i en anden boring. I en felttest har det været demonstreret at cross-well radar kunne bruges til at karakterisere store DNAPL-masser i den mættede zone (ITRC, 2000).

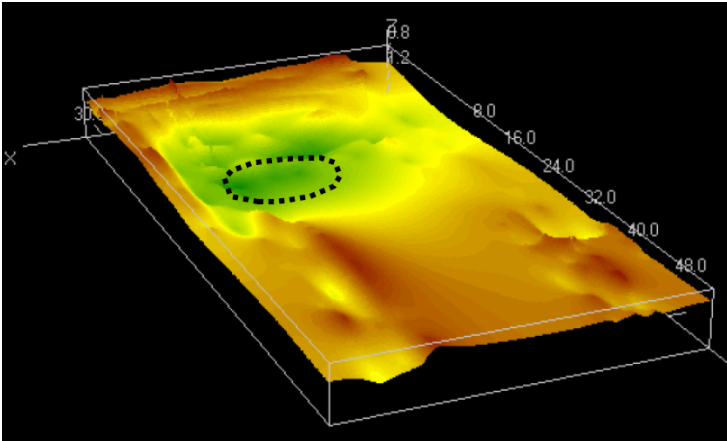
For alle geofysiske metoder gælder, at for at påvise DNAPL kræves det, at der er nok DNAPL til stede til, at det kan give en tilstrækkelig geofysisk kontrast til omgivelserne, således at metoden detekterer det som en anomali. Dette kan forekomme, men er sjældent. Det kan være en fordel først at bruge andre metoder til at lokalisere DNAPL'en, og så vurdere udbredelsen med geofysiske metoder, ved at identificere hvordan den kendte DNAPL-anomalitet ser ud, og prøve at genfinde det andre steder (US EPA, 2004).

3.11.3 Danske erfaringer

Ved Knullen har det været forsøgt at anvende borehuls geofysiske undersøgelser til at finde DNAPL (Region Syddanmark, 2007), men det ser ikke ud til at være fundet ved metoden. Herudover er der ikke fundet eksempler på brug af geofysiske metoder til forsøg på direkte påvisning af DNAPL i de danske referencer.

Der er derimod ved nogle lokaliteter blevet brugt geofysiske metoder til kortlægning af geologi, og der er sandsynligvis et stort potentiale i at koble geofysiske metoder og konceptuelle modeller for DNAPL-spredning. Der er fx ved Knullen og Rødekro brugt geofysik (MEP-profilering, og ved Knullen også reflektionsseismik) til kortlægning af geologisk lagdeling/lag af moræner (Region Syddanmark, 2007; Sønderjyllands Amt, 2005).

Georadar har desuden været brugt flere steder i Danmark i forbindelse med undersøgelse for chlorerede opløsningsmidler. Georadar er en hurtig, detaljeret metode til kortlægning af et stort fladeområde f.eks. overfladen af ler (hvor der er lag af sandet fyldt over moræner), og har ved at identificere hældning eller fordybninger i moræner hjulpet med at bestemme spredningsveje for DNAPL. Metoden kan desuden supplere oplysninger fra boringer, mindske antallet af boringer og hjælpe med placering af boringer, samt hjælpe med at finde nedgravede beholdere, rør mv. som kan have betydning for forureningen. Det anbefales at anvende Georadar tidligt i en undersøgelse, og det anslås at omkostningerne tit vil være mindre end hvad der svarer til et par forkert placerede boringer. Undersøgelsen efterlader overfladen intakt (Albinus, 2007). Et eksempel på kortlægning af leroverflade med Georadar ses af Figur 3.4.



Figur 3.4: Dybde til moræner (m.u.t.) kortlagt med Georadar (stiplet område viser område med høje forureningskoncentrationer i vand i moræneleren). Figuren er fra (Albinus, 2007).

Georadar udstyret, der blev anvendt, er et elektromagnetisk apparat med en antenne, som er forbundet med en bærbar computer. Der udsendes elektromagnetiske radiobølger, som dæmpes i jorden i forhold til dennes elektriske resistivitet (i moræner kommer signaler normalt maksimalt ned i 3-4 m dybde). Det bedste resultat opnås ved god kontrast mellem lagene, f.eks. fed moræner under umættet, sandet fyld; desuden kan Georadaren ikke trænge igennem elektrisk ledende lag. På baggrund af indsamlede data laves konturering af profilerne, f.eks. konturering af dybde til moræner (Albinus, 2007).

3.11.4 Fordele og ulemper ved geofysiske metoder

Fordele	Ulemper
For nogle metoder mulighed for detaljeret horisontal beskrivelse af geologi på store forurenede lokaliteter for begrænset udgift sammenlignet med kortlægning ved boringer. For nogle metoder mulighed for vertikal beskrivelse af geologi.	Problematiske at skelne mellem NAPL og relevant geologi uden at have baggrundsmåling. Opløsningen af de geofysiske metoder er sjældent god nok til at kunne se tynde foretrukne transportveje for DNAPL, eller små lommer med DNAPL. Det er generelt ikke sandsynligt at påvise DNAPL direkte med geofysiske metoder.

Referencer til tabel: (US EPA, 2004; Albinus, 2007; US EPA, 2003).







3.12 Opsamlende vurdering af metoder




I det følgende gives en opsamlende vurdering af de gennemgåede metoder. Vurderingen er lavet ud fra forskellige kriterier, og vises i nedenstående tabeller.

3.12.1 Dokumenteret påvisning af DNAPL

Der er lavet en vurdering ud fra niveau af fundet dokumentation for påvisning/indikation af DNAPL med metoden (højt, mellem og lavt niveau er angivet ved farverne grøn, gul, rød), inkl. angivet fundne danske eksempler på brug af metoden ved DNAPL-undersøgelser (markeret med flag). Se Tabel 3.2.

Tabel 3.2: Vurdering af metoder ud fra niveau af fundet dokumentation for påvisning/indikation af DNAPL med metoden. Som generelt i rapporten er fokus på chlorerede opløsningsmidler.

Direkte metoder	Indirekte metoder
Observation af DNAPL: 	Beregning / sammenligning ud fra analysekoncentrationer: 
➤ i vand/vandprøver fra filtersatte boringer og lignende	➤ Jord
➤ i jordprøver/kerneprøver	➤ Vand
Hydrofob farvetest (primært Sudan IV) 	➤ Poreluft
Hydrofobe fleksible membraner 	Membrane Interface Probe (MIP) 
Videokamerametoder:	Geofysiske metoder 
➤ Optisk televiewer	
➤ In situ kamera	
Laser Induced Fluorescence (LIF)	
Raman spectroscopy	
Partitioning tracers test	
➤ PITT (Partitioning Interwell Tracer Test)	
➤ Naturligt forekommende radon	

Niveau af fundet dokumentation for påvisning/indikation af DNAPL:  Høj  Mellem  Lav

Fundet brugt i Danmark: 

Som det ses af tabellen er de metoder der er vurderet at have den højeste grad af dokumentation for påvisning/indikation af DNAPL for direkte metoder: observation ud fra vand/vandprøver, hydrofob farvetest med Sudan IV og hydrofobe fleksible membraner og PITT. For de indirekte er det sammenligning ud fra analyser på jord og vand, samt undersøgelser med MIP (kombineret med andre metoder).

3.12.2 Anvendelighed i relation til geologiske forhold og undersøgelsesfaser

I Tabel 3.3 er metoderne vurderet i forhold til muligheden for at benytte dem under forskellige geologiske forhold (sand, moræner og kalk), samt i relation til i hvilke undersøgelsesfaser de kan være relevante at benytte. Undersøgelsesfaserne er opdelt i:

- 1) Indledende undersøgelser (V2-undersøgelser der normalt består af 1-3 boringer).
- 2) Videregående undersøgelse (inkl. supplerende videregående undersøgelse).
- 3) Afværgeresager (dimensioneringsgivende undersøgelser – sager som er prioriteret til afværge).

Det er angivet med smileys om metoden vurderes anvendelige i den pågældende geologi: 😊: kan benyttes, 😊: kan måske benyttes, ☹️: kan ikke umiddelbart benyttes. Undersøgelsesfaser hvor metoden vurderes at kunne være relevant at bruge er nævnt.

Tabel 3.3: Vurdering af metoder kun i forhold til om metoden kan anvendes i de forskellige geologier, og i hvilke undersøgelsesfaser metoden vurderes at være relevant.

	Metode	Sand	Moræner	Kalk	Undersøgelsesfaser
Direkte	Observation af DNAPL:				
	➤ i vand/ vandprøver fra filtersatte boringer mv.	😊	😊	😊	1,2,3
	➤ i jord-/kerneprøver	😊	😊	😊	1,2,3
	Hydrofob farvetest (primært Sudan IV)	😊	😊	😊	1,2,3
	Hydrofobe fleksible membraner	😊	😊	😊	2,3
	Videokamerametoder:				
	➤ Optisk televiewer	☹️	☹️	😊	2,3
	➤ In situ kamera	😊	😊	☹️	2,3
	LIF	😊	😊	☹️	2,3
	Raman spectroscopy	😊	😊	☹️	-
Indirekte	Partitioning tracers:				
	➤ PITT	😊	☹️	☹️	3
	➤ Naturligt forekommende radon	😊	😊	😊	2,3
	Sammenligning ud fra analyser:				
	➤ Jord	😊	😊	😊	1,2,3
	➤ Vand	😊	😊	😊	1,2,3
	➤ Poreluft	😊	😊	😊	1,2,3
	MIP	😊	😊	☹️	2,3
Geofysiske metoder	😊	😊	😊	2,3	

3.12.3 Diskretisering

Med hensyn til diskretisering kan metoderne opdeles i nogle grupper hvor der for observation af DNAPL, hydrofob farvetest, naturligt forekommende radon og sammenligning ud fra analyser er tale om en prøveudtagning, hvor høj diskretisering er mulig men giver en høj omkostning. For metoder som de hydrofobe fleksible membraner, videometoder, LIF og MIP er der tale om metoder, som i sig selv har en

høj vertikal diskretisering. PITT er en lidt anden type måling, som ikke umiddelbart giver en så høj diskretisering, men til gengæld et mere integreret resultat over et større område. For de geofysiske metoder er diskretiseringen forskellig fra metode til metode.

3.12.4 Samlet vurdering

For alle metoderne kræver påvisning af DNAPL, at det er til stede nøjagtigt, hvor der undersøges. Dette kan især være problematisk for metoder med punktprøvetagning, idet de har større risiko for at ramme forbi steder med DNAPL end de mere kontinuerte metoder. Dette skal ses i sammenhæng med den ofte meget heterogene fordeling af DNAPL i tynde lag og sprækker. Det vurderes ikke så problematisk for PITT da det dækker et større område.

Det forventes at det bedste resultat for karakterisering af DNAPL-kildeområder opnås ved at kombinere metoder med prøveudtagning, med kontinuerte metoder med høj diskretisering.

4 Massebestemmelse for DNAPL

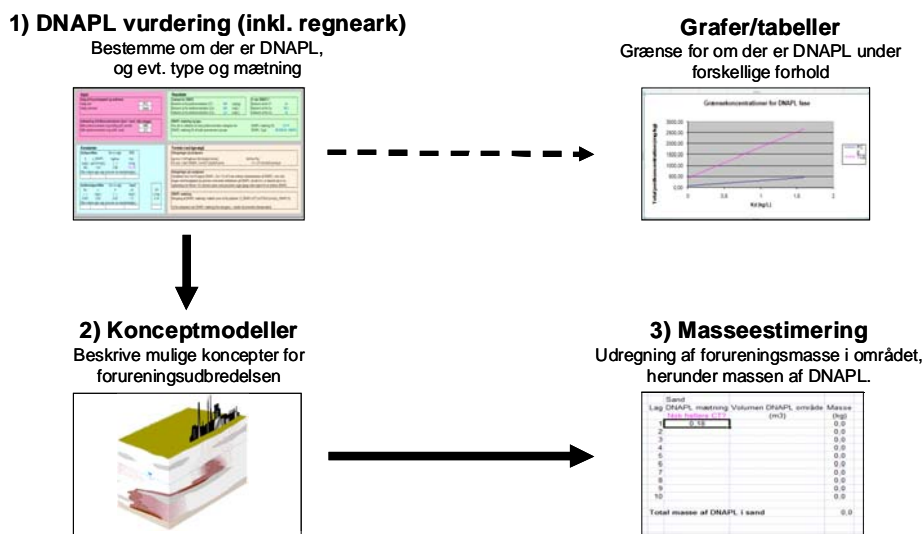
En vigtig del af karakteriseringen af forurenede områder er at bestemme massen af forurening, f.eks. chlorerede opløsningsmidler. Dette er både vigtigt i forbindelse med risikovurdering og oprensning/remediering af forureningen. I tilfælde, hvor der er DNAPL vil det have væsentlig betydning for områdets samlede forureningsmasse.

I forbindelse med udarbejdelsen af dette kapitel er opsat et regneark i Excel, der hurtigt kan give indikation af, om der er DNAPL i en vand- eller jordprøve i mættet zone (der er ikke fokus på umættet zone da den resterende DNAPL i umættet zone ofte vil være begrænset, se afsnit 2.2.1).

4.1 Overblik over procedure

Da tilstedeværelse af DNAPL har afgørende betydning for forureningsmassen, er det første skridt i estimeringen af massen at afgøre, om der er DNAPL tilstede, og i så fald i hvilken mætning, og i hvor stort et område. Herefter kan forureningsmassen bestemmes ved en beregning baseret på data fra hele området.

Ud fra ovenstående betragtning er masseestimeringsprocessen opdelt i tre faser som ses af Figur 4.1.



Figur 4.1: Flowdiagram for estimering af DNAPL-masse.

- DNAPL-vurdering:** Prøver vurderes mht. DNAPL ved beregning ud fra jord- og vandprøver. Ud fra jordprøver estimeres evt. DNAPL-mætning. Sideløbende ses på data fra andre benyttede metoder, der kan hjælpe med karakteriseringen af DNAPL (se kapitel 3).
- Konceptuelle modeller:** Ud fra DNAPL-vurderingen, generel konceptuel viden om DNAPL-transport og spredning (se kapitel 2), geologi, og øvrig karakterisering opsættes en eller flere konceptuelle modeller for forureningsudbredelse, især DNAPL.
- Masseestimering:** Ud fra de konceptuelle modeller estimeres volumener med forskellige forureningskoncentrationer. Der er fokus på volumener med residual

eller mobil DNAPL af chlorerede opløsningsmidler. Herudfra udregnes samlet masse.

4.2 DNAPL-vurdering

DNAPL-tilstedeværelse kan bestemmes/indikeres med mange forskellige metoder (beskrevet i kapitel 3). Blandt disse er indirekte bestemmelse/indikation ud fra forureningskoncentrationer i jord-, vand- og poreluftsprøver og brug af ligevægtsberegninger. Der er i forbindelse med dette projekt opsat et regneark, der kan foretage disse ligevægtsberegninger for den mættede zone.

4.2.1 Intro til regneark

I det følgende gives en kort introduktion til det opsatte regneark til DNAPL-vurdering. Vejledning til regnearket kan ses i bilag 2, som også beskriver bagvedliggende beregninger mv.

Layout af det opsatte regneark ses af Figur 4.2.

The spreadsheet interface is divided into five main sections:

- Input (Pink):**
 - Valg af forureningsstof og sediment: Vælg stof (PCE), Vælg sediment (Sand).
 - Indtastning af koncentrationer: Målt jordkoncentration (mg/kg TS), Målt vandkoncentration (mg/L).
- Resultater (Green):**
 - Grænse for om der er DNAPL: Bestemt ud fra jordkoncentration (C_T) 83 (mg/kg TS), Bestemt ud fra vandkoncentration (C_w) 240 (mg/L), Indikeret ud fra vandkoncentration (C_w) 2.4 (mg/L).
 - Er der DNAPL?: Prøve 1, Prøve 2, Prøve 3.
 - Indikeret DNAPL mætning og type ud fra total koncentration i jord (C_T): Hvis C_T viser DNAPL, udregnes DNAPL mætning S_{DNAPL} (%), Indikeret DNAPL type.
- Konstanter (Light Blue):**
 - Støvspejlbøtte: Der er valgt PCE. S (mg/L) (g/cm³ = kg/L), K_{oc} (L/kg). Values: 240, 1.83, 2.88, 142.96.
 - Sedimentspejlbøtte: Der er valgt Sand. K_d (L/kg). Values: 0.001, 2.85, 0.35, 1.72.
- Ligninger (ved ligevægt) (Orange):**
 - Udregninger på jordprøve: log K_{oc} = 1.04 * log K_{ow} - 0.84 (Abdul's formel), K_d = K_{oc} * f_{oc}. Grænse for DNAPL: S = (C_T * f_{oc}) / (K_d * f_{oc} + 1) ⇔ C_T = S * (K_d * f_{oc} + 1) / f_{oc}.
 - Udregninger på vandprøve: Vandprøver hvor C_w > S angiver DNAPL. C_w > 1 %, af S kan indikere DNAPL (i nærheden), men skal bruges med forsigtighed og sammen med andre indikationer på DNAPL, da det bl.a. er baseret på en vis opblanding over filteret. For diskrete prøver skal procenten nogle gange være højere for at indikere DNAPL.
 - DNAPL mætning: Beregning af DNAPL mætning i mættet zone ud fra jordprøve (for kun 1 stof i DNAPL-fasen): S_{DNAPL} = (C_T * f_{oc} - S * (K_d * f_{oc} + 1)) / (K_d * f_{oc} * 100%). Ud fra vandprøver kan DNAPL mætning ikke beregnes, i stedet må anvendes literaturværdi.
- Omregning mellem vand- og total koncentration i jord i mættet zone (Yellow):**
 - Formler: C_T (mg/kg TS), C_w (mg/L). Bemærkning: Fra C_T til C_w: C_w = (C_T * f_{oc}) / (K_d * f_{oc} + 1). Fra C_w til C_T: C_T = C_w * (K_d * f_{oc} + 1) / f_{oc}.
 - OBS: Hvis der er DNAPL (som ikke er med i vandprøven) vil omregning fra C_w til C_T underestimere C_T, da C_w højst kan være lig S hvis der ikke er DNAPL i prøven.

Figur 4.2: Layout af regneark til DNAPL-vurdering

Regnearket er opdelt i fem bokse (se Figur 4.2): Input, Resultater, Konstanter; Ligninger og Omregning mellem vand og total koncentration i jord i mættet zone.

Input og Resultater

Når der i Input vælges stof og sediment udregnes grænser for ved hvilke koncentrationer, der vil være DNAPL under de valgte forhold (stof og sediment), og når der indtastes koncentrationer, angives det, om DNAPL forventes ud fra disse. Begge dele vises under Resultater.

Indtastes en total jordkoncentration (C_T) fås resultat for, om der er DNAPL bestemt ud fra denne. Desuden udregnes, hvis der er DNAPL, mætningen i prøven, og angives, om der forventes at være tale om residual eller pool. Det er dog vigtigt at være opmærksom på, at den mætning, der beregnes (og dermed bruges som baggrund for vurdering i regneark af, om der er residual eller pool) er et gennemsnit for prøven. Det vil sige, at det er muligt (især i sedimenter med meget tynde lag af DNAPL, f.eks. moræneler), at der kun har været DNAPL i små sprækker/sandslirer i prøven, og at den mætning, der udregnes, derfor er mindre end den reelle mætning i

sprække/sandslire. Tilsvarende gælder, at der kan være tynde lag af residual fase, der ikke erkendes som DNAPL, og tynde lag af mobil fase der fejltolkes som residual.

Den reelle DNAPL-mætning i f.eks. sprækker i moræneler kan forsøges at estimere ved at dividere den beregnede gennemsnitlige mætning med forventet sprækkeandel i matrixen prøven kommer fra (her antages at porøsitet i sprække og matrix er ca. den samme).

Indtastes en vandkoncentration (C_w) fås resultat for, om der er DNAPL indikeret eller bestemt ud fra den indtastede vandkoncentration.

I tilfælde hvor DNAPL er bestemt ud fra C_w (for $C_w > S$) må der være DNAPL i prøven (ses ved faseudskillelse/emulsion i prøve), hvilket jf. afsnit 3.2 kun kan forekomme i vandprøver fra filtersatte boringer, hvis der er tale om mobil DNAPL. I sådanne tilfælde kan det altså konstateres, at mobil DNAPL er til stede. For koncentrationer lige over opløseligheden kan der dog (medmindre der opserveres faseadskillelse/emulsion), være tale om analyseusikkerhed, som kan være betydelig ved så høje koncentrationer. I så fald kan kun konstateres, at der er DNAPL, ikke at det er mobilt.

Konstanter

Regnearket indeholder standardværdier for udvalgte stoffer (PCE, TCE og 1,1,1-TCA) og udvalgte typiske danske sedimenttyper (sand og moræneler; kalk er ikke medtaget pga. lille datagrundlag). De valgte standardværdier ses af Tabel 4.1 og Tabel 4.2. Det er også muligt at indtaste værdier selv.

Tabel 4.1: Standardværdier for sedimentparametre i regneark

	f_{oc} (-)	ρ_p (kg/L)	θ (-)
Sand	0,001	2,65	0,35
Moræneler	0,001	2,7	0,30

Tabel 4.2: Standardværdier for stofparametre i regneark. Værdier fra tabel 2.1 er benyttet.

	S (mg/L)	ρ_{DNAPL} (kg/L)	log K_{OW}
PCE	240	1,63	2,88
TCE	1400	1,46	2,53
1,1,1-TCA	1300	1,35	2,49

For sedimentparametre er generelt benyttet de samme som i JAGG (for hhv. sand og ler), bortset fra porøsiteterne. Der er her benyttet lavere porøsiteter end i JAGG. De høje porøsiteter i JAGG skyldes formodentlig, at man har ønsket et konservativt bud på f.eks. afdampning til indeklima fra umættet zone. De her benyttede porøsiteter er for sand baseret på et gennemsnit af værdier fra Kjeldsen og Christensen (1996) og erfaringstal. For moræneler er porøsiteten baseret på Broholm (2002), der angiver værdier mellem 0,25 og 0,30 for to danske morænelere.

Ligninger

For at øge gennemsigtigheden, og dermed brugerens indsigt i beregningerne, fremgår ligninger direkte af regnearket. Beregningerne beskrives desuden i bilag 2.

Omregning mellem vand og total jordkoncentration i mættet zone

Der er i regnearket mulighed for at foretage en omregning mellem vandkoncentration og total jordkoncentration forudsat, at der er ligevægt mellem faserne.

Indtastes en total jordkoncentration, som svarer til, at der er DNAPL, angives den tilsvarende vandkoncentration som opløseligheden af det valgte stof, og det angives, at der er DNAPL. Herved undgås, at der regnes videre med urealistiske vandkoncentrationer, som ville opnås, hvis der ikke blev taget højde for, om den pågældende vandkoncentration kunne forekomme.

Indtastes en vandkoncentration, der er højere end opløseligheden for det valgte stof, angives dette af regnearket med en kommentar om, at der er DNAPL. Samtidigt er beregningen opsat, så der i dette tilfælde regnes med en vandkoncentration, der svarer til opløseligheden. Det vil altså sige, at i dette tilfælde, er den beregnede " C_T " reelt kun sorberet og opløst fase (hvilket regnearket også gør opmærksom på i dette tilfælde), dvs. at DNAPL-massen skal lægges til den beregnede værdi. Hvor meget DNAPL der er, kan forsøges at estimere ud fra litteraturværdier for DNAPL-mætning (Kapitel 2).

4.2.2 Sammenligning med JAGG

JAGG kan i dag kun benyttes i tilfælde, hvor der ikke er NAPL-fase til stede. I mange tilfælde bliver JAGG dog alligevel benyttet, selvom der er NAPL. Det kan give koncentrationer, der kan være højere eller lavere end de reelle koncentrationer (Larsen, 2007). I modsætning til JAGG er dette beregningsprogram specialiseret til at beregne på DNAPL.

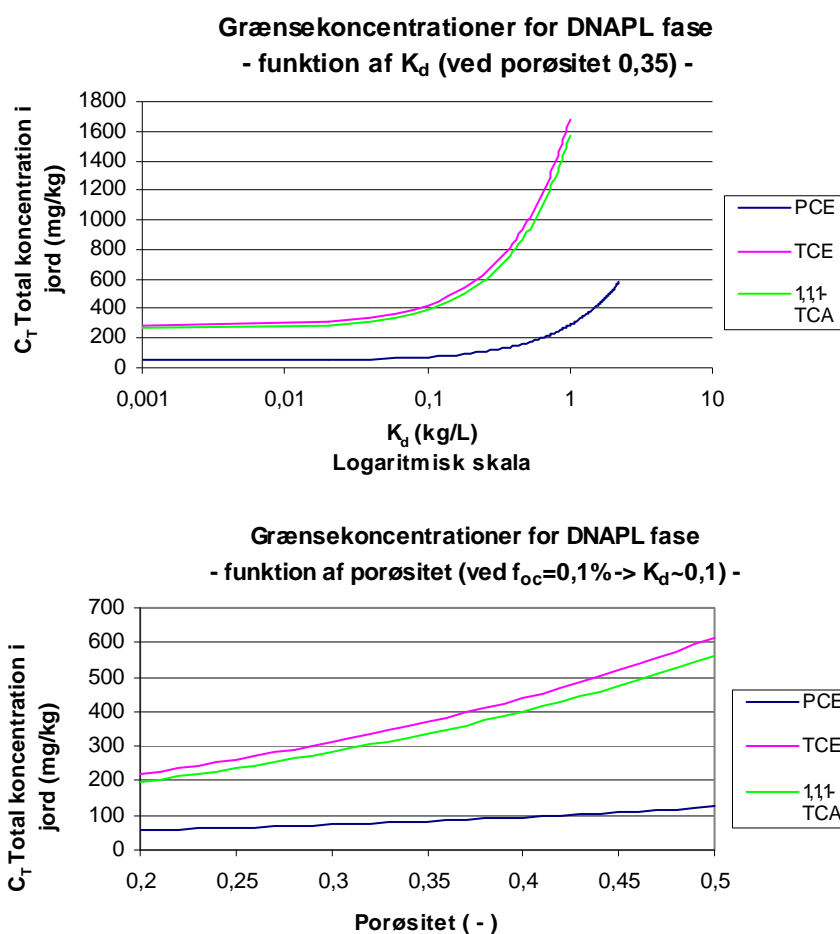
Selvom JAGG ikke er beregnet til DNAPL, kan der foretages ligevægtsberegninger på hvilken total jordkoncentration, der angiver grænse til DNAPL (dette er f.eks. gjort i MST (2008)). Ved sammenligning mellem resultater fra JAGG og dette regneark (sammenligningen er lavet for hhv. PCE, TCE og 1,1,1-TCA i sand), er der fundet samme resultat for grænsen for, hvornår der er DNAPL (hvis samme parametre bruges).

4.3 Generelle resultater for DNAPL

Der er ved hjælp af ligninger fra regnearket foretaget beregninger på hvilken total koncentration i jord, der angiver DNAPL under forskellige forhold, samt foretaget beregning på fasefordeling af forurening ved forskellige koncentrationer (se beregningsprincipper i bilag 2 og 3).

4.3.1 Grænse for DNAPL-tilstedeværelse under forskellige forhold

Der er beregnet generelle niveauer af total jordkoncentration, der angiver DNAPL under forskellige forhold (se Figur 4.3). Beregningerne illustrerer hvordan grænsen for, om der er DNAPL ændrer sig som følge af ændringer i væsentlige parametre.



Figur 4.3: Udregnet grænse for DNAPL ud fra total koncentration i jord (C_T) i forskellige situationer (i øverste graf som funktion af K_d og i nederste graf som funktion af θ) for PCE, TCE og 1,1,1-TCA. Bemærk for K_d er brugt logaritmisk skala.

Af Figur 4.3 ses, at værdien, der angiver DNAPL, stiger med stigende K_d , hvilket skyldes, at der ved den samme opløste koncentration er sorberet mere. Værdien stiger hurtigere for stoffer med høj opløselighed (ses af graf idet TCE og 1,1,1-TCA har større opløselighed end PCE). Værdien, der angiver DNAPL, stiger også med stigende porøsitet og som for K_d , også hurtigere ved større opløselighed.

Grænsen er beregnet for PCE, TCE og 1,1,1-TCA som funktion af hhv. K_d og θ , der er de mest betydende parametre for grænsen (se bilag 3). For K_d er valgt et interval fra ~ 0 (ingen sorption), og op til 2,2 L/kg for PCE, og op til 1 L/kg for TCE og 1,1,1-TCA. De øvre grænser er baseret på observerede værdier for K_d i moræneler fra tre danske lokaliteter (Aguilera & Zhang, 2008), der angiver værdier for PCE op til 2,2 kg/L og for TCE 1 kg/L (her antaget samme for 1,1,1-TCA). For θ er valgt et interval fra 0,2-0,5 som vurderes at være ca. det interval porøsiteten kan variere indenfor. Øvrige benyttede parametre er fra Tabel 4.1 (for sand) og Tabel 4.2.

Der er opsat tabeller med C_T -grænse for DNAPL som funktion af K_d og θ for PCE, TCE og 1,1,1-TCA (bilag 4). Tabellerne skal give et hurtigt overblik over, om en given C_T muligvis betyder DNAPL, afhængigt af de områdespecifikke værdier for K_d og θ .

Tabellerne viser følgende intervaller for C_T der angiver DNAPL:

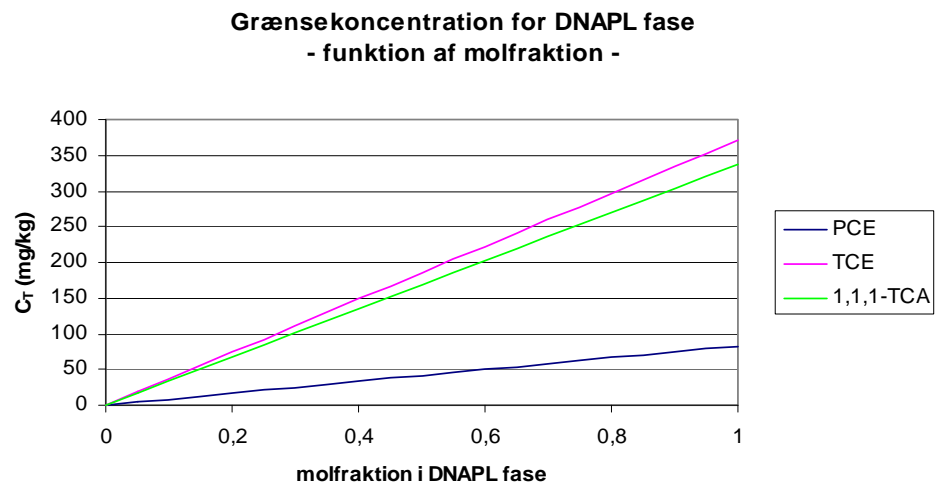
- PCE: 20-620 mg/kg TS.
- TCE 130-1930 mg/kg TS.
- 1,1,1-TCA 120-1790 mg/kg TS.

Som det ses af beregningerne, kan der altså være stor forskel på, hvilken værdi for C_T der angiver DNAPL, afhængigt af lokale sedimentforhold, og hvilket stof der er tale om.

4.3.2 Grænse for DNAPL ved forskellige molfraktioner

Der er generelt kun beregnet med ét stof i DNAPL-fasen, da chlorerede opløsningsmidler som udgangspunkt optræder som enkeltstoffer. I tilfælde hvor der reelt er flere stoffer i DNAPL-fasen, er den effektive opløselighed lavere end antaget ved beregningerne (jf. Raoult's lov – se afsnit 3.9). I sådanne tilfælde vil der derfor kunne være DNAPL, som ikke findes ved disse beregninger vurderet ud fra C_w og C_T .

Jf. Raoult's lov ændrer vandopløseligheden sig lineært med molfraktionen, dvs. hvis der kun er en molfraktion på 0,5 af et stof i DNAPL-fasen er den effektive vandopløselighed 50 % af opløseligheden for det rene stof. Da C_T -grænsen for, om der er DNAPL, også afhænger lineært af opløseligheden (for flere stoffer i DNAPL-fasen er det effektiv opløselighed) (se ligning B.2 i bilag 2), vil denne grænse også ændre sig lineært med molfraktionen. Dette er illustreret i Figur 4.4, som er beregnet ud fra parametre i Tabel 4.1 (for sand) og Tabel 4.2.

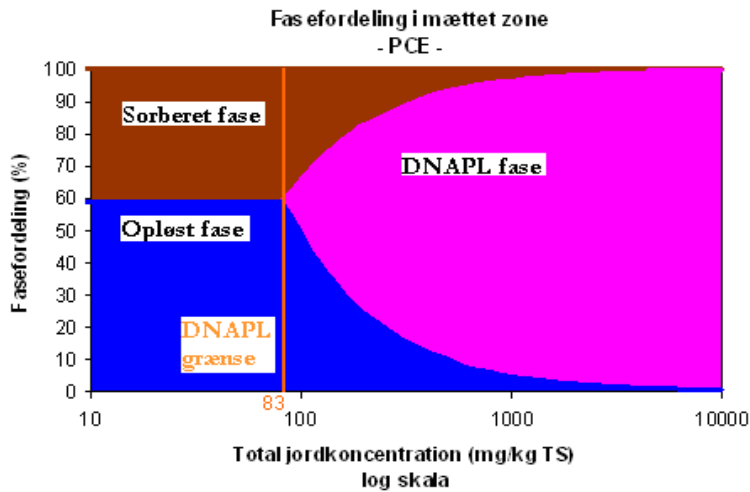


Figur 4.4: C_T grænse for om der er DNAPL som funktion af molfraktionen af stoffet i DNAPL-fasen.

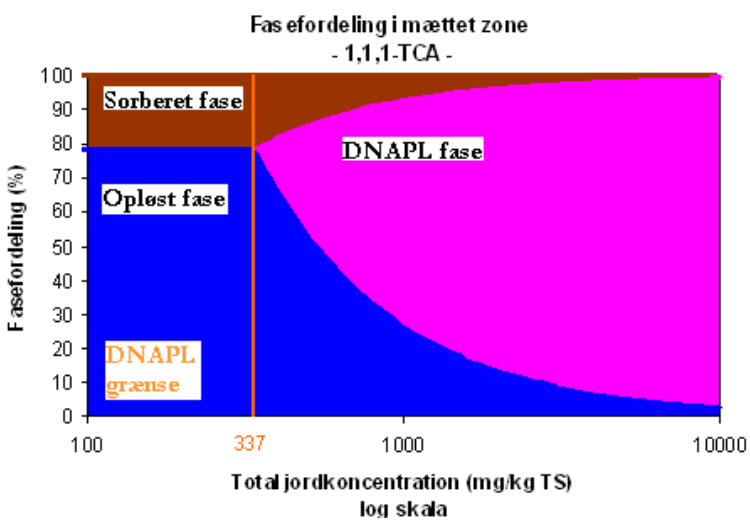
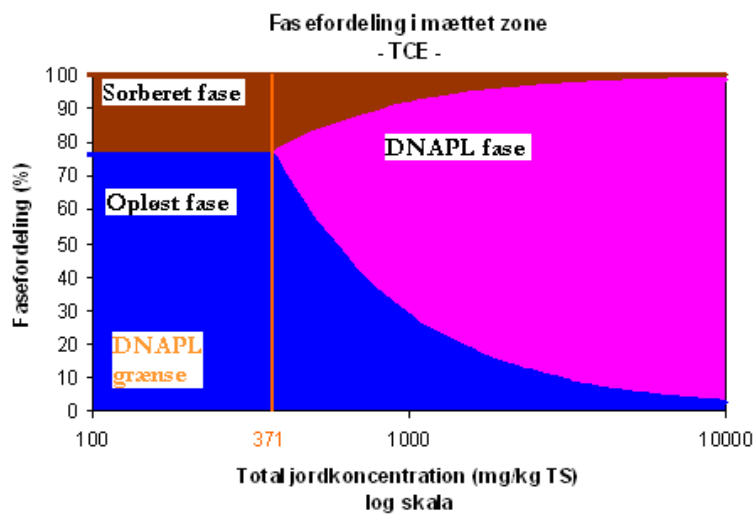
Under antagelse af, at det stof der regnes på, udgør hovedparten (her defineret som en molfraktion på over 0,5) af DNAPL-fasen, er variationen i grænsen for, om der er DNAPL ud fra C_w og C_T altså kun op til en faktor 2.

4.3.3 Fordeling mellem faser

Der er opsat eksempel på fordeling mellem faserne i mættet zone for PCE, TCE og 1,1,1-TCA ved de valgte standardparametre for sand Tabel 4.1 og Tabel 4.2. Resultatet er vist i Figur 4.5. Grænsen for, om der er DNAPL, er væsentligt lavere for PCE end de to andre stoffer. For alle stofferne ses, at ved forekomst af DNAPL bliver andelen af forureningen i denne fase hurtigt dominerende i forhold til de to andre faser.



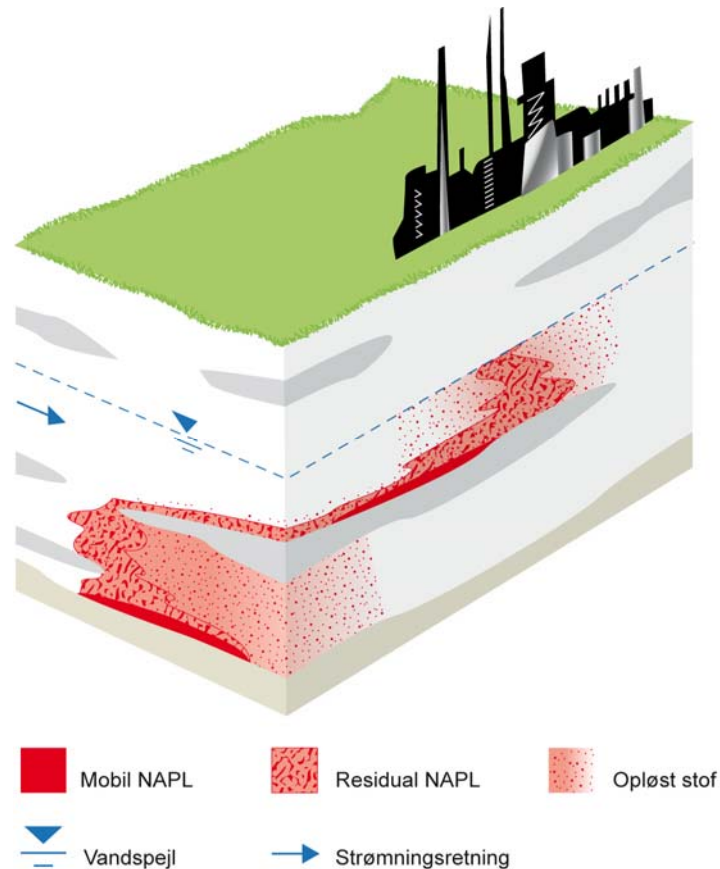
Bemærk at for PCE er der benyttet anden x-akse skala end for TCE og 1,1,1-TCA.



Figur 4.5: Fasefordelingsgrafer for PCE, TCE og 1,1,1-TCA i mættet zone. Bemærk at PCE starter ved 10 mg/kg TS mens TCE og 1,1,1-TCA starter ved 100 mg/kg TS. Det er fordi grænsen for hvornår, der er DNAPL, er en del lavere for PCE end for de andre, og det ønskes at graferne har fokus på DNAPL.

4.4 Konceptuel model

På baggrund af områdekarakteriseringen og DNAPL-vurderingen opsættes en konceptuel model for området, omfattende geologi og forureningsudbredelse. Først identificeres mulige kildeområder ud fra DNAPL-vurderingen og historisk viden fra området, og der opsættes herefter en geologiske model for området. På baggrund af geologien vurderes det, hvordan DNAPL kan have spredt sig i området. Udbredelsen af DNAPL vurderes således samlet ud fra forureningsmålinger samt geologi og viden om DNAPL-opførsel. Erfaringer fra kapitel 2 kan anvendes til bl.a. at hjælpe med vurderinger af tykkelse af lag af residual eller mobil DNAPL. I vurderingen af udbredelsen og mætning af DNAPL benyttes resultater fra beregninger på jord- og vandprøver foretaget i regnearket ”DNAPL-vurdering”, og der suppleres med data fra eventuelle andre metoder til karakterisering af DNAPL der har været benyttet i området (se kapitel 3 for en oversigt og beskrivelse af forskellige mulige metoder). Der fokuseres særligt på områder med DNAPL, fordi disse kan have afgørende betydning for den samlede masse. Et fiktivt eksempel på en konceptuel model er vist i Figur 4.6.



Figur 4.6: Fiktivt eksempel på konceptuel model for DNAPL-fordeling (nogen tid efter spild).

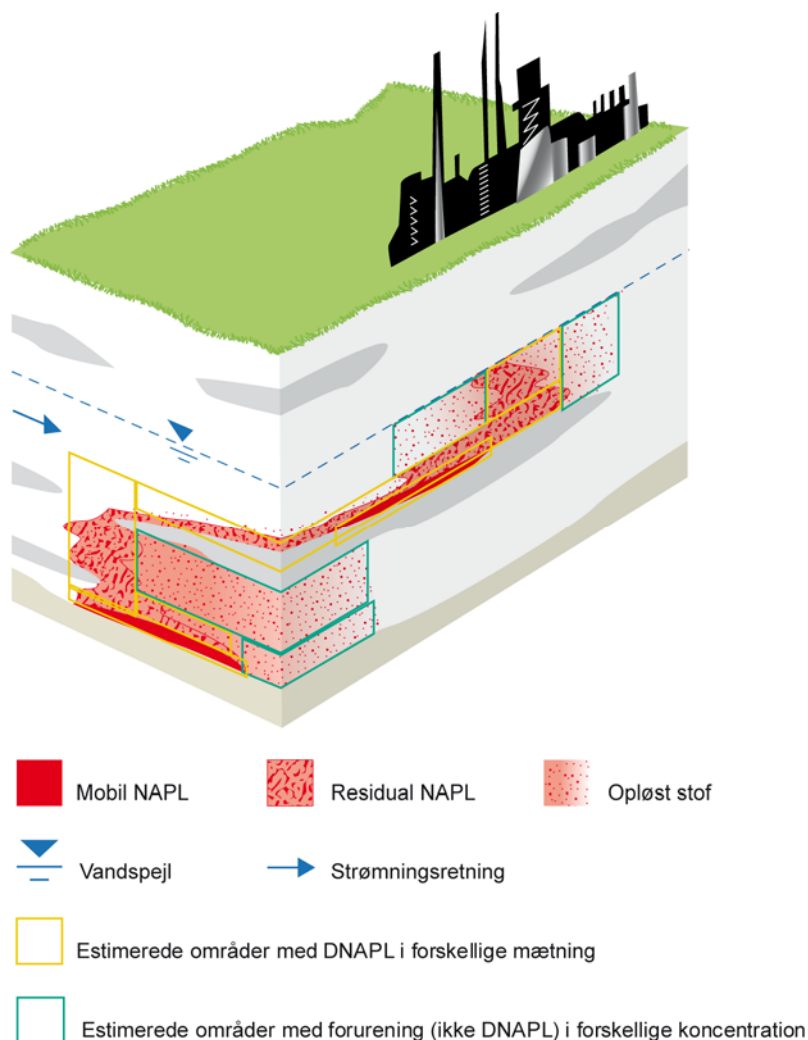
Der opsættes gerne flere mulige konceptuelle modeller for forureningsudbredelsen i kildeområdet, hvis der er flere sandsynlige muligheder. Dette muliggør planlægning af supplerende undersøgelser til be- eller afkræftelse af konceptuelle modeller og betydning for bestemmelse af forureningsmasse.

Ud fra jordprøver kan evt. DNAPL-mætning estimeres, og evt. oppumpet fri fase kan hjælpe med at afgøre, om der er højere end residual mætning til stede (se afsnit 3.2). Hvis der i et område ikke er tegn på DNAPL ud fra beregning på jordkoncentrationer, men fra andre data, f.eks. vandprøver, må DNAPL-mætningen estimeres ud fra

litteraturværdier (medmindre PITT eller radon-metoder er benyttet i området til at estimere DNAPL-mætningen). Hvis der er benyttet kvalitative metoder til påvisning af DNAPL som Sudan IV, RNS eller video (se kapitel 3), kan det forsøges at korrelere til jordprøver, for at vurdere grænsen for påvisning for de kvalitative metoder i området. Hvis der er benyttet MIP eller LIF kan det desuden forsøges at lave en mere direkte korrelation af disse til jordprøver. Disse korrelationer kan i så fald tages med i betragtningen, når mætningen skal vurderes. Generelt må korrelationer forventes at være lokalitetsspecifikke (pga. forureningssammensætning, sediment mv.), og der kan derfor ikke umiddelbart ekstrapoleres til andre lokaliteter.

4.5 Estimering af forureningsmasse

På baggrund af den overordnede konceptuelle model opdeles i et antal delområder, sådan at der indenfor hvert delområde antages samme DNAPL-mætning. Delområder skal optimalt adskille forskellige sedimenttyper, sådan at et delområde kun har en type sediment (Figur 4.7).



Figur 4.7: Fiktivt eksempel på opdeling af volumener ud fra konceptuel model for DNAPL-fordeling.

Den samlede masse kan herefter estimeres ved at beregne massen i hvert delområde for sig og summere op over alle delområderne. Beregning af masse i DNAPL-fasen er vist i boks 4.1.

Boks 4.1: Beregning af masse (M) i DNAPL-fase

Massen (kg) af forurening i DNAPL-fase udregnes som:

$$M = A \cdot h \cdot \theta \cdot S_{DNAPL} \cdot \rho_{DNAPL} \cdot 1000 \frac{L}{m^3}$$

Hvor A er arealet (m²), og h er højden (m) af delområdet der vurderes at indeholde DNAPL, θ er porøsiteten (-), S_{DNAPL} er DNAPL-mætningen (-) og ρ_{DNAPL} er densiteten af DNAPL (kg/L).

OBS: I sprækket ler reduceres volumenet ($A \cdot h$), til volumenet af sprækkerne (her antages at porøsiteten i sprækkerne svarer til i matrix), og der anvendes en DNAPL-mætning svarende til at alt DNAPL optræder i sprækkerne, fordi DNAPL i ler optræder i sprækker og ikke i matrix.

For at få den totale masse skal der naturligvis også medregnes anden masse end den i DNAPL-fasen (i mættet zone opløst og sorberet fase). I nedenstående eksempelberegninger er det valgt at udregne denne masse svarende til fuld opløselighed og sorberet fase i ligevægt med denne i de områder, hvor der er vurderet, at der er DNAPL. Områder, hvor der er DNAPL, er her kaldet hotspot-områder.

Til estimering af massen i øvrige områder, hvor der ikke er DNAPL, er i nedenstående eksempler regnet med kasser, hvor der for hver boring er regnet en gennemsnitlig målt C_T , som repræsenterer et areal halvvejs hen til næste boring. Dette er naturligvis en simplificering, men er valgt fordi det vurderes at massen i områderne hvor der er DNAPL er klart dominerende, og den øvrige beregning skal her blot give et estimat for størrelsesordenen af forureningsmassen. Usikkerheden på dette i forhold til den samlede masse er desuden vurderet meget mindre end usikkerheder ved vurdering af DNAPL-områders størrelse og mætning.

4.6 Afprøvning af masseestimering på to forureningsager

Ovenstående procedure for udførsel af masseestimering er afprøvet på datasæt fra to forurenede lokaliteter, hvor der foreligger data for oprensning, samt omfattende forureningsundersøgelser. Afprøvning er foretaget med henblik på at validere masseestimererne ved at sammenligne med faktisk fundne masser ved oprensningen. Dette har været muligt, da der har været anvendt ISTD som oprensningsmetode, hvilket betyder, at størstedelen af forureningsmassen er opgjort. Der er derfor også kun fokuseret på de områder, der er oprenset, og ikke evt. øvrig forurening.

Til beregning af massen på hver af de to lokaliteter er opsat et antal forskellige konceptuelle modeller for, hvordan forureningen kan være fordelt.

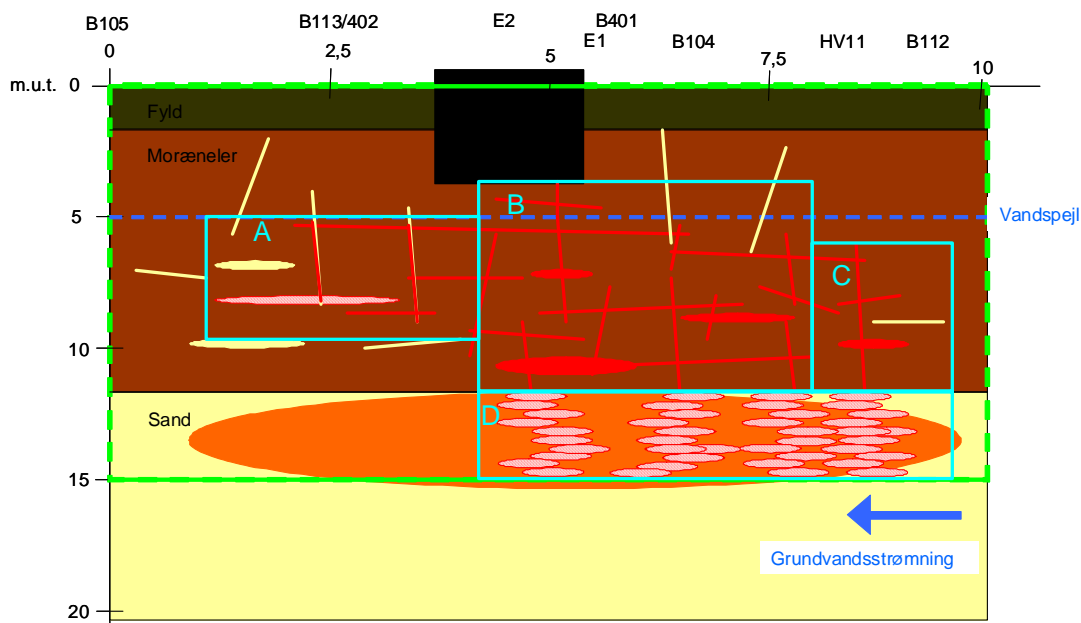
Det gøres opmærksom på at formålet med disse to beregninger ikke har været at gå i detaljer omkring de to lokaliteter, men derimod at vise principperne for den foreslåede beregningsmetode. Der kan således være detaljer, der ikke er medtaget, eller forhold, der ikke er indgående vurderet for de specifikke sager.

4.6.1 Knullen

Data der er brugt som baggrund for dette beregningseksempel er generelt fra Region Syddanmark: (Fyns Amt, 2004a; Region Syddanmark, 2007; Beinthin, 2008; Region Syddanmark, 2008b; Niras, 2008b; Pers. Kom. Skou, 2009).

Der er ud fra DNAPL-vurdering, information om geologien samt generelt om området og konceptuel forståelse, opsat konceptuelle modeller for DNAPL-fordelingen.

Ud fra de konceptuelle modeller er vurderet repræsentative volumener med DNAPL. Et eksempel kan ses i Figur 4.8. Detaljer om beregningerne er vist i Bilag 5.



Figur 4.8: Konceptuelle model og volumener til beregning, konceptuel model 1 kilde 1. Vurderede områder med DNAPL er markeret med lyseblå bokse.

Der er opsat 3 konceptuelle modeller:

1. DNAPL er nået ned i underliggende sand.
2. DNAPL er ikke nået ned i sand.
3. Forhøjet K_d .

For hver af disse konceptuelle modeller er opsat en række scenarier for DNAPL-mætning, der udover den konceptuelle model vurderes at være noget af det mest afgørende for massen af forurening i området. Beskrivelse og baggrund for de forskellige scenarier for DNAPL-mætning ses i Bilag 5. De samlede resultater ses af Tabel 4.3.

Tabel 4.3: Samlede resultater for estimeret masse for alle konceptuelle modeller og scenarier. Afrundet til nærmeste 100.

Scenarie for DNAPL-mætning	Koncept-model 1 (kg)	Koncept-model 2 (kg)	Koncept-model 3 (kg)
1.a) DNAPL-mætning gns. C_T	2000	1400	1300
1.b) DNAPL-mætning højest C_T	6000	5100	2500
2.a) DNAPL-mætning 1 og 15 %	2200	1600	1200
2.b) DNAPL-mætning 10 og 50 %	11200	5900	3100
2.c) DNAPL-mætning 5 og 30 %	6200	3400	2000

Vurdering i forhold til oprenset masse

Sammenlignes den oprensede masse på ca. 3500 kg PCE med de forskellige opsatte scenarier, der totalt set spænder fra 1200 til 11.200 kg ses, at den oprensede masse

ligger indenfor intervallet. Udover den maksimale værdi på 11.200 kg for koncept 1 og maksimal DNAPL-mætning, ligger resten af estimerne (1200-6200 kg) relativt tæt på den oprensede masse.

Generelt ses at konceptuel model 1 giver de højeste estimer (2000-11.200 kg), hvilket skyldes den her formodede ekstra DNAPL i sandet. Estimerne er her overvejende for høje i forhold til den oprensede masse.

Konceptuel model 3 giver de laveste estimer (1200-3100 kg), hvilket skyldes at sorptionen er sat meget højt og grænsen for, om der er DNAPL derfor også er meget høj, og derved er de vurderede DNAPL-områder mindre. Estimerne er her overvejende lidt for lave i forhold til den oprensede masse.

Konceptuel model 2 giver generelt estimer der passer bedst med den oprensede masse (1400-5900 kg). Dette passer også med at konceptuel model 2 ligger ”imellem” koncept 1 og 3 mht. estimerede områder med DNAPL.

Herudover ses generelt at massen estimeret ud fra DNAPL-mætningen fra henholdsvis gennemsnitlig C_T og maksimal C_T i dette tilfælde giver et fornuftigt spænd for massen i området (1300-6000 kg totalt for alle konceptuelle modellerne). Det ses altså, at ved denne måde at vælge DNAPL-mætning, giver alle de konceptuelle modeller nogenlunde rimelige intervaller for massen, sammenlignet med den oprensede masse.

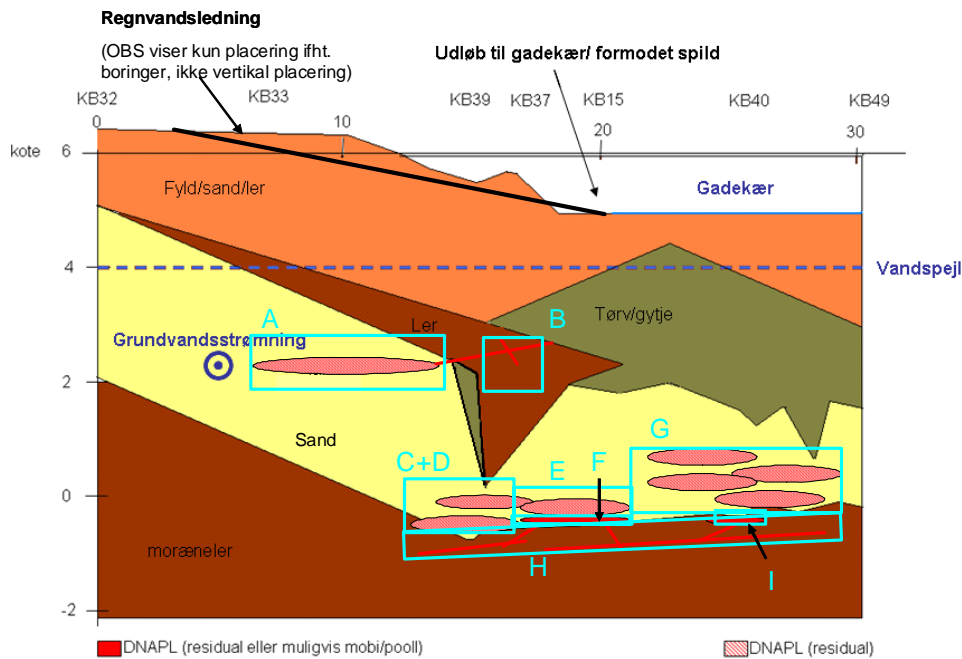
Litteraturværdier på hhv. 5 og 30 % for residual og mobil mætning (ca. midt i estimeret interval for DNAPL-mætning) giver her – på tværs af de konceptuelle modeller - et fornuftigt spænd for estimeret masse (2000-6200 kg) i forhold til oprenset masse.

Inden oprensningen var det forventet at der var en masse på omkring 1000 kg, hvilket ligger tæt ved det mindste estimat beregnet her. Det vides ikke nøjagtigt, hvordan denne beregning er foretaget, men at tallet ligger i den lave ende i forhold til, hvad der er estimeret her, kan skyldes, at der er beregnet med lave DNAPL-mætninger, eller hvis beregningen udelukkende er lavet ud fra C_T -koncentrationer. Desuden ser det ud til, at der ikke er regnet med ligeså kraftig forurening i sandet, som i koncept 1 her, som jo generelt er det højeste.

4.6.2 Skuldelev (område 1)

Data der er brugt som baggrund for dette beregningseksempel er fra Region Hovedstaden og Niras: (Niras, 2008a; Oprensingsgraf Skuldelev, 2008; Niras, 2007; Frederiksborg Amt, 2005a; Frederiksborg Amt, 2005b; Frederiksborg Amt, 2005c; Region Hovedstaden, 2007; Pers. kom. Johansen, 2009).

Der er ud fra DNAPL-vurdering, geologi, områdedata mv., opsat konceptuelle modeller for DNAPL-fordelingen. Ud fra de konceptuelle modeller er foretaget beregning af forureningsmasse. Et eksempel på konceptuelmodel kan ses i Figur 4.9.



Figur 4.9: Konceptuel model og DNAPL-volumener (blå bokse) til beregning for konceptuel model 1.

Der er opsat 3 konceptuelle modeller:

1. Grænse for DNAPL hvor prøven er taget ved $C_w > 25\%$ af S. Stadig noget mobil fase hvor tidlige oppumpet.
2. Grænse for DNAPL hvor prøven er taget ved $C_w > 50\%$ af S.
3. Grænse for DNAPL hvor prøven er taget ved $C_w \geq 100\%$ af S.

Ud fra disse konceptuelle modeller er vurderet repræsentative volumener med DNAPL. For hver konceptuel model er beregnet på 3 scenarier, og samlede resultater er præsenteret i Tabel 4.4. Detaljer om beregningen ses i bilag 5.

Tabel 4.4: Samlede resultater for estimeret masse for alle koncepter og scenarier – inkl. estimeret opløst og sorberet fase ved maksimal koncentration i hele kildeområdet fra vandspejl til ca. 1 m ned i moræneleren. Afrundet til nærmeste 100.

Scenarie	Koncept-model 1 (kg)	Koncept-model 2 (kg)	Koncept-model 3 (kg)
1.a) DNAPL-mætning 1 og 15 %	1200	500	300
1.b) DNAPL-mætning 10 og 50 %	8800	3100	1200
1.c) DNAPL-mætning 5 og 30 %	4600	1700	700

Vurdering i forhold til oprenset masse

Den oprensede masse, der skal sammenlignes med, er kun massen fra ISTD (ca. 400 kg). Oppumpning af PCE er sket før mange af undersøgelserne, og der er i den konceptuelle opsætning her taget højde for, at det allerede var fjernet.

Det ses at der er et stort spænd i estimeret masse, 300 – 8800 kg, både imellem konceptuelle modeller, og indenfor konceptuelle modeller, men med forskellige DNAPL-mætning.

Sammenlignes den fjernede masse på omkring 400 kg med estimerne for den samlede masse ses, at den oprensede masse ligger i det beregnede interval, men estimerne generelt er for høje. Det eneste estimat, der ikke er for højt, er for

konceptuelle model 3 med den lavest vurderede realistiske DNAPL-mætning. Generelt giver de laveste DNAPL-mætninger på 1 og 15 % for hhv. residual og mobil DNAPL et fornuftigt spænd for massen i dette tilfælde.

De generelt høje estimater vurderes at skyldes at der, som beskrevet i Kapitel 2, ofte kun er DNAPL i tynde lag. Ud fra vandprøver fra filtersatte boringer er det ikke muligt at vurdere tykkelsen af lagene, og vurdering af udbredelse af DNAPL skyldes i dette område i høj grad sådanne vandprøver.

Inden oprensningen var det forventet at der var en masse på omkring 3900 kg PCE, hvilket ligger i den høje ende i forhold til de fleste værdier estimeret her. Det passer med, at den vurderede horisontale udbredelse af DNAPL i undersøgelsen svarer ret godt til den konceptuelle model 1 her, hvor der også er fundet høje værdier, specielt for antagne høje DNAPL-mætninger. Det høje estimat i undersøgelsen ser ud til primært at skyldes en antaget høj mængde(/mætning) af tilbageværende DNAPL, hvor der tidligere har været oppumpet.

4.7 Diskussion

Der er mange faktorer, der har indflydelse på masseestimeringen af DNAPL, herunder vurderingen af, hvornår der er DNAPL, ud fra målte koncentrationer, samt vurderingen af DNAPL-mætningen. En række af de mere relevante er diskuteret nedenfor.

4.7.1 Grænse for om der er DNAPL ud fra C_T og C_w

Som beskrevet og vist i afsnit 4.3 har parametre som K_d , porøsitet og molfraktion indvirkning på hvilken værdi for C_T (og i ét tilfælde C_w) der indikerer/viser at der er DNAPL. Ud fra de antagne intervaller for θ og K_d (se afsnit 4.3) er det vurderet hvilken faktor parameteren ændrer grænsen for DNAPL med. Tilsvarende er gjort for molfraktionen under antagelse af, at der mindst er en molfraktion på 0,5 af det stof, der regnes på i DNAPL-fasen.

Ved udtagning af jordprøver kan der mistes noget vand, og dermed forurening, hvorved de målte koncentrationer kan være lavere end reelt (se bilag 6 for beregning og diskussion). Ud fra eksempelberegninger og antagelser der ses i bilag 6, er den faktor grænsen for DNAPL maksimalt ændres med, hvis der skal tages højde for at den målte koncentration er mindre end den reelt var på lokaliteten, hhv. ca. 1,4 (100 %/70 %) og 1,6 (100 %/60 %).

Ovennævnte beregnede variationer i grænsen for DNAPL ses af Tabel 4.5. Det ses at for ovenstående antagelser/variationer i parametre giver K_d den største variation i hvornår C_T angiver DNAPL. Derimod er molfraktionen den eneste af de beskrevne parametre der har indvirkning på grænsen for om der er/indikeres DNAPL ud fra C_w . Så længe det stof, der regnes på, udgør størstedelen (over molfraktion på 0,5) af DNAPL-fasen er der dog tale om maksimalt en faktor 2. Denne usikkerhed vurderes desuden i nogen grad at blive modvirket af, at koncentrationer i vand på over 1 (eller 10 %) bruges til indikation af DNAPL. Variationerne i grænsen for hvornår der er DNAPL kan have stor betydning for den konceptuelle model, og hermed vurderingen af volumener med DNAPL. Usikkerheden i grænsen for, hvornår der er DNAPL, kan evt. minimeres ved at lave områdespecifikke målinger for parametrene.

Tabel 4.5: Maksimale variationer i grænse for DNAPL (hhv. C_T og C_w) ud fra forskellige parametre.

Maksimal variation i grænse for DNAPL (for PCE, TCE og 1,1,1-TCA)		
Parameter	Faktor for grænse C_T	Faktor for grænse C_w
Sorption (K_d)	6-12*	-
Porøsitet	2-3*	-
Molfraktion	2	2
Typisk mistet vand ved jordprøvetagning (baseret på eksempelberegning, se bilag 6).	1,4-1,6*	-

*intervaller angiver at der er forskel i den maksimale ændring for de tre stoffer.

Beregningerne er generelt lavet under forudsætning om ligevægt. Det vil sige ved beregningerne er antaget: 1) vandig koncentration er lig opløselighed hvor der er DNAPL, og 2) vandig koncentration (opløst fase) er i ligevægt med sorberet fase (og i umættet zone gasfase). I tilfælde hvor den residuale mætning er meget lav og/eller grundvandsstrømningen meget høj, er det ikke sikkert, der når at komme ligevægt mellem DNAPL og vandig koncentration. Herved vil koncentrationen i vandet være lavere end opløseligheden, og derved måske ikke indikere, at der er DNAPL.

4.7.2 Forureningsfordeling

Ved at basere volumenopdelingen på opsatte konceptuelle modeller, forventes, at den usikkerhed, der naturligvis er på volumenopdelingen, mindskes, idet det vurderes, hvordan forureningen kan have spredt sig. Generelt forventes desuden bedre resultater for massebestemmelsen jo bedre datagrundlaget er for den konceptuelle model. Der er dog altid risiko for at der, selv ved grundig områdekarakterisering, kan overses områder med DNAPL. Ved at opstille flere konceptuelle modeller, der spænder fra det mindste til det største forventede mulige volumen med DNAPL, er det hensigten at tage højde for den usikkerhed der er ved afgrænsningen af DNAPL-områder. Et tilsvarende princip med en anden fremgangsmåde er præsenteret i Kueper og Davies (2009), hvor der tages højde for usikkerheden af DNAPL-kildeafgrænsningen ved at det anbefales at afgrænse både et ”bekræftet” og et ”potentiel” DNAPL kildeområde.

Ved indikation af DNAPL ud fra vandkoncentration betyder den procent, der vælges at bruge til afgrænsning af et DNAPL-område meget for det estimerede område med DNAPL (og dermed estimeret masse). Selvom koncentrationer >1 (eller 10) % af opløseligheden generelt bruges som tommelfingerregel til indikation af, at der er DNAPL, kan der sagtens være tale om opstrøms DNAPL. Der skal således være varsomhed med at benytte vandkoncentrationer til at afgrænse områder med DNAPL (se afsnit 3.9).

En forkert vurdering af udbredelsen af DNAPL vil have stor betydning for den samlede vurdering af forureningsmassen i et område. Ved at kombinere flere karakteriseringsmetoder (se kapitel 3), kan der være større sandsynlighed for en mere korrekt konceptuel model og hermed mere sikker volumenbestemmelse for DNAPL områder.

Sikkerhed i bestemmelsen af massen i områder uden DNAPL anses at være af mindre betydning, sammenholdt med vurdering af tilstedeværelse af DNAPL.

4.7.3 DNAPL-mætning

DNAPL-mætning kan estimeres ud fra jordprøver hvis der er udtaget jordprøver hvor ligevægtsberegning viser, at der er DNAPL (se Bilag 2). Der er naturligvis usikkerhed forbundet med dette, bl.a. fordi DNAPL ofte er meget ujævnt fordelt, og derfor er det svært at vide, hvor stort et område mætningen er repræsentativt for. Desuden er beregningen en gennemsnitlig mætning for hele prøven, dvs. hvis der kun var DNAPL i en del af prøven, er den reelle DNAPL-mætning højere (men i et mindre volumen). Derfor er det vigtigt at sammenligne beregnet mætning med den konceptuelle model (f.eks. om prøven er fra et område med opsprækket moræneler). Estimering af DNAPL-mætninger ud fra total koncentration i jord er ofte den eneste (og måske bedste) måde at måle mætning i felten (hvis ikke PITT eller Radon-metode er benyttet, se afsnit 3.8).

Ved beregning af DNAPL-mætning er der i rapporten og regnearket regnet med at den vandfyldte porøsitet er lig den totale porøsitet (idet der kun beregnes på den mættede zone). Derved er der generelt ikke taget højde for at vandfyldt porøsitet falder i takt med at DNAPL-mætning stiger, fordi DNAPL fylder en del af porevolumenet. For lave DNAPL-mætninger er det dog så lidt, at det ikke er betydende i forhold til generel usikkerhed på porøsiteten. For DNAPL-mætninger hvor det kan have en egentlig betydning for porøsiteten, vil den opløste masse være meget lille i forhold, og derfor er det heller ikke vurderet betydende i en sådan situation (allerede ved en DNAPL-mætning på 1 % er andelen i opløst fase lille i sammenligning med DNAPL massen for både PCE, TCE og 1,1,1-TCA i sand og ler, som er det der regnes på i rapporten og regnearket).

I tilfælde hvor DNAPL er indikeret ud fra andre metoder end jordprøver kan det forsøges at lave en korrelation mellem påvisning med metoderne og totale jordkoncentrationer. Herefter kan der ekstrapoleres, så påvisning med de andre metoder omregnes til en tilsvarende jordkoncentration eller DNAPL-mætning, men der er naturligvis usikkerheder ved dette.

I tilfælde hvor der er fundet/indikeret DNAPL ved hjælp af kvalitative metoder (f.eks. Sudan IV, RNS eller videometoder) kan der ikke laves direkte korrelation til jordprøver. Der kan dog ved sammenligning med jordprøver (og beregnet DNAPL-mætning ud fra disse) forsøges at estimere ved hvilken DNAPL-mætning metoderne generelt begynder at kunne påvise DNAPL i det pågældende område. Denne mætning kan evt. bruges til beregning i områder, hvor der ikke findes jordprøver, eller det kan vælges at bruge en værdi, der er lidt højere (vurderes evt. i forhold til de andre observerede DNAPL-koncentrationer i området).

Det kan også vælges at benytte litteraturværdier for DNAPL-mætning. I tilfælde hvor der ikke er totale koncentrationer i jord, der viser DNAPL, kan dette under alle omstændigheder være nødvendigt. Det er vigtigt at benytte fornuftige værdier for DNAPL-mætningen, idet denne har stor indvirkning på den samlede estimerede masse. Der findes dog kun få målte litteraturværdier for DNAPL-mætning, og det må forventes at der kan være en vis variation fra lokalitet til lokalitet. I Kapitel 2 er samlet nogle målte værdier for DNAPL-mætning i felten, både ved forsøg med DNAPL-spild (dvs. mætning er for lige efter spild), og målinger på lokaliteter en årrække efter spild, hvor en del af den oprindelige DNAPL derfor er opløst.

4.8 Sammenfatning

Der er i forbindelse med udarbejdelsen af dette kapitel opsat et regneark til at hjælpe med vurdering af, om der er DNAPL til stede ud fra vand- og totale jordkoncentrationer i mættet zone. Regnearket kan i den nuværende version ikke medtage DNAPL-stofblandinger, da fokus er på chlorerede opløsningsmidler, der som udgangspunkt optræder som enkeltstoffer. Der er desuden foreslået en metode baseret på konceptuelle modeller til masseestimering i DNAPL-kildeområder.

Følgende vigtige pointer kan fremhæves:

- Både K_d og porøsitet er parametre der kan have stor betydning for estimering af DNAPL-massen. Særligt K_d kan være afgørende for grænsen for om der er DNAPL ud fra C_T -koncentration. Porøsiteten kan både have betydning for C_T -koncentrationen der angiver DNAPL, men også stor betydning for den beregnede DNAPL-masse ud fra litteraturværdier for DNAPL-mætning.
- For indikation af DNAPL ud fra vandprøver fra filtersatte borer kan det være vanskeligt at vurdere udbredelsen af DNAPL, hvilket skyldes:
 - C_w over 1 % af opløseligheden indikerer kun DNAPL i nærheden af prøvetagningsstedet.
 - Koncentrationen i filteret afspejler ikke den vertikale variationen i formationen (især ved lange filtre).

Af den grund er det hensigtsmæssigt, at der indgår C_T målinger ved vurdering af DNAPL-udbredelsen og beregning af forureningsmassen.

- Det forventes at DNAPL-mætning estimeret ud fra C_T på trods af usikkerheder generelt vil være bedre og mere områdespecifikke end litteraturværdier, men det kræver, at der er godt datagrundlag med C_T -værdier i koncentrationer, så de angiver DNAPL. Ved benyttelse af litteraturværdier for DNAPL-mætning kan det være svært at afgøre hvilken mætning der er repræsentativ i det specifikke område. Selv små variationer i DNAPL-mætning, kan give store variationer i den beregnede masse.
- Det er hensigtsmæssigt at opsætte flere sandsynlige konceptuelle modeller ud fra de eksisterende datasæt for at opnå et realistisk interval for massen i DNAPL-kildeområder.
- Selv på velkarakteriserede lokaliteter kan intervallet for masseestimering være stort mellem konceptuelle modeller, og scenarier med forskellig DNAPL-mætning. Et andet formål ved anvendelsen af flere konceptuelle modeller er at identificere markante usikkerheder i den konceptuelle forståelse af DNAPL-udbredelsen, så der kan udføres målrettede undersøgelser til at eliminere disse.
- Generelt vurderes, at ved at opsætte konceptuelle modeller for DNAPL ud fra DNAPL-vurdering, geologi mv. er det muligt at opsætte et relativt realistisk interval for forureningsmassen i området, hvis der er lavet en grundig karakterisering i området. Jo mere grundig karakterisering for DNAPL i området, jo mindre variation må forventes i intervallet for estimeret masse.

5 Konklusion

Rapporten gennemgår:

- Den nyeste viden indenfor konceptuelle modeller for DNAPL-fordeling under typiske geologiske forhold i Danmark, herunder forventet tidlig udvikling,
- Beskrivelse og vurdering af metoder til karakterisering af DNAPL-kildeområder,
- En metode til estimering af DNAPL-masse i kildeområder.

For DNAPL-konceptuelle modeller (kapitel 2) er det fundet at:

- I sandmagasiner træffes DNAPL længe efter udslip oftest i tynde residuale eller mobile lag, ofte imellem eller lige over lavpermeable lag. Der kan være størrelsesordeners forskel på koncentrationer med meget lille vertikal afstand. Meget fin diskretisering på cm-skala kan være nødvendig for en god konceptuel forståelse.
- Filtersatte boringer kan fejlagtigt give indtryk af, at tynde lag af DNAPL udgør en sammenhængende vertikal udbredelse af pool af DNAPL, og dermed føre til en betydelig overestimering af mængden af DNAPL.
- Diffusion ind i matrix i moræneler kan give fuldstændig opløsning af DNAPL-fase chlorerede opløsningsmidler på få år, men hvis der er tilstrækkeligt store sprækker / sandslirer, eller begrænset afstand mellem sprækker med DNAPL, kan der restere lommer med DNAPL længe. Detaljeret kortlægning af sprækker og sandslirer er derfor vigtigt for DNAPL-kilder i moræneler. Tilbagediffusion fra moræneleren kan i meget lang tid give høje vandkoncentrationer.
- Størstedelen af forureningsmassen i opsprækket kalk findes i matrix omkring små og mellemstore hydrauliske sprækker, derfor kan undersøgelse på større sprækker underestimere massen.

For metoder til karakterisering af DNAPL-kildeområder (kapitel 3) vurderes at:

- Der er en række forskellige metoder til påvisning eller indikation af DNAPL, men ikke nogen generel opskrift på, hvordan der skal karakteriseres.
- Metoder, hvor der er fundet bedst dokumentation for påvisning/indikation af DNAPL, inkluderer observation af DNAPL i vand, hydrofob farvetest med Sudan IV, hydrofobe fleksible membraner, PITT, beregning ud fra analysekoncentrationer af jord og vand, og MIP-sonderinger (kombineret med f.eks. jordprøver). Med undtagelse af PITT har alle disse været brugt i Danmark.
- Generelt er det mest relevant at bruge simple og billige metoder som observation af DNAPL i vand eller jord, beregning ud fra analysekoncentrationer og hydrofob farvetest til indledende undersøgelser, hvorimod metoder som hydrofobe fleksible membraner, videometoder, LIF, MIP, naturligt forekommende radon og geofysiske undersøgelser er mere relevante i de videregående undersøgelser, og PITT kun vurderes relevant for store afværgesager.
- Generelt er de fleste af karakteriseringsmetoderne egnede i sand, hvorimod flere er lidt mere tvivlsomme i ler, og mange ikke vurderes velegnede i kalk (bl.a. direct push metoder som f.eks. LIF og MIP).
- Påvisning kræver, at DNAPL er til stede præcis, hvor der undersøges. For at opnå det bedst mulige resultat, anbefales det at benytte en kombination af

flere metoder til at kortlægge DNAPL. Det forventes, at det bedste resultat opnås ved en kombination mellem prøveudtagning af jordprøver, der giver veldokumenterede kvantitative data, og kontinuerte metoder, som giver høj diskretisering.

For massebestemmelse (kapitel 4) er en systematisk metode til estimering af forureningsmassen i DNAPL-kildeområder foreslået. Der er opstillet et regneark i Microsoft Excel til at hjælpe med vurdering af, om der er DNAPL ud fra koncentrationer i jord og vand i mættet zone. Metoden er afprøvet på velkarakteriserede danske lokaliteter med data for oprenset masse til sammenligning. Det er ud fra dette fundet at:

- Konceptuel model og anvendt DNAPL-mætning er afgørende for den estimerede masse i DNAPL-kildeområder. Selv små ændringer kan have stor betydning for estimeret masse. Hvis et område med DNAPL overses, eller modsat vurderes at der er DNAPL hvor der ikke er, eller DNAPL-områder over-/underestimeres i omfang, vil det have stor betydning for estimeret masse.
- DNAPL-mætning estimeret ud fra totale koncentrationer i jord (C_T) forventes at være mere områdespecifik end litteraturværdier. Dette kræver et godt datagrundlag af analyserede jordprøver med C_T -koncentrationer, der angiver DNAPL. For litteraturværdier kan det være svært at afgøre hvilken DNAPL-mætning der er repræsentativ for et givent område.
- Selv på velkarakteriserede lokaliteter kan intervallet for masseestimering være stort mellem konceptuelle modeller, og scenarier med forskellig DNAPL-mætning. En fordel ved at opsætte flere konceptuelle modeller er, at identificere markante usikkerheder i den konceptuelle forståelse af DNAPL-udbredelse, så der kan udføres målrettede undersøgelser til at eliminere disse, og herved mindske intervallet for den estimerede DNAPL-masse.
- Generelt vurderes at ved at opsætte forskellige sandsynlige konceptuelle modeller for DNAPL og estimere masse herudfra, er det muligt at opnå et rimeligt interval for forureningsmassen i området. Det er hensigtsmæssigt med flere sandsynlige konceptuelle modeller for at dække et realistisk interval. Jo grundigere karakterisering de konceptuelle modeller bygger på, jo mindre variation forventes i intervallet for estimeret masse.

Referenceliste

- Aguilera F. F. og Zhang F., 2008. Study of the sorption of different chlorinated solvents (PCE, TCE, cis-DCE and VC) using batch experiments. Internt DTU notat.
- Albinus, J. 2007. Georadar og chlorerede opløsningsmidler. ATV Jord og Grundvand, Vintermøde om jord- og grundvandsforurening, Vingstedscetret.
- Amternes Videnscenter for Jordforurening (AVJ), Grøn C., Falkenberg J.A., Weber K., Kjeldsen P., 2003. Håndbog i prøvetagning af jord og grundvand. Teknik og Administration 2003 nr. 3. <http://www.avjinfo.dk/pdf/HBproevetag hovedny.pdf>
- Amternes Videnscenter for Jordforurening (AVJ), 2001. Håndbog om undersøgelser af chlorerede stoffer i jord og grundvand. Teknik og Administration, nr. 5, 2001. Rapporten er udarbejdet af NIRAS og RAMBØLL for AVJ. <http://www.jordforurening.info/filer/udgivelser/rapporter/16/undersoegchlor.pdf>
- Annable, M.D., 2008. The site characterisation challenge: providing adequate data to make site management decisions at acceptable costs. Proc. 6th International Groundwater Quality Conference (Freemantle, Western Australia, 2-7 December 2007). IAHS Publ. XXX, 2008.
- Bedient, P.B, Rifai, H. S., Newell, C. J., 1999. Ground water contamination – transport and remediation. Second edition. Prentice Hall.
- Boogaart, J. van den, Van Deen, J.K., Kinneging, N. A., Meyer, J. G., Van Ree, C. C. D. F, 2001. The camera cone as an effective site screening tool. Field screening Europe 2001, Proceedings 2nd International Conference Karlsruhe (Germany May 2001).
- Brewster, M.L., Annan, A.P., Greenhouse, J.P., Kueper, B.H., Olhoeft, G.R., Redman, J.D., Sander, K.A., 1995. Observed migration of a controlled DNAPL release by geophysical methods. Ground Water, 33(6): 977-987.
- Brewster, M.L. 1993. Observed migration of a controlled DNAPL release by ground penetrating radar. M.Sc. Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Broholm, M., Hönning, J., Bjerg, P.L., 2005. Kemisk oxidation med kaliumpermanganat: Omsætningshastigheder og spredning i moræner. Miljøprojekt fra Miljøstyrelsen, nr. 1066.
- Broholm M. M., 2002. Transport af pesticider i sprækket moræner. ATV Jord og Grundvand. Vintermøde om jord- og grundvandsforurening, Vingstedcentret, marts 2002.
- Chambon, J.C., Broholm, M.M., Binning, P.J., Bjerg, P.L., 2009. Modeling multi-component transport and enhanced anaerobic dechlorination processes in a single fracture – clay matrix system. J. Contam. Hydrol. 112, 77-90.
- Chapman, S.W., Parker, B.L., 2005. Plume persistence due to aquitard back diffusion following dense nonaqueous phase liquid source removal or isolation. Water Resour. Res., 41: 1-16.
- Cheiron Resources Ltd, website, fundet april og juli 2009(a), <http://www.cheiron-resources.com/index.php>
- Cheiron Resources Ltd, brochure - OilScreenSoil™, fundet april 2009(b), <http://www.CheironResourcesLtd-resources.com/pdf/oilscreenoil-brochure.pdf>
- Chistensen, A.G., Johansen, P., 2000. Direkte påvisning af fri fase. Orientering fra Amternes Videnscenter for Jordforurening 8/2000.

- Christensen, A.G., Fischer, E.V., Aktor, H., Jensen, J.D., Jensen, C. B., 1998. Kortlægning og oprensning af fri DNAPL-fase under grundvandsspejlet. Vintermøde om Grundvandsforurening, marts 1998, 317-326, ATV Jord og Grundvand, <http://www.jordforurening.info/filer/lix/1574/1574.pdf>
- Christiansen, C.M., Broholm, M.M., Bjerg, P.L., 2008. Videregående monitorering af oprensning på Sortebrovej – Kerneprøvetagning 2008. Notat til Region Syddanmark.
- Cohen, R.M., Mercer, J.W., 1993. DNAPL Site Evaluation. U.S. EPA, EPA/600/R-93/022, <http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/dnapl/600r93022.pdf>
- Conant, B.H., Gillham, R.W., Mendoza, C.A., 1996. Vapor transport of tri-chloroethylene in the unsaturated zone: Field and numerical modeling investigations. *Water Resour. Res.*, 32(1), 9-22.
- Deltares, 2009. Video CPT (folder med generel information).
- FLUTE™ - Flexible Liner Underground Technologies, Ltd. Co., website, fundet i 2009, http://www.flut.com/sys_3.html
- Geo, 2005. Indsamling og vurdering af data til risikovurdering i JAGG-modellen. Teknik og administration nr. 1. Amternes Videnscenter for Jordforurening.
- Gilmore, A., Chapman, S., Parker, B., 2009. Heterogeneity insights obtained from MIPs at a South Carolina site. Abstract in proceedings of and presentation at the University Consortium for Field-Focused Groundwater Contamination Research 2009 Annual Meeting, May 19-20, Guelph, Ontario, Canada.
- Griffin og Watson, 2002, DNAPL Site Characterization – a Comparison of Field Techniques, Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Batelle Press.
- Guiltbeault, M.A., Parker, B.L., Cherry, J.A., 2005. Mass and flux distributions from DNAPL zones in sandy aquifers. *Ground Water*, 43(1): 70-86.
- Hopman V., Hartog N., Olie J., 2008. Highlighting of Colourless Contaminant Layers with the Video Cone. Deltares, the Netherlands. Abstract fra: The 3rd European Conference on DNAPL: Characterization and Remediation. Oktober 21-23, Amsterdam, the Netherlands.
- Hwang, Y.K., Endres, A.L., Piggott, S.D., Parker, B.L., 2008. Long-term ground penetrating radar monitoring of a small volume DNAPL release in a natural groundwater flow field. *J. Contam. Hydrol.*, 97, 1-12.
- Höhener, P., Werner, D., Balsiger, C., Pasteris, G., 2003. Worldwide occurrence and fate of chlorofluorocarbons in groundwater. *Critical Reviews of Environmental Science and Technology*, 33(1), 1-29.
- Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) Dense Nonaqueous Phase Liquids Team, 2003. Technology Overview – An Introduction to Characterizing Sites Contaminated with DNAPLs. Website <http://www.itrcweb.org/Documents/DNAPLs-4.pdf>
- Interstate Technology and Regulatory Cooperation (ITRC) Work Group DNAPLs/Chemical Oxidation Work Team, 2000. Technology Overview – Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs): Review of Emerging Characterization and Remediation Technologies. Website <http://www.itrcweb.org/Documents/DNAPLs-1.pdf>
- Jakobsen, P.R., Klint, K.E.S., 1999. Fracture distribution and occurrence of DNAPL in a clayey lodgement till. *Nordic Hydrology*, 30(4/5): 285-300.

- Jørgensen, P.R., Broholm, K., Sonnenborg, T.O., Arvin, E., 1998. DNAPL transport through macroporous clayey till columns. *Ground Water*, 36(4): 651-660.
- Keller C. Locating DNAPLs with Flexible Liners.
- Kern-Jespersen, H.; Nielsen, S. D., Albinus, J. 2009. Afprøvning af Sorbicell-metoden – en passiv vandprøvetager. *ATV Jord og grundvand*, møde 20. maj, 2009.
- Kjeldsen, P., Christensen, T.H., 1996. Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Projekt om jord og grundvand. *Miljøstyrelsen 1996*, nr. 20.
- Kram, M.L., Keller, A.A., Rossabi, J., Everett, L.G., 2001. DNAPL Characterization Methods and Approaches, Part 1: Performance Comparisons. *Ground Water Monitoring and Remediation (GWMR)* , 21(4): 109-123.
- Kueper, B.H., Davies, K.L., 2009. Assessment and delineation of DNAPL source zones at hazardous waste sites. United States Environmental Protection Agency.
- Kueper, B.H., Wealthall, G.P., Smith, J.V.N., Leharne, S.A., Lerner, D.N., 2003. An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface. Environment Agency R&D Publication 133. www.environment-agency.gov.uk.
- Kueper, B.H., Redman, D., Star, R.C., Reitsma, S., Mah, M., 1993. A field experiment to study the behaviour of tetrachloroethene below the water table: Spatial distribution of residual and pool DNAPL. *Ground Water*, 31(5): 756-766.
- Kueper, B.H., McWhorter, D.B., 1992. The behavior of dense, nonaqueous phase liquids in fractured clay and rock. *Ground Water*, 29(5): 716-728.
- Larsen, T.H., 2007. Opdatering af JAGG – projektkatalog. Miljøministeriet, Miljøstyrelsen. Miljøprojekt nr. 1210 2007.
- Lee, R.S., de Blanc, P.C., McGuire, T. M., 2006. Case Study of DNAPL Delineation Using Multiple Lines of Evidence, Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; maj 2006), Batelle Press.
- Longino, B.L., Kueper, B.H., 1999. Effects of capillary pressure and use of polymer solutions on dense non-aqueous-phase liquid retention and mobilization in a rough walled fracture. *Environ. Sci.Tech.*, 33(14): 2447-2455.
- Mackay, D.M., Cherry, J.A., 1989. Groundwater contamination: limits of pump and treat remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 630-636.
- Mercer, J. W., Cohen R.M., 1990. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation. *J. contaminant Hydrology*, 6:107-163.
- Miljøstyrelsen (MST), 2008. Branchevejledning for forurenede industrigrunde. Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 1 2008, Miljøministeriet.
- Miljøstyrelsen (MST), 1998. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 7 - Oprydning på forurenede lokaliteter – Appendikser.
- Newell, C.J., Seyedabbasi, A., 2009. Factors controlling Source zone longevity: Importance of matrix diffusion from low permeability compartments on the long-term persistence of source zones. Abstract in proceedings of and presentation at the University Consortium for Field-Focused Groundwater Contamination Research 2009 Annual Meeting, May 19-20, Guelph, Ontario, Canada.

- National Research Council, Committee on Source Removal of Contaminants in the Subsurface (her forkortet til NRC), 2004. Contaminants in the Subsurface: Source Zone Assessment and Remediation. ISBN:978-0-309-09447-4. National Academies Press, Washington, DC.
- Oil In Soil, LLC website, fundet august-september 2009, <http://www.oil-in-soil.com/>
- Pankow, J.F., Cherry, J.A., 1996. Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater: History, Behavior, and Remediation. Waterloo Press, Portland, Oregon, U.S.A.
- Parker, B.L., 2009. Sandy aquifers and glaciolacustrine deposits. Heterogeneity influences on DNAPL distribution. Abstract in proceedings of and presentation at the University Consortium for Field-Focused Groundwater Contamination Research 2009 Annual Meeting, May 19-20, Guelph, Ontario, Canada.
- Parker, B.L., 2006. A Borden field experiment: Source zone characterization and evolution cause strong plume spatial and temporal variability. Abstract and presentation at the Groundwater Resources Association of California 2nd Symposium in GRA's Tools and Technologies Series: "High resolution site characterization and monitoring", Long Beach, CA, U.S.A., November 14-15.
- Parker, B.L., Chapman, S., Cherry, J.A., 2009. Conceptual models for the fracture network in contaminated shale based on different lines of evidence. Eos Trans. AGU, 90(22), Jt. Assem. Suppl., Abstract IA31A-03.
- Parker, B.L., Chapman, S.W., Guilbeault, 2008. Plume persistence caused by back diffusion from thin clay layers in a sand aquifer following source-zone hydraulic isolation. J. Contam. Hydrol., 102: 86-104.
- Parker, B.L., Cherry, J.A., Chapman, S.W., 2004. Field study of TCE diffusion profiles below DNAPL to assess aquitard integrity. J. Contam. Hydrol., 74: 197-230.
- Parker, B.L., Cherry, J.A., Chapman, S.W., Guilbeault, M.A., 2003. Review and analysis of chlorinated solvent dense non-aqueous phase liquid distributions in five sandy aquifers. Vadose Zone Journal, 2: 116-137.
- Parker, B.L., Gillham, R.W., Cherry, J.A., 1994. Diffusive disappearance of immiscible phase organic liquids in fractured geologic media. Ground Water, 32(5): 805-820.
- Personlig kommentar: Hansen, Maria Heisterberg. Niras. Korrespondance august-november 2009.
- Personlig kommentar: Höhener, Patrick. Université de Provence – CNRS, Frankrig. Mailkorrespondance september 2009.
- Personlig kommentar: Johansen, Peder. Region Hovedstaden. Korrespondance november 2009.
- Personlig kommentar: Paul, Simon. Deltares. Mailkorrespondance december 2009.
- Personlig kommentar: Skou, Hans. Region Syddanmark. Mailkorrespondance juni-november 2009.
- Personlig kommentar: Westergaard, Claus. Orbicon A/S. Mailkorrespondance maj-august 2009.
- Pitkin, S. 2009. Heterogeneity and complexity: Insights obtained from combined use of K profiling and VOC profiling. Presentation at the University Consortium for Field-Focused Groundwater Contamination Research 2009 Annual Meeting, May 19-20, Guelph, Ontario, Canada.

- Poulsen, M.M., Kueper B.H., 1992. A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 889-895.
- Powell, K., Silber, B., 2005. In-Situ Techniques for NAPL Characterization. *Environmental Claims journal* 17(2/Spring): 223-230
- Rao, P. S.C., Annable, M.D., Kim, H., 2000. NAPL source zone characterization and remediation technology performance assessment: recent developments and applications of tracer techniques. *Journal of Contaminant Hydrology* 45: 63-78.
- Reynolds, D.A., Kueper, B.H., 2004. Multiphase flow and transport through fractured heterogeneous porous media. *J. Contam. Hydrol.*, 71: 89-110.
- Reynolds, D.A., Kueper, B.H., 2001. Multiphase flow and transport in fractured clay / sand sequences. *J. Contam. Hydrol.*, 51: 41-62.
- Riis, C., Broholm, M.M., Christiansen, C., Bjerg, P.L., (2006). Pneumatic fracturing: Supplementary investigations. Vasbyvej 16A, Hedehusene. Copenhagen County (In Danish). – Allerød, DK: NIRAS, 2006. www.sara.env.dtu.dk
- Rivett, M.O., Feenstra, S., Cherry, J.A., 2001. A controlled field experiment on groundwater contamination by a multicomponent DNAPL: creation of the emplaced-source and overview of dissolved plume development. *J. Contam. Hydrol.*, 49, 111-149.
- Roy, J.W., Smith, J.E., 2007. Multiphase flow and transport caused by spontaneous gas phase growth in the presence of dense non-aqueous phase liquid. *J. Contam. Hydrol.*, 89: 251-269.
- Ryder, J.L., Demond, A.H., 2008. Wettability hysteresis and its implications for DNAPL source zone distribution. *J. Contam. Hydrol.*, 102: 39-48.
- Schwille, F. 1988. Dense chlorinated solvents in porous and fractured media – model experiments. Translated by J. F. Pankow, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Florida.
- Serralde, C., Rivett, M.O., Molson, J.W., 2008. Interaction of multiple in-series DNAPL residual source zones: Implications for dissolution, repartitioning and DNAPL mobilization at contaminated industrial sites. *Proceedings of the Groundwater Quality Conference 2007*. IAHS Publ. 324: 388-395.
- Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP), 2003. Negative Ion Sensors for Real-Time Downhole DNAPLs Detection.
- “TOOL” – DNAPL Detection and Characterization Tool. U.S. Navy, Naval Facilities Engineering Command, Environmental Restoration Technology Transfer, Multimedia Training Tools website, ver 1.2, 2006. Fundet på www.ert2.org/dnapl i februar-december 2009.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA), 2004. Site Characterization Technologies for DNAPL Investigations. Fundet på <http://www.clu-in.org/download/char/542r04017.pdf>
- United States Environmental Protection Agency (US EPA). 2003. The DNAPL Remediation Challenge: Is There a Case for Source Depletion. Kavanaugh, M. C og Rao, P. S. C.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA), 1994. DNAPL site characterization. Publication: 9355.4-16 FS.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA), Newell C.J., Ross, R.R., 1992. Estimating Potential for Occurrence of DNAPL at Superfund Sites.

Waterloo DNAPL Course, 1996. Diagnosis & remediation of DNAPL sites. Præsenteret af Waterloo Centre for Groundwater Research Ontario, Canada & ATV Committee on Groundwater Pollution Denmark. 6-8 maj 1996, Danmark.

Wealthhall, G.P., Lerner, D.N., 2002. Fractured rock mass characterization to predict DNAPL source zones. Proceedings of the 3rd international conference on chlorinated and recalcitrant compounds (Monterey, CA, may 2002). Paper 1D-07. Battelle Press, Columbus, Ohio, U.S.A. ISBN: 1-57477-132-9

Referencer til danske projekter fra Regionerne (ikke alle er refereret til direkte i rapporten, men har været med til at danne datagrundlag for vurdering af danske erfaringer)

- Arbejdsgruppen vedrørende Kærgård Plantage (her forkortet AKP), 2006, Delrapport nr. 1. Jord- og grundvandsforurening ved Kærgård Plantage. Udarbejdet af Cowi. Website: <http://www.mst.dk/NR/rdonlyres/9345E356-71CF-4587-A7BB-193A2B3C1FB5/0/Delrapport1.pdf>
- Beinthin M. V., 2008. Fri fase transport af PCE i kilden og naturlig nedbrydning af PCE i kilde og fane – Bachelor projekt ved Biologisk Institut, SDU i samarbejde med Niras Odense.
- Cowi, 2009. Monitorering – Ådalsparkvej 63 (notat, nyeste prøvedato er fra 20-3-2009).
- Frederiksborg Amt – Teknik og Miljø, 2006. Frydensbjergvej 29, Stenløse – Forureningsundersøgelse. Udarbejdet af Niras.
- Frederiksborg Amt, 2005a. Vestergade 5, Skuldelev – Supplerende undersøgelser. Udarbejdet af Niras.
- Frederiksborg Amt, 2005b. Notat – Vestergade 5, Skuldelev – Vurdering samt afværge af fri fase ved boring KB 15. Udarbejdet af Niras.
- Frederiksborg Amt, 2005c. Notat – Vestergade 5, Skuldelev – Handlingsplan. Udarbejdet af Niras.
- Fyns Amt, 2006. Forurenede lok. nr. 461-00115. Dalumvej 34B, Odense – Dokumentation for etablering af afværgeforanstaltninger. Udarbejdet af COWI.
- Fyns Amt – Miljø- og arealafdelingen, 2004a. Forureningsundersøgelse – 461-205 – Knullen 8, Odense, (Odense. Knullen 8 – Karma Arbejdstøjs Service ApS – Miljøundersøgelser, renseri). Udarbejdet af GEO.
- Fyns Amt – Miljø- og arealafdelingen, 2004b. Afgrænsende undersøgelse af jordforurening tæt på boligen på Dalumvej 34B – Dalumvej 34B, Dalum, Odense SV – Lokalitet nr. 461-115. Udarbejdet af Hedeselskabet.
- Fyns Amt – Miljø- og Arealafdelingen, 2000. Afværgeforanstaltninger – Forurenede lokalitet nr. 461-129 – Vesterbro 28-30, Odense – Detailprojekt. Udarbejdet af COWI.
- Fyns Amt – Miljø- og Arealafdelingen, 1999. Fyns Amt – Vesterbro 26, 28, 30, 32 & 34 og Falen 3, Odense – Odense Kommune – Forureningsundersøgelse efter værditabsloven/affaldsdepotloven. Udarbejdet af COWI.
- Københavns Amt, Teknisk Forvaltning 2006. Østerparken 5-7, 2630 Taastrup – Oprensning af forurening – Afslutningsrapport. Udarbejdet af Niras.
- Københavns Amt, 2005. Ruskær 34, Rødovre – Omfattende undersøgelser. Arkivkode: 8-76-5-175-D58. Udarbejdet af Hedeselskabet.
- Københavns Amt, 2004a. MW Gjøesvej, Reerslev – Supplerende undersøgelse af lerformation. Udarbejdet af Krüger (Veolia Water).
- Københavns Amt, 2004b. Østerparken 5 - 7 – Omfattende undersøgelser, Arkivkode:8-76-5/169-D228. Udarbejdet af Hedeselskabet.
- Niras, 2008a. Alle_resultater_jord (pdf-fil fra Niras vedr. Skuldelev).
- Niras, 2008b. Kort med oversigter over jord- og grundvandsforurening ved Knullen.

- Niras, 2007. Borejournaler og oversigtskort for område I ved Skuldelev (kort er angivet til 2007).
- Nordjyllands Amt, Natur- og Miljøkontoret, 2002. Notat – Tidligere renseri. Bøgstedvej 316, Astrup – Status for supplerende undersøgelse – fase 1 samt oplæg til videre tiltag. Udarbejdet af Niras.
- Nordjyllands Amt – Natur og Miljø, 2001. Tidligere renseri, Bøgstedvej 316, Astrup – Udvidet forureningsundersøgelse – Depotnummer: 839-453. Udarbejdet af Niras.
- Oprensningsgraf fra Skuldelev, 2008 (fået af Peder Johansen, Region Hovedstaden)
- Region Hovedstaden – Koncern Miljø, 2008a. MW Gjøesvej, Reerslev – Forklassificeringsundersøgelse. Udarbejdet af Niras A/S.
- Region Hovedstaden – Koncern Miljø, 2008b. MW Gjøes Vej, Reerslev – Supplerende undersøgelser – Supplerende forklassificering, risikovurdering og ventilationstest, juli 2008 – opdateret august 2008. Udarbejdet af Niras A/S.
- Region Hovedstaden, 2008c. Høje Taastrup. Fløng Akacievej 2 – Afværgeforanstaltninger – etablering og indkøring. Udarbejdet af GEO.
- Region Hovedstaden, 2008d. Ådalsparkvej 63, 2970 Hørsholm – Sagsnr. 20070750 – Afgrænsende forureningsundersøgelse. Udarbejdet af COWI.
- Region Hovedstaden – Koncern Miljø, 2007. Vestergade 5, Skuldelev – Afgrænsning af hot-spot områder. Udarbejdet af Niras.
- Region Syddanmark 2008a. Memo. Dampoprensning i primært magasin. Udarbejdet af Niras (vedr. Knullen).
- Region Syddanmark, 2008b. Notat. Oprensning af forurening ved opvarmning på Knullen 8, Odense – konsekvenser af nyt kildeområde.
- Region Syddanmark, 2007. Videregående miljøundersøgelser af forurenede lokaliteter nr. 461-205, Karma Arbejdstøj Service Aps, Knullen 8, Højby ,5260 Odense. Inklusiv appendikser. Udkast. Udarbejdet af Niras.
- Sønderjyllands Amt, 2005. Tidligere renseri, Clip Rens – Fladhøjvej 1, Rødekro – kortlægning af forureningsspredning. Udarbejdet af Hedeselskabet Miljø- og Energi A/S.

Bilag

Bilag 1 Udregning på Sudan IV

Metoden for udregning ses af boks, og beregningen fra Excel ses i tabel nedenfor. Der er kun taget stilling til, om der stadig er DNAPL, og dermed mulighed for påvisning med Sudan IV, ikke til om der f.eks. er nok vand til ordentlig prøveomrystning.

Udregning af påvisningsgrænser for PCE og TCE med Sudan IV

Der er lavet beregninger for flg. to scenarier:

1. Metoden beskrevet af Westergaard (2009)
2. Eksempel på testkit

Den benyttede beregningsmetode er den samme for de to scenarier og kan simpelt gentages for andre varianter af metoden (dvs. andet forhold mellem størrelse af jordprøve og mængde af tilsat vand, som er afgørende for om der vil være DNAPL tilbage der kan påvises med Sudan IV).

Ved beregningerne er følgende værdier benyttet:

- Vandopløselighed for PCE (S_{PCE}) = 240 mg/L
- Vandopløselighed for TCE (S_{TCE}) = 1400 mg/L
- Densitet for PCE (ρ_{PCE}) = 1630 mg/mL
- Densitet for TCE (ρ_{TCE}) = 1460 mg/mL
- Porøsitet (θ) = 0,35.

1. Ved denne brug af metoden bruges en jordprøve med et volumen (V_{jord}) på 20 mL. Der tilsættes vand i en mængde (V_{vand}) på 20 mL (=0,02 L). Mængden af PCE (V_{PCE}) på DNAPL form der kan opløses i dette udregnes ved:

$$V_{PCE} = V_{vand} * S / \rho_{DNAPL}$$

Den DNAPL-mætning (S_{DNAPL}) der svarer til denne mængde udregnes ved:

$$S_{DNAPL} = V_{PCE} / (\theta * V_{jord})$$

For PCE fås: $V_{PCE} = 0,02 \text{ L} * 240 \text{ mg/L} / 1630 \text{ mg/mL} = 0,003 \text{ mL}$ og $S_{DNAPL} = 0,003 \text{ mL} / (0,35 * 20 \text{ mL}) = 0,0004 = 0,04 \%$.

For TCE fås: $V_{TCE} = 0,02 \text{ L} * 1400 \text{ mg/L} / 1460 \text{ mg/mL} = 0,019 \text{ mL}$ og $S_{DNAPL} = 0,019 \text{ mL} / (0,35 * 20 \text{ mL}) = 0,0027 = 0,3 \%$.

2. Ud fra testkittets mål er beregnet at V_{jord} er ca. 26 mL. Ved tilsætning af vand tilsættes vand op til en streg. Derfor afhænger den tilsatte mængde vand af om den allerede tilsatte jordprøve er vandmættet eller ej. Under antagelse af at prøven er vandmættet er V_{vand} ca. 8 mL (=0,008 L). Dette resulterer i:

For PCE fås: $V_{PCE} = 0,008 \text{ L} * 240 \text{ mg/L} / 1630 \text{ mg/mL} = 0,001 \text{ mL}$ og $S_{DNAPL} = 0,001 \text{ mL} / (0,35 * 26 \text{ mL}) = 0,0001 = 0,01 \%$.

For TCE fås: $V_{TCE} = 0,008 \text{ L} * 1400 \text{ mg/L} / 1460 \text{ mg/mL} = 0,008 \text{ mL}$ og $S_{DNAPL} = 0,008 \text{ mL} / (0,35 * 26 \text{ mL}) = 0,0009 = 0,1 \%$.

Hvis der i stedet regnes på helt tør jord (ingen porevand - hvilket giver mest muligt tilsat vand og dermed maks. muligt DNAPL der bliver opløst) fås:

$S_{DNAPL, PCE} = 0,03 \%$ og $S_{DNAPL, TCE} = 0,2 \%$, så det er stadig under 1 %.

Ved mætninger større end de beregnede vil der altså være DNAPL tilbage i prøverne, som der er mulighed for at påvise med Sudan IV.

Udregning af påvisningsgrænser for PCE og TCE med Sudan IV fra Excel

Udregning på beskrevet version af "egen" tilsætning af Sudan IV

(Da der antages ligevægt er der allerede sorberet maks. mængde, og opløst maks. i vand der i forvejen var i prøven, derfor regnes kun på det vand der tilsættes).

Mængde af vand der tilsættes:	20	cm ³	svarer til i mL	20	PCE vandopløselighed	240 mg/L	TCE vandopløselighed	1400 mg/L	
					PCE massefylde	1,63 kg/L	=1,6 g/mL	TCE massefylde	1,46 kg/L
Mængde af jordprøve	20	cm ³	20		mængde PCE-DNAPL der kan opløses i dette			mængde TCE-DNAPL der kan opløses i dette	
Antaget porøsitet	0,35	-			4,8 mg	0,003 mL	28,0 mg	0,0192 mL	
Porevolumen	7	cm ³	7		DNAPL-mætning svarende til grænsen for påvisning			DNAPL-mætning svarende til grænsen for påvisning	
					0,0004	%	0,0027	%	
						0,04		0,3	

Udregning på testkit (OilScreenSoil (SudanIV)®)

(Da der antages ligevægt er der allerede sorberet maks. mængde, og opløst maks. i vand der i forvejen var i prøven, derfor regnes kun på det vand der tilsættes).

Testkit data				PCE data og beregning				TCE data og beregning			
Diameter	4,2	cm		PCE vandopløselighed	240	mg/L		TCE vandopløselighed	1400	mg/L	
Højde af jordprøve	1,9	cm		PCE massefylde	1,63	kg/L		TCE massefylde	1,46	kg/L	
Højde til vandprøve	2,5	cm									
Fuld højde	7,5	cm									
Mængde af vand der tilsættes:			svarer til mL	mængde PCE-DNAPL der kan opløses i tilsat vand				mængde TCE-DNAPL der kan opløses i tilsat vand			
Min. (svarende til vandmættet prøve)	8,3	cm ³	8,3	2,0	mg	0,001	mL	11,6	mg	0,0080	mL
Max. (svarende til helt vand-umættet prøve)	17,5	cm ³	17,5	4,2	mg	0,003	mL	24,5	mg	0,0168	mL
Mængde af jordprøve	26,3	cm ³	26,3	DNAPL-mætning svarende til grænsen for påvisning				DNAPL-mætning svarende til grænsen for påvisning			
Antaget porøsitet	0,35	-				%				%	
Porevolumen	9,2	cm ³	9,2	Fra (min.)	0,0001	0,01		Fra (min.)	0,0009	0,1	
				Til (max.)	0,0003	0,03		Til (max.)	0,0018	0,2	

Bilag 2 Manual til DNAPL-vurderings-regneark

I forbindelse med udarbejdelsen af denne rapport er der opsat et regneark til at hjælpe med at vurdere, om der er DNAPL i en given vand- eller jordprøve i den mættede zone. I det følgende gives en beskrivelse af og vejledning til dette regneark.

I det opsatte regneark er der lavet et ark kaldet ”DNAPL-vurdering” som kan foretage ligevægtsberegningerne. Det er valgt kun at fokusere på den mættede zone, dvs. der er ikke medtaget beregning ud fra poreluftsprøver. I beregningerne antages det, at der kun er ét stof til stede i DNAPL-fasen. I beregningerne er ikke taget højde for sprækker, som der kan være i f.eks. moræneler.

2.1 Generel information

Regnearket har to faneblade:

- 1) **Konstanter og symboler** hvoraf standardparametre til beregningen fremgår, og der er beskrevet og givet enheder til symboler der er anvendt i regnearket.
- 2) **DNAPL-vurdering** som er det egentlige regneark hvor både indtastninger og beregninger foretages. Dette beskrives i det følgende.

Layout af regneark ”DNAPL-vurdering” ses af Figur B1. 1.

The screenshot shows a spreadsheet interface for DNAPL assessment. It is organized into five main colored sections:

- Input (Pink):** Contains fields for selecting the contaminant (PCE, Sand) and sediment type. It also has a table for selecting concentration units (Må i jordkoncentration, Må i vandkoncentration) for three samples (Prøve 1, 2, 3).
- Konstanter (Light Blue):** Lists physical constants for PCE and Sand, such as density (S), molecular weight (M), and partition coefficient (Kd).
- Resultater (Light Green):** Displays calculated values for DNAPL presence (Er der DNAPL?), concentration in soil (Bestemt ud fra jordkoncentration (Ct)), and concentration in water (Bestemt ud fra vandkoncentration (Cw)).
- Ligninger (ved ligevægt) (Orange):** Shows the governing equations for soil and water concentrations, including the Abulais formula and the relationship between Ct and Cw.
- Omregning mellem vand- og total koncentration i jord i mættet zone (Yellow):** Provides the formula for calculating Ct from Cw and vice versa, based on the soil type (sand or moraine).

Figur B1. 1: Layout af regneark til DNAPL-vurdering

Regnearket er opdelt i fem bokse markeret med hver sin farve (se Figur B1. 1): Input, Konstanter, Resultater, Ligninger og Omregning mellem vand- og total koncentration i jord i mættet zone.

2.1.1 Input

I boksen ”Input” vælges først hvilket stof og sediment, der er tale om. Regnearket giver mulighed for at vælge mellem stofferne PCE, TCE og 1,1,1-TCA og sedimenttyperne sand og moræneler, men der er også mulighed for selv at indtaste andre stoffer eller sediment. Hvis det vælges selv at indtaste andet stof/sediment vælges ”Anden” og herefter indtastes det ønskede i feltet til højre. Når dette gøres skal øvrige parametre for det pågældende (stof eller sediment) også indtastes selv.

Herefter kan indtastes jord- og vandkoncentrationer (fra den mættede zone) på den forurenede lokalitet, og her ud fra få et estimat for, om der er DNAPL. Der er mulighed for at indtaste op til tre prøver ad gangen for vand- og total koncentration i jord. Felter hvori der kan indtastes (eller vælges fra rullegardin) er hvide.

2.1.2 Konstanter

Når et stof og sediment er valgt, bruges som udgangspunkt standardværdier der er forhåndsindtastet i Excel-arket (opsat så regnearket henter værdierne fra fanebladet Konstanter og symboler). Standardværdierne der benyttes fremgår af boksen ”Konstanter” for den kombination af stof og sediment der er valgt. Ønskes det at benytte andre værdier i beregningen, er der mulighed for at indtaste disse i hvide felter under hver af de standardvalgte værdier. De indtastede værdier vil i så fald erstatte de standardvalgte og blive brugt i beregningen i stedet. Slettes de indtastede værdier vil der igen benyttes de standardvalgte værdier. Bemærk at hvis værdien ”0” indtastes for stof- eller sedimentparametre bruges stadig de standardvalgte værdier til beregningen. Ønskes 0 anvendt som parameter indtast i stedet nul (med bogstaver).

Standardværdierne der benyttes i regnearket ses af Tabel B1. 1 og Tabel B1. 2.

Tabel B1. 1: Standardværdier for sedimentparametre i regneark

	f_{oc} (-)	ρ_p (kg/L)	θ (-)
Sand	0,001	2,65	0,35
Moræner	0,001	2,7	0,3

Tabel B1. 2: Standardværdier for stofparametre i regneark. Værdier fra tabel 2.1 er benyttet.

	S (mg/L)	ρ_{DNAPL} (kg/L)	log K_{ow}
PCE	240	1,63	2,88
TCE	1400	1,46	2,53
1,1,1-TCA	1300	1,35	2,49

2.1.3 Resultater

Så snart stof og sedimenttype er valgt udregner regnearket grænser for, ved hvilke koncentrationer der vil være DNAPL. Disse angives i boksen ”Resultater” sammen med udregninger på, om der er DNAPL i indtastede prøver ud fra henholdsvis koncentration i vand og total koncentration i jord. Resultater vises med blå skrift.

2.1.4 Ligninger

For at øge gennemsigtigheden og dermed brugerens indsigt i beregningerne, er ligninger mv. der ligger bag beregningerne i fanebladet vist i boksen ”Ligninger”. Beregningerne beskrives desuden i afsnit 1.2 nedenfor.

2.1.5 Omregning mellem vand- og total koncentration i jord i mættet zone

Der er i denne boks mulighed for at omregne mellem vandkoncentration og tilsvarende total koncentration i jord (i den mættede zone). Der er i boksen to forskellige felter til indtastning, et til indtastning af vandkoncentration og et til total koncentration i jord. Tilsvarende er i boksen to felter, der viser de respektive resultater.

2.2 Beregninger og vurderinger

I det følgende gennemgås ligninger mv. der ligger til grund for beregninger og vurderinger i regnearket.

2.2.1 DNAPL-vurdering ud fra total jordkoncentration

Når der indtastes en jordkoncentration udregnes resultat for, om der er DNAPL bestemt ud fra denne. Hvis der er DNAPL udregnes desuden DNAPL-mætning i den indtastede prøve, og det angives om det forventes at være residual eller pool. Det er her vigtigt at være opmærksom på, at den DNAPL-mætning der beregnes er et gennemsnit for prøven. Der tages således ikke højde for om DNAPL kun findes i en del af prøven. Det betyder at det, især for sedimenter med meget tynde DNAPL-lag (som f.eks. opsprækket moræneler), er muligt at der kun har været DNAPL i mindre sprækker/sandslire i prøven. I sådanne tilfælde vil den beregnede DNAPL-mætning derfor være mindre end den reelt er i sprække/sandslire, men der vil til gengæld reelt være DNAPL i en tilsvarende mindre del af prøven. Da den beregnede DNAPL-mætning er den der benyttes i regnearket til at vurdere om der forventes at være tale om residual DNAPL eller pool, betyder det, at der kan være tynde lag af residual DNAPL som ikke erkendes som DNAPL. Tilsvarende kan der være tynde pools der fejltolkes som værende residual DNAPL.

For at forsøge at estimere den reelle mætning i f.eks. sprækker i moræneler kan den beregnede gennemsnitlige mætning divideres med den forventede sprækkeandel i den matrix prøven er udtaget fra (f.eks. hvis sprækker antages at udgøre 1/10 divideres med 0,1 (her antages det at porøsiteten i sprække/sandslire svarer nogenlunde til matrixen)).

Bagvedliggende ligninger for beregningerne ses i boks B2.1-B2.3.

Boks B2.1: Grænse for om der er DNAPL – bestemt ud fra jordkoncentration

Hvis der antages ligevægt og desuden, at der ikke er NAPL, kan den teoretiske porevandskoncentration (C_w) i den mættede zone beregnes med ligning 3.1 (se afsnit 3.9 i hovedrapporten):

$$C_w = \frac{C_T \cdot \rho_b}{K_d \cdot \rho_b + \theta_w} \quad \text{Ligning 3.1}$$

Hvor C_T er den totale jordkoncentration (mg/kg TS¹), ρ_b er tør rumvægt af jorden (kg (TS)/L), K_d er fordelingskoefficienten mellem jord og vand, og θ_w er porøsiteten (vandfyldt, men da det er i mættet zone er det sat til den totale porøsitet, θ).

Ved omskrivning fås: $C_T = \frac{C_w \cdot (K_d \cdot \rho_b + \theta_w)}{\rho_b}$ Ligning B.1

Den maksimale C_T der kan være før der er DNAPL ($C_{T \text{ Grænse}}$) vil være når $C_w =$ vandopløseligheden (S) af stoffet (for ét stof i DNAPL-fasen, ellers er det den effektive opløselighed). Herved fås (for ét stof i DNAPL-fasen):

$$C_{T \text{ Grænse}} = \frac{S \cdot (K_d \cdot \rho_b + \theta_w)}{\rho_b} \quad \text{Ligning B.2}$$

K_d beregnes som (MST, 1998):

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad \text{Ligning B.3}$$

Hvor K_{oc} er fordelingskoefficienten mellem organisk kulstof og vand og f_{oc} er fraktionen af organisk kulstof i jorden (relativ vægtandel). Ved beregningen antages at adsorptionen kun er til organisk stof i jorden (hvilket kan være rimeligt for organiske stoffer) (MST, 1998).

K_{oc}^2 beregnes ved hjælp af Abduls formel. Formlen bør dog ikke benyttes hvis stoffets log $K_{ow} > 5$ eller jordens $f_{oc} < 0,001$ (Kjeldsen og Christensen, 1996):

$$\log K_{oc} = 1,04 \cdot \log K_{ow} - 0,84 \quad \text{Ligning B.4}$$

Hvor K_{OW} er fordelingskoefficienten mellem oktanol og vand.

Jordens tør rumvægt (ρ_b) beregnes ud fra (Kjeldsen og Christensen, 1996):

$$\theta = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \Leftrightarrow \rho_b = (1 - \theta) \cdot \rho_p \quad \text{Ligning B.5}$$

Hvor ρ_p er densiteten af jordpartiklerne.

¹ TS=tørstof

² Det kan dog også vælges at bruge K_{oc} værdier fra tabel 2.1 i hovedrapport. For PCE, TCE og 1,1,1-TCA er forskellen på disse og de beregnede ved brug af de valgte standardværdier og ligning B.4. kun en faktor 2-3.

DNAPL fyldt porøsitet, θ_{DNAPL} kan estimeres som (Pankow og Cherry, 1996):

$$\theta_{DNAPL} = \frac{C_T \cdot \rho_b - S_e \cdot (K_d \cdot \rho_b + \theta_w + H_c \cdot \theta_a)}{C_{DNAPL}} \quad \text{Ligning B.6}$$

Hvor:

- S_e er den effektive opløselighed for det pågældende stof (mg/L).
- K_d er fordelingskoefficienten mellem jordpartikler og porevand for det pågældende stof og temperatur ($\text{cm}^3/\text{g} = \text{L}/\text{kg}$).
- C_T er den totale jordkoncentration ($\mu\text{g}/\text{g TS} = \text{mg}/\text{kg TS}$)
- ρ_b er tør rumvægt af jorden ($\text{g(TS)}/\text{cm}^3 = \text{kg(TS)}/\text{L}$)
- θ_w er den vandfyldte porøsitet (volumenfraktion)
- θ_a er den luftfyldte porøsitet (volumenfraktion)
- H_c er dimensionsløs Henry's (gas lov) konstant for det pågældende stof og temperatur
- C_{DNAPL} er koncentrationen af den pågældende komponent i DNAPL-fasen (**OBS:** enheden er $\mu\text{g}/\text{cm}^3 = \text{mg}/\text{L}$). For kun ét stof i DNAPL-fasen er $C_{DNAPL} = \rho_{DNAPL}$ (DNAPL-densiteten).

For den mættede zone ($\theta_a = 0$) og ved antagelse af kun ét stof i DNAPL-fasen ($S_e = S$ og $C_{DNAPL} = \rho_{DNAPL}$) reduceres ligningen til:

$$\theta_{DNAPL} = \frac{C_T \cdot \rho_b - S \cdot (K_d \cdot \rho_b + \theta_w)}{\rho_{DNAPL}} \quad \text{Ligning B.7}$$

Idet DNAPL-mætning (S_{DNAPL}) er defineret som den andel af det totale porevolumen som indeholder DNAPL (US EPA, 1992), er sammenhængen mellem DNAPL-mætning og DNAPL fyldt porøsitet:

$S_{DNAPL} = \theta_{DNAPL} / \theta$. Hvor θ er den totale porøsitet.

Herved bliver den samlede ligning for DNAPL-mætning i den mættede zone ved kun ét stof i DNAPL-fasen:

$$S_{DNAPL} = \frac{C_T \cdot \rho_b - S \cdot (K_d \cdot \rho_b + \theta_w)}{\rho_{DNAPL} \cdot \theta} \quad \text{Ligning B.8}$$

OBS:

- Den DNAPL-mætning der beregnes ved Ligning B.8 er den gennemsnitlige mætning i prøven.
- I rapporten og regnearket er ved beregning af DNAPL-mætning regnet med at $\theta_w = \theta$ (da der kun beregnes på den mættede zone). Dvs. der er ikke taget højde for at vandfyldt porøsitet falder når DNAPL-mætning stiger, fordi DNAPL fylder en del af porevolumenet. Dette er dog vurderet ikke at have væsentlig betydning (se afsnit 4.7.3).
- I regnearket er der sørget for omregning, således at den ρ_{DNAPL} der skal indtastes i regnearket er i kg/L .

Boks B2.3: Type af DNAPL

For prøver hvor den beregnede DNAPL-mætning er over 15 % antages det som indikation på at der er en pool /mobil DNAPL. For DNAPL-mætninger fra over 0 % til 15 % er antaget at der er residual DNAPL. Denne opdeling er valgt på baggrund af Pankow og Cherry (1996), der angiver typisk residual mætning for chlorerede opløsningsmidler på 2-15 % i mættet granulært materiale.

2.2.2 DNAPL-vurdering ud fra vandkoncentration

Når der indtastes en vandkoncentration kommer der resultat for, om der er DNAPL indikeret eller bestemt ud fra den indtastede vandkoncentration.

De bagvedliggende vurderinger på vandkoncentrationer er vist i boks B2.4.

Boks B2.4: Grænse for om der er DNAPL – bestemt/indikeret ud fra vandkoncentration

Vandprøver hvor $C_w > S$ angiver DNAPL. $C_w > 1$ % af S kan indikere DNAPL, men skal bruges med forsigtighed og sammen med andre indikationer på DNAPL, da det bl.a. er baseret på en vis opblanding over filteret. For korte filtre og diskrete prøver skal procenten være højere for at indikere DNAPL. Desuden kan indikation også være på opstrøms DNAPL, og viser altså ikke hvor tæt på prøvetagningsstedet der er DNAPL (se afsnit 3.9 i hovedrapport).

2.2.3 Omregning mellem vand- og total jordkoncentration

Nederst i regnearket er der mulighed for at foretage en omregning mellem vandkoncentration og total jordkoncentration (i mættet zone), forudsat at der er ligevægt mellem faserne. Udregningen foretages ved hjælp af henholdsvis ligning 3.1 og B.1.

Indtastes en total jordkoncentration, som svarer til, at der er DNAPL til stede angives den tilsvarende vandkoncentration som opløseligheden af det valgte stof, og det angives, at der er DNAPL til stede. Herved undgås, at der regnes videre med urealistiske vandkoncentrationer, som ville fås ved at bruge ligning 3.1 ukritisk, uden at tage højde for om den pågældende vandkoncentration kunne forekomme.

Indtastes en vandkoncentration, der er højere end opløseligheden for det valgte stof, angives dette af regnearket med en kommentar om, at der er DNAPL. Samtidigt er beregningen opsat, så der i dette tilfælde regnes med en vandkoncentration, der (pga. DNAPL-tilstedeværelse) svarer til opløseligheden (ligning B.2). Herved undgås at der medregnes en for høj masse af sorberet forurening. Det betyder, at i dette tilfælde, er den beregnede " C_T " kun sorberet og opløst fase (den maksimalt mulige, fordi der er DNAPL), hvilket regnearket også gør opmærksom på i dette tilfælde. Dvs. at DNAPL-fasen skal lægges til den beregnede værdi, for at få den reelle C_T . Hvor meget DNAPL der er, kan forsøges at estimere ud fra litteraturværdier for DNAPL-mætning (Kapitel 2).

Bilag 3 Baggrund for grafer

3.1 Grænse for DNAPL

Graferne for grænse for DNAPL under forskellige forhold (vist i afsnit 4.3 i hovedrapport) er beregnet ved hjælp af ligning B.2 (se bilag 2).

Grænsen er beregnet som funktion af hhv. K_d og θ . De andre parametre der indgår i beregningen er ρ_b og S (se ligning B.2 i bilag 2). ρ_b er en funktion af ρ_p og θ (se ligning B.5 i bilag 2) og kan derfor ikke vurderes for sig. Desuden er ρ_p ret konstant (omkring 2,65 kg/L), undtaget i jorde med meget højt indhold af organisk stof (f.eks. tørv og gytje) (Geo, 2005), så ændringer i ρ_b skyldes generelt ændringer i θ . S er en fast størrelse for hvert stof og er derfor ikke forsøgt ændret (forskellen ses dog repræsenteret ved de forskellige stoffer i grafen som funktion af K_d ; PCE har en meget lavere opløselighed end TCE og 1,1,1-TCA, og som følge heraf en meget lavere grænse for hvornår der er DNAPL, specielt for høje K_d -værdier).

3.2 Fordeling af forurening mellem faser

Graferne for fasefordeling af forureningen mellem opløst, sorberet og DNAPL-fase er beregnet ved hjælp af ligningerne angivet i boks B3.1.

Boks B3.1: Fasefordeling i mættet zone

Fordelingen af stof på de forskellige faser kan udtrykkes ved koncentrationerne i hver fase, og totalkoncentrationen af stoffet i jorden kan herved udtrykkes som (Kjeldsen og Christensen, 1996):

$$C_{T_V} = \rho_b \cdot C_s + \theta_w \cdot C_w + \theta_a \cdot C_a + \theta_{DNAPL} \cdot C_{DNAPL} \quad \text{Ligning B.9}$$

Hvor C_{T_V} er den totale koncentration af stof i jord i mg/L total jordvolumen, C_s er koncentration af stof sorberet til jord, C_w er koncentrationen af stof i porevandet, C_a er koncentrationen af stof i poreluften og C_{DNAPL} er koncentrationen af stof i DNAPL-fase (dvs. for kun ét stof i DNAPL-fasen svarer det til densiteten (ρ_{DNAPL})).

Der substitueres med $C_s = K_d \cdot C_w$ og $\theta_{DNAPL} = S_{DNAPL} \cdot \theta$ (Kjeldsen og Christensen, 1996) og omskrives for den mættede zone (dvs. $\theta_a = 0$), og for kun ét stof i DNAPL-fasen ($C_{DNAPL} = \rho_{DNAPL}$):

$$C_{T_V} = \rho_b \cdot C_w \cdot K_d + \theta_w \cdot C_w + S_{DNAPL} \cdot \theta \cdot \rho_{DNAPL}$$

Heraf opskrives andelen i de forskellige faser: vand (f_{vand}), jord (f_{jord}) og DNAPL (f_{DNAPL}):

$$f_{vand} = \frac{\theta_w \cdot C_w}{\rho_b \cdot C_w \cdot K_d + \theta_w \cdot C_w + S_{DNAPL} \cdot \theta \cdot \rho_{DNAPL}}$$

$$f_{jord} = \frac{\rho_b \cdot C_w \cdot K_d}{\rho_b \cdot C_w \cdot K_d + \theta_w \cdot C_w + S_{DNAPL} \cdot \theta \cdot \rho_{DNAPL}}$$

$$f_{DNAPL} = \frac{S_{DNAPL} \cdot \theta \cdot \rho_{DNAPL}}{\rho_b \cdot C_w \cdot K_d + \theta_w \cdot C_w + S_{DNAPL} \cdot \theta \cdot \rho_{DNAPL}}$$

Ved beregningerne er brugt $C_w = S$ idet C_w udgår af beregningerne når der ikke er DNAPL til stede. θ_w er her beregnet som $\theta \cdot (1 - S_{DNAPL})$ for at tage højde for, at den porøsitet der fyldes af DNAPL ikke også kan være fyldt med vand. Ved beregningen af S_{DNAPL} er dog ikke taget højde for ændret vandfyldt porøsitet med stigende DNAPL-mætning, da det vurderes at være ubetydeligt (se afsnit 4.7 i hovedrapporten).

Bilag 4 Grænse for DNAPL under forskellige forhold

Nedenstående tabeller viser for henholdsvis PCE, TCE og 1,1,1-TCA grænsen hvor C_T angiver DNAPL som funktion af porøsitet (θ) og K_d , som vurderes de parametre, der indenfor et realistisk interval af parametrene, har størst betydning for C_T -grænsen for DNAPL.

Værdierne er afrundet til nærmeste 10.

C_T -grænse for DNAPL: PCE (mg/kg TS)

$K_d \backslash \theta$	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
0	20	30	40	50	60	70	90
0,05	30	40	50	60	70	90	100
0,1	50	50	60	70	80	100	110
0,15	60	70	70	80	100	110	130
0,2	70	80	90	100	110	120	140
0,3	90	100	110	120	130	150	160
0,4	120	130	130	140	160	170	190
0,5	140	150	160	170	180	190	210
0,6	170	170	180	190	200	220	230
0,7	190	200	210	220	230	240	260
0,8	210	220	230	240	250	270	280
0,9	240	250	250	260	280	290	310
1	260	270	280	290	300	310	330
1,1	290	290	300	310	320	340	350
1,2	310	320	330	340	350	360	380
1,3	330	340	350	360	370	390	400
1,4	360	370	370	380	400	410	430
1,5	380	390	400	410	420	430	450
1,6	410	410	420	430	440	460	470
1,7	430	440	450	460	470	480	500
1,8	450	460	470	480	490	510	520
1,9	480	490	490	500	520	530	550
2	500	510	520	530	540	550	570
2,1	530	530	540	550	560	580	590
2,2	550	560	570	580	590	600	620

C_T -grænse for DNAPL: TCE (mg/kg TS)

$K_d \backslash \theta$	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
0	130	180	230	280	350	430	530
0,05	200	250	300	350	420	500	600
0,1	270	320	370	420	490	570	670
0,15	340	390	440	490	560	640	740
0,2	410	460	510	560	630	710	810
0,3	550	600	650	700	770	850	950
0,4	690	740	790	840	910	990	1090
0,5	830	880	930	980	1050	1130	1230
0,6	970	1020	1070	1120	1190	1270	1370
0,7	1110	1160	1210	1260	1330	1410	1510
0,8	1250	1300	1350	1400	1470	1550	1650
0,9	1390	1440	1490	1540	1610	1690	1790
1	1530	1580	1630	1680	1750	1830	1930

C_T -grænse for DNAPL: 1,1,1-TCA (mg/kg TS)

$K_d \backslash \theta$	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
0	120	160	210	260	330	400	490
0,05	190	230	280	330	390	470	560
0,1	250	290	340	390	460	530	620
0,15	320	360	410	460	520	600	690
0,2	380	420	470	520	590	660	750
0,3	510	550	600	650	720	790	880
0,4	640	680	730	780	850	920	1010
0,5	770	810	860	910	980	1050	1140
0,6	900	940	990	1040	1110	1180	1270
0,7	1030	1070	1120	1170	1240	1310	1400
0,8	1160	1200	1250	1300	1370	1440	1530
0,9	1290	1330	1380	1430	1500	1570	1660
1	1420	1460	1510	1560	1630	1700	1790

Bilag 5 Beregningseksempler for DNAPL

5.1 Knullen

Der er ved denne lokalitet fundet betydelig forurening med PCE i jord- og grundvand.

Til oprensning er anvendt en kombination af ISTD/dampoprensning (fjernet ca. 3200 kg PCE) og oppumpning af forurenede vand (fjernet ca. 300 kg PCE). I alt er oprenset ca. 3500 kg PCE, hvoraf ca. 3000 kg kom fra morænelerlaget. Det er fundet at der kun er ubetydelig restforurening og det er vurderet at der er oprenset over 99 %. Da data endnu ikke er afrapporteret er der for oppumpningen tale om foreløbige tal (Pers. Kom. Skou, 2009).

Data der ligger til grund for dette beregningseksempel er generelt fra Region Syddanmark ((Fyns Amt, 2004a; Region Syddanmark, 2007; Beinthin, 2008; Region Syddanmark, 2008b; Niras, 2008b; Pers. Kom. Skou, 2009). Der vil ikke yderligere blive henvist til hvilken af disse referencer de forskellige data stammer fra, da mange af vurderingerne bygger på et samlet indtryk fra data fra mange af referencerne.

5.1.1 DNAPL-vurdering

På baggrund af undersøgelsesrapporter mv. er der lavet en DNAPL-vurdering i regnearket ud fra jord- og vandkoncentrationer. Dette er suppleret med anden tilgængelig information om DNAPL, herunder information om oppumpet vand med DNAPL (der må altså have været mobil DNAPL tilstede), og påvisning med DNAPL flere steder ved hjælp af Sudan IV test.

MIP sonderinger, som der var udført fire af i kildeområdet, støttede opfattelsen af vertikal forureningsafgrænsning (selvom det ikke umiddelbart kunne korreleres til DNAPL – det højeste udslag med DELCD er ca. hvor jordprøver angiver 10-27 mg/kg TS i forhold til at grænsen for DNAPL er beregnet til 72 mg/kg TS i moræneler).

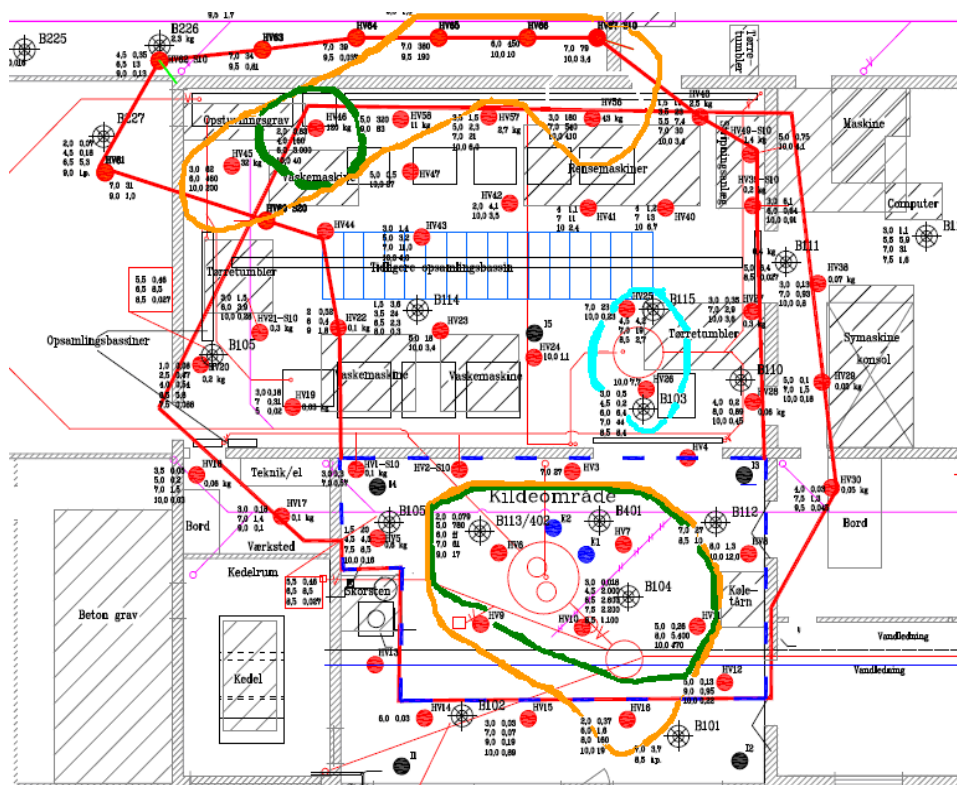
Høje poreluftskoncentrationer passede desuden generelt godt med vurdering af områder med kraftig forurening, men ingen var tæt på mætning (alle var under 1 % af mætning og langt under 100 ppm (beregnet som volumenandel) så der var ingen indikation på DNAPL ud fra poreluften, hvilket også var forventet pga. flygtigheden og idet det er mange år³ siden spildet skete⁴. Mange steder er tilstedeværelsen af DNAPL desuden støttet af meget høje PID-målinger.

Ved DNAPL-vurderingen (og historisk information for brug af området) er identificeret to kildeområder med DNAPL (primært pga. totale koncentrationer i jord). Disse ses af Figur B5. 1. Der er tale om et område omkring en kemikalieudskiller nederst i figuren (kilde 1) (kemikalieudskillerens bund er ca. 4 m.u.t.), og et andet område langs en overfladerende (og opstuvningsgrav) (kilde 2). Da

³ Vurderet startet i hvert fald en del før 1994 og senest sluttet i 2001.

⁴ Forureningen ligger dog under bygning, og derfor er der et lag beton som nok har nedsat fordampningen af forureningen.

der ikke er identificeret DNAPL imellem disse anses det for to separate kilder. Der er desuden høje vandkoncentrationer (op til 97 mg/L) i midten af området. Dette er dog ikke her vurderet at skyldes DNAPL, men et område lige opstrøms dette (markeret med lyseblå), hvor der er ret høje jordkoncentrationer omkring 7 m.u.t. omkring en nedsænket pumpe (koncentrationer på 19 og 44 mg/kg) som ved ligevægtsberegninger kan passe med den høje vandkoncentration. Det er muligt at disse høje koncentrationer stammer fra en tidligere DNAPL-forurening, men det antages, at der kun er sorberet og opløst forurening tilbage.



Figur B5. 1: Kort over området (modificeret fra kort fra Niras, 2008b), identificerede kilder hvor der er DNAPL er markeret med orange for konceptuel model 1 og 2, og markeret grønt for konceptuel model 3. I det lyseblå område har muligvis tidligere været DNAPL.

5.1.2 Konceptuel model og vurdering af volumener

Herefter er der lavet en simpel konceptuel skitse for geologi og formodet udbredelse af forureningen (bemærk det er for nuværende tidspunkt, derfor er det antaget, at en væsentlig del af den DNAPL, der har fandtes over grundvandsspejlet, er fjernet pga. flygtighed). Generelt er området domineret af moræneler ned til en dybde på omkring 11 m.u.t. (dog sat til 12 i kilde 1 ud fra data fra to kerneboringer), der dog mange steder har indslag af sandlommer og sandslirer. Det er ikke forsøgt at illustrere hvor sandindslagene forekommer, men blot at de er til stede i moræneleren. Under moræneleren er et sandlag (angivet som varierende med vertikalt adskilte lag), der når ned til under grænsen for det oprensede område (15 m.u.t.). Overordnet antages det i kilde 1, at forureningen er sket omkring en kemikalieudskiller (eller fra rørledning fra denne til brønd lidt syd for) og herefter har spredt sig i sprækker/sandlommer i moræneleren. I kilde 2 er det antaget, at DNAPL-forureningen stammer fra en overfladerende (og måske opstuvningsgrav).

Vandspejlet er vurderet til at ligge omkring 5 m.u.t (der er dog i beregningerne regnet med mættede forhold op til 4 m.u.t., da det antages at det øverste stykke over

vandspejlet er tæt ved vandmætning, 4 m.u.t. er generelt den øvre grænse for de høje koncentrationer, og dermed for det område der er regnet på). Hermed antages det generelt, at DNAPL-fase der evt. har været i den umættede zone er fordampet (PCE har høj flygtighed).

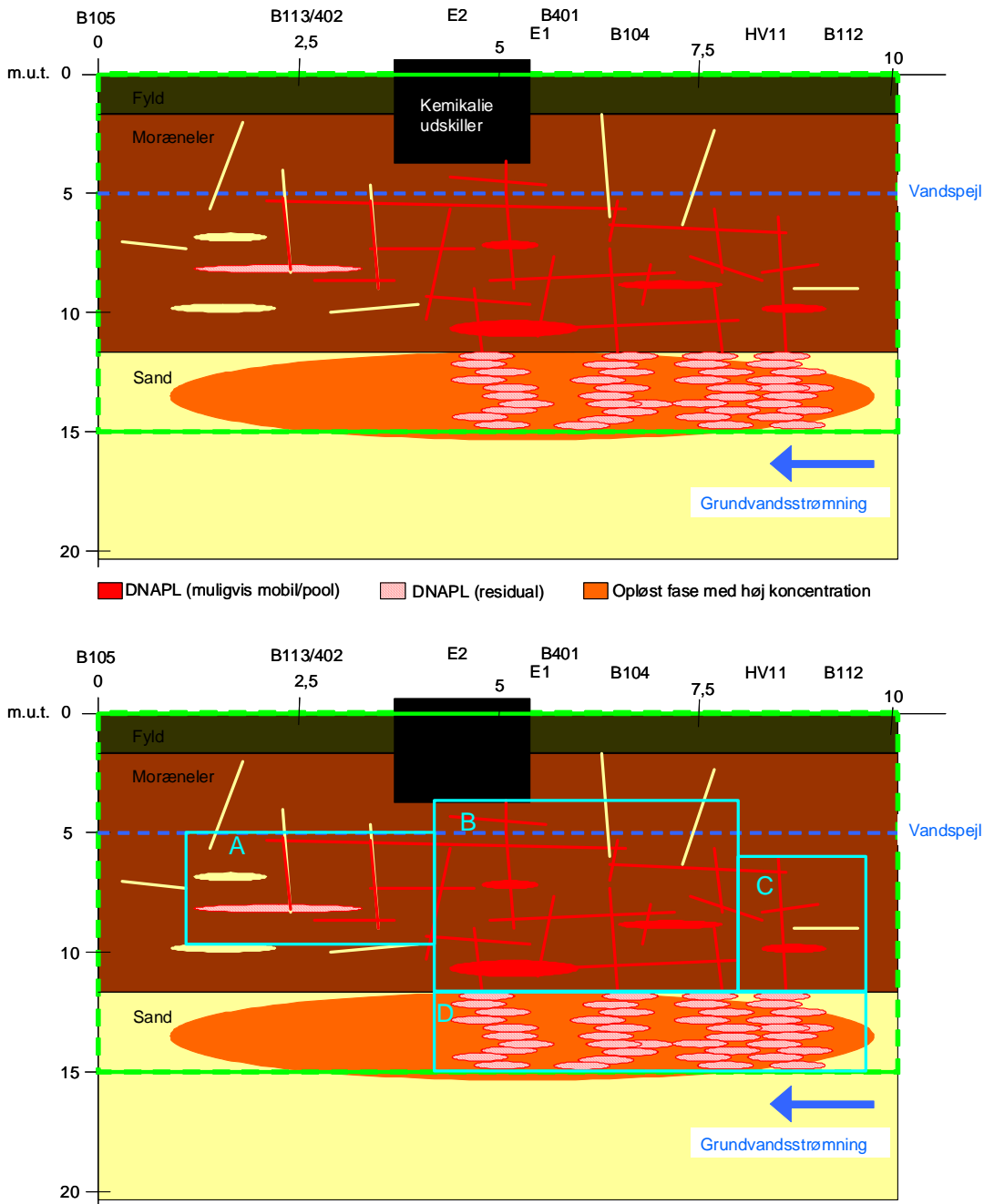
Der er ud fra den overordnede geologi, DNAPL-vurdering og formodede forureningskilder opsat 3 konceptuelle modeller for forureningen, som præsenteres i det følgende.

Konceptuel model 1

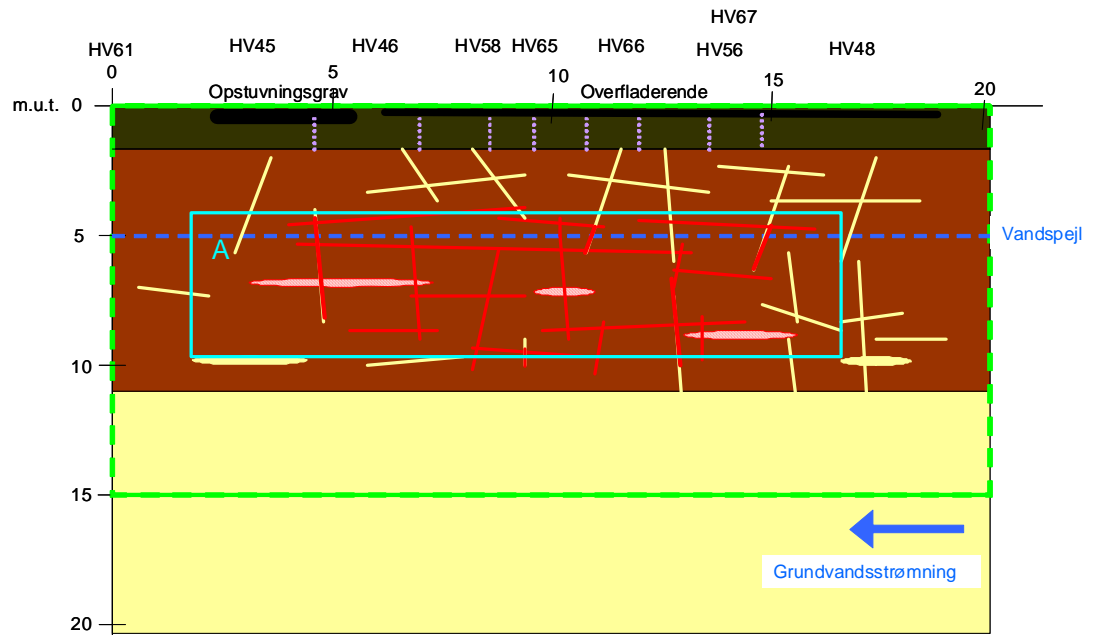
I boringen tæt ved kemikalieudskilleren er der i en vandprøve fundet koncentration lige over opløseligheden (250 mg/L), hvilke kan være tegn på, at der er DNAPL pool/mobil fase. Dette støttes i øvrigt af beregninger på reel DNAPL-mætning, der overstiger 15 % ved de højeste C_T -koncentrationer og antagelse om DNAPL i 1/10 af moræneleren (svarende til antaget volumen af sprækker, sandslirer mv.). Det antages, at DNAPL har spredt sig i spækkerne hele vejen gennem moræneleren og ned i det underliggende sand (idet der helt til grænsen er fundet koncentrationer, der angiver DNAPL, samt påvist DNAPL med Sudan IV tæt ved lagskiftet). Konceptuel model 1, kilde 1 ses af Figur B5. 2 (øverst). Til beregninger er benyttet parametre fra Tabel 4.1 og 4.2 i hovedrapporten, hvilket giver en grænse for DNAPL i moræneler på 72 mg/kg TS og i sand på 83 mg/kg TS.

På baggrund af den konceptuelle model er opdelt i repræsentative volumener med DNAPL (lyseblå bokse) til beregning (Figur B5. 2 nederst).

Tilsvarende er gjort for kilde 2 (både konceptuel model og vurderet volumen ses af Figur B5. 3). Ved denne kilde antages (på baggrund af jord- og vandkoncentrationer), at DNAPL er sluppet op på vej ned gennem moræneleren i en dybde af omkring 10 meter, eller at sprækkerne ikke er gennemgående.



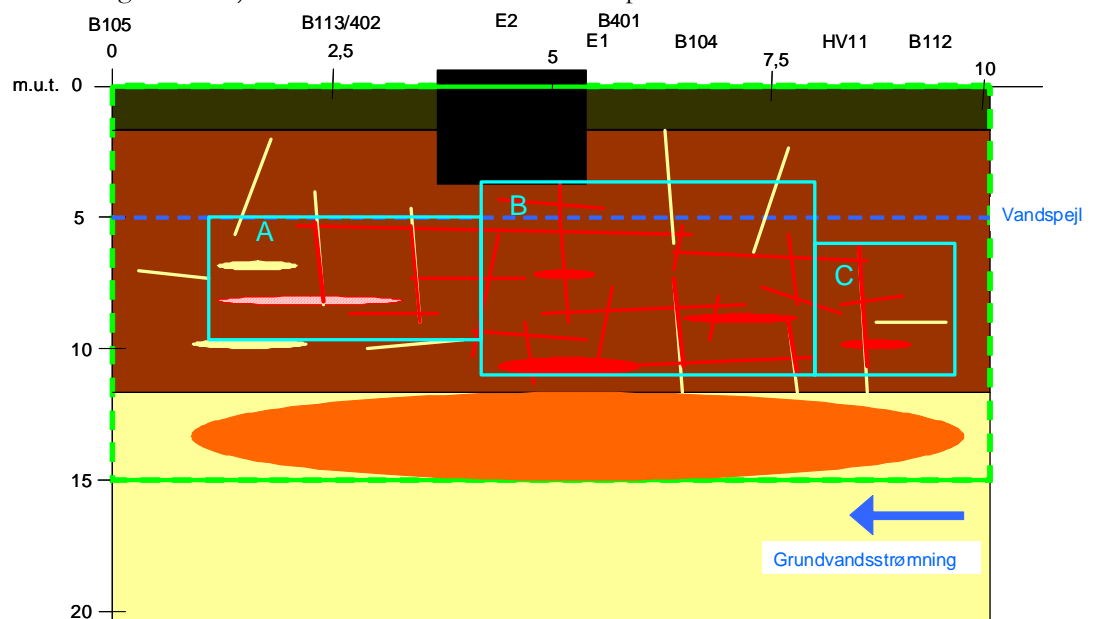
Figur B5. 2: Øverst konceptuel model 1 for kilde 1, nederst vurderede volumener til beregning. I områder hvor ovale figurer er markeret residual, skal røde "strenger" også forstås som residual. Lyseblå bokse angiver områder der regnes med DNAPL i masseestimering. Sprækker mv. på figuren angiver bare at der er sprækker og sandlirer i området. Den grønne boks angiver den omtrentlige nedre afgrænsning af det oprensede område, og dermed den nedre grænse for hvad der medregnes i masseestimatet, da det sammenlignes med oprenset masse.



Figur B5. 3: Konceptuel model 1 for kilde 2, inkl. vurderet volumen til beregning.

Konceptuel model 2

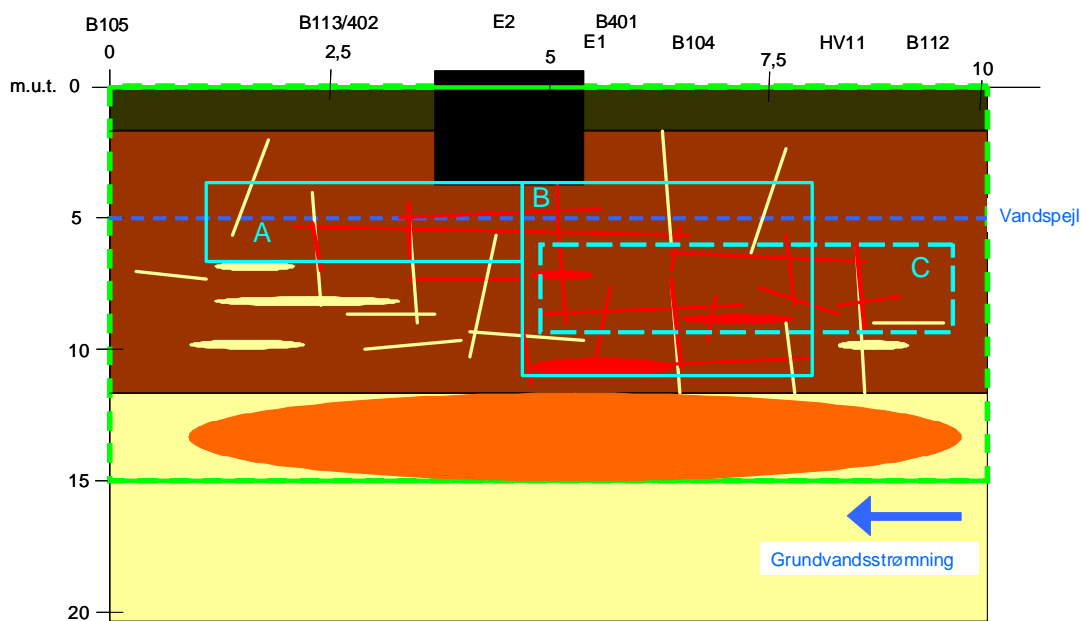
Konceptuel model 2, kilde 1 ses af Figur B5. 4. Ændringen i forhold til konceptuel model 1 er, at det antages, at DNAPL-forureningen stopper lige før moræneleren stopper (enten er det aldrig nået længere, eller det der har været i sandet er udvasket i mellemtiden pga. højere flow i sandet), og at de høje vandkoncentrationer, der indikerer DNAPL i sandlaget under kilden, skyldes DNAPL i leren lige ovenfor. Dette støttes bl.a. af, at der ikke er fundet DNAPL med Sudan IV i sandet under moræneleren, og at målte C_T under moræneleren generelt er lave. Det støttes også af PID-måling i E1 der falder noget fra omkring 11 m.u.t. (men dog først falder til under 10 omkring 16 m.u.t.). Kilde 2 er ikke ændret fra konceptuel model 1 til 2.



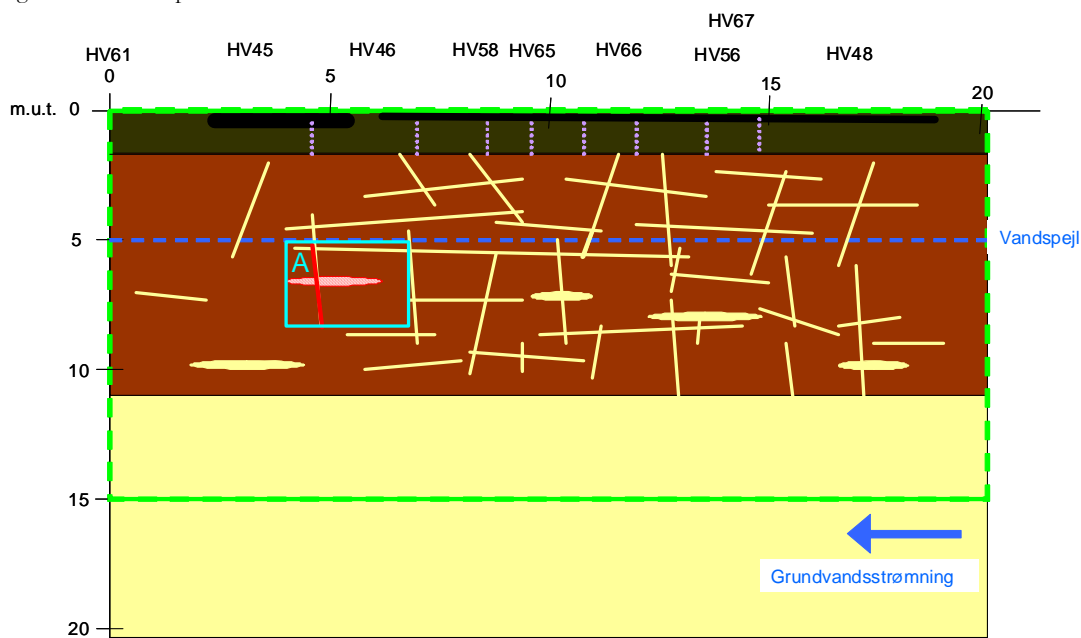
Figur B5. 4: Konceptuel model 2 for kilde 1, samt vurderede volumener.

Konceptuel model 3

Konceptuel model 3 er opsat for den mulighed, at sorption i moræneleren er væsentligt højere end antaget ved konceptuel model 1 og 2. For at få et realistisk maksimum (og derved minimumsscenario for DNAPL) er K_d sat til 2,2 (målt i dansk moræneler for PCE (Aguilera & Zhang, 2008)). Øvrige parametre er stadig fra Tabel 4.1 og 4.2 i hovedrapporten. Herved fås C_T -grænse for DNAPL i moræneler på 570 mg/kg. Dette mindsker området, der vurderes at være DNAPL i, i begge kilder (se Figur B5. 1, Figur B5. 5 og Figur B5. 6).



Figur B5. 5: Konceptuel model 3 for kilde 1 samt vurderede volumener med DNAPL.

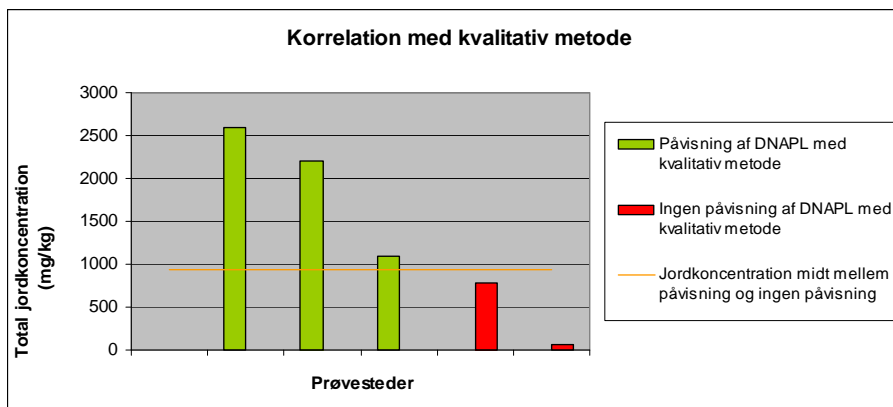


Figur B5. 6: Konceptuel model 3 for kilde 2 samt vurderede volumener med DNAPL.

5.1.3 Masseestimering

På baggrund af de opsatte konceptuelle modeller er beregnet på forureningsmassen. Dette er gjort for hver af de konceptuelle modeller med brug af forskellige DNAPL-mætninger, som ud over den konceptuelle model vurderes at være afgørende for massen. Scenarierne der regnes på er:

1. DNAPL-mætning beregnes ud fra C_T .
 - a. Mætning ud fra gennemsnitlig C_T i hvert område (samt antaget 1 % mætning gennemsnitligt i sandet, hvor der ikke er C_T der viser DNAPL, kun høje C_w). I boring B113 er et sted fundet fri fase med Sudan IV, hvor der ikke er målt C_T . Her er koncentrationen sat til 1100 mg/kg fordi det er den laveste mætning, hvor der ellers er fundet DNAPL med Sudan IV i området (se Figur B5. 7), og der i boringen ellers kun er lavere koncentrationer. I E1 er også prøver, hvor der er fundet DNAPL med Sudan IV og ikke er nogen C_T , men her er ikke indregnet ekstra koncentrationer ved beregning af den gennemsnitlige mætning, idet de andre koncentrationer fundet i boringen er langt over de 1100 mg/kg, og det antages derfor mere repræsentativt blot at tage gennemsnit af disse C_T .



Figur B5. 7: Korrelation mellem jordkoncentration og Sudan IV påvisning i området.

- b. I stedet for mætning ud fra gennemsnitlig C_T benyttes mætning ud fra højeste C_T i hvert delområde. Dette gøres fordi DNAPL ofte findes i smalle sprækker og sandsynligheden for at finde det derfor ikke er så stor, selv i et område, hvor der som her, er lavet mange analyser af jordprøver.
2. DNAPL-mætning vurderes ud fra litteraturen. Som beskrevet i afsnit 2.2 i hovedrapporten er i litteraturen angivet residual mætning op til 15 % og pool op til 70 %. Dette er dog kort efter spild, hvilket ikke er tilfældet her. Parker et al. (2003) har lavet undersøgelse af områder med DNAPL (chlorerede opløsningsmidler) i sand hvor forureningen har ligget der i årtier. I et område hvor der blev lavet undersøgelser til at skelne mellem residual og mobil fase, blev fundet residuale DNAPL-mætninger fra under 1 % op til ca. 10 %, og mobile mætninger op til (lidt) mere end 50 %. Disse DNAPL-mætninger vurderes mere sandsynlige øvre grænser for dette scenarie, hvor det også er en årrække siden spildet er sket. Ud fra dette er regnet et minimums- og et maksimumsscenario. Desuden er regnet et ca. gennemsnitligt scenarie af disse to:
 - a. DNAPL-mætning er sat til 1 % hvor målte C_T tyder på residual, og 15 % hvor målte C_T tyder på/tilnærmer mobil (brugt hvor reel mætning estimeret over 15 % for maksimal C_T i delområdet).
 - b. DNAPL-mætning er sat til 10 % hvor målte C_T tyder på residual, og 50 % hvor målte C_T tyder på/tilnærmer mobil.

- c. DNAPL-mætning er sat til 5 % hvor målte C_T tyder på residual, og 30 % hvor målte C_T tyder på/tilnærmes mobil.

For sandet under moræneleren (konceptuel model 1) antages generelt, at der er spredt DNAPL i hele den vurderede boks med DNAPL. Dette må forventes at være en klar overestimering, men er valgt, idet der ikke er data til at estimere evt. lagdeling af DNAPL i sandet, og desuden for at give et realistisk maksimumsscenario for DNAPL.

For scenarie 1 er det valgt at beregne på et gennemsnit i de vurderede områder med DNAPL, frem for kun at regne med DNAPL i sprækker/sandlommer i leren, fordi mætningen, der er regnet med, også er regnet som et gennemsnit ud fra C_T . Hvor DNAPL kun findes i en del af prøven (f.eks. sprækker i leren) er således ikke tale om den reelle mætning, hvor der er DNAPL, men gennemsnittet for hele prøven. Den reelle DNAPL-mætning er derfor større. Begge værdier ses af Tabel B5. 1-Tabel B5. 3.

For scenarie 2 er regnet med DNAPL-mætning ud fra litteraturen men kun i 1/10 af moræneleren i boksene, hvor der er antaget DNAPL, hvilket er antaget at svare til sandlommer/sprækker i moræneleren.

I de vurderede kildeområder er udover DNAPL regnet med en koncentration svarende til grænsen for DNAPL i opløst og sorberet fase (ud fra antagelse om ligevægt), og i hele højden fra 4 til 15 m (også selvom der ikke nødvendigvis har været vurderet DNAPL i hele højden). Dette er en simplificering, der overestimerer massen, men usikkerheden vurderes lille i forhold til massen i DNAPL-fasen, og gøres for simpelt at få en størrelsesorden på maksimal masse ud over DNAPL. I resten af det oprensede område regnes massen ved for hver boring at regne med gennemsnitlig koncentration og repræsentative kasser for arealer.

Tabel B5. 1: Beregning for konceptuel model 1 (scenarie 1a). Arealer og højder er ens for scenarier i samme konceptuelle model

Område	Areal (m ²)	Højde (m)	CT (mg/kg) gennemsnit	"fiktiv gennemsnitlig mætning"	DNAPL-mætning	Masse (kg)
Kilde 1:						
B	16	8	3373	0,013	0,128	798
A	13	5	434	0,001	0,014	44
C	11	6	2935	0,011	0,111	357
C-2*	4	2	160	0,000	0,003	1
D	27	3		-	0,010**	462
Kilde 2 -A	45	6	496	0,002	0,016	216
DNAPL-masse		1880		Total masse		2037

* Kan ikke ses af tegningen da den ligger "bag" nogle af de andre områder

** Denne mætning er valgt ud fra litteraturen. Da det er i sandet, antages mætningen for hele området (dvs. ikke kun i sprækker). At regne med DNAPL i hele sandområdet under kilden er en overdrivelse da DNAPL som regel findes heterogent i tynde lag jf. kapitel 2. Mætningen er derfor også valgt lidt lavt i forhold til ovenstående nævnte litteraturværdier for DNAPL-mætning.

Tabel B5. 2: Beregning for konceptuel model 2 (scenarie 1a). Arealer og højder er ens for scenarier i samme konceptuelle model.

Område	Areal (m ²)	Højde (m)	CT (mg/kg) gennemsnit	"fiktiv gennemsnitlig mætning"	DNAPL-mætning	Masse (kg)
Kilde 1:						
B	16	7	3373	0,013	0,128	699
A	13	5	434	0,001	0,014	44
C	11	5	2935	0,011	0,111	298
C-2*	4	2	160	0,000	0,003	1
Kilde 2 -A	45	6	496	0,002	0,016	216
DNAPL-masse	1258		Total masse		1416	

* Kan ikke ses af tegningen da den ligger ”bag” nogle af de andre områder

Tabel B5. 3: Beregning for konceptuel model 3 (scenarie 1a). Arealer og højder er ens for scenarier i samme konceptuelle model.

Område	Areal (m ²)	Højde (m)	CT (mg/kg) gennemsnit	"fiktiv gennemsnitlig mætning"	DNAPL-mætning	Masse (kg)
Kilde 1:						
B	10	7	4767	0,016	0,162	556
C	10	3	3250	0,010	0,104	152
A	10	2,5	640	0,000	0,003	3
Kilde 2 - A	7	3	3000	0,009	0,094	97
DNAPL-masse	808		Total masse		1264	

Af Tabel B5. 1-Tabel B5. 3 ses arealer og højder for hver af de konceptuelle modeller, og eksempler på beregninger. Den reelle DNAPL-mætning i moræneleren er beregnet ved at antage DNAPL i 1/10 af området (antaget at være ca. hvad der er sandlommer, sprækker og lignende hvor DNAPL kan være). Med denne antagelse ses, at der faktisk er/tilnærmes mobil fase (tæt ved litteraturgrænse for residual på 0,15) i område 1-B og 1-C. Når der regnes mætning ud fra maksimal C_T (scenarie 1.b) er der i disse områder over 15 % mætning. Baseret på dette antages at der i disse områder er mobil DNAPL-fase.

Ud fra de andre scenarier er tilsvarende beregnet for hver konceptuel model, og resultaterne ses samlet i Tabel B5. 4.

Tabel B5. 4: Samlede resultater for estimeret forureningsmasse for alle konceptuelle modeller og scenarier for Knullen

Scenarie	Konceptuel model 1 (kg)	Konceptuel model 2 (kg)	Konceptuel model 3 (kg)
1.a) DNAPL-mætning gns. CT	2000	1400	1300
1.b) DNAPL-mætning højest CT	6000	5100	2500
2.a) DNAPL-mætning 1 og 15 %	2200	1600	1200
2.b) DNAPL-mætning 10 og 50 %	11200	5900	3100
2.c) DNAPL-mætning 5 og 30 %	6200	3400	2000

5.2 Skuldelev (område I)

Data, der ligger til grund for dette beregningseksempel, er udleveret fra Niras og Region Hovedstaden (Niras, 2008a; Oprensingsgraf Skuldelev, 2008; Niras, 2007; Frederiksborg Amt, 2005a; Frederiksborg Amt, 2005b; Frederiksborg Amt, 2005c; Region Hovedstaden, 2007). Der vil ikke yderligere blive henvist til hvilken af disse referencer de forskellige data stammer fra, da mange af vurderingerne bygger på et samlet indtryk fra data fra mange af referencerne.

Der er ved denne lokalitet fundet en betydelig forurening med PCE i jord- og grundvand.

Det oprensede område dækker et areal på ca. 250 m² og en dybde ned til 8-9 m.u.t. (Pers. kom. Johansen, 2009). I området er der oppumpet ca. 1250 L PCE, og efterfølgende med ISTD oprenset ca. 400 kg.

5.2.1 DNAPL-vurdering

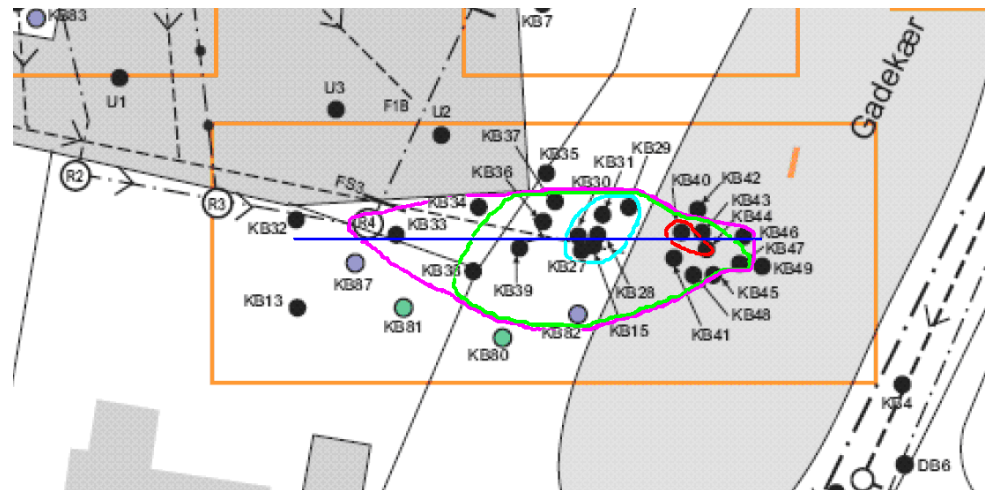
På baggrund af tilsendte undersøgelsesrapporter mv. er der set på tilstedeværelse af DNAPL ud fra jord- og vandkoncentrationer og beregning i regneark. Dette er suppleret med anden tilgængelig information om DNAPL, inklusiv NAPL FLUTETM og Sudan IV, men også suppleret med data fra PID målinger. DNAPL-undersøgelsen viste, at der var store områder med indikation/bevis på DNAPL.

Til beregningen er benyttet parameterverdier fra Tabel 4.1 og 4.2 i hovedrapporten. Herved fås, at for PCE er grænsen for DNAPL $C_T = 83$ mg/kg TS i sand og 72 mg/kg TS for moræneler. For tørv/gytje som også findes i området forventes det organiske indhold at være langt højere end i de andre sedimenter, og grænsen for, om der er DNAPL, er derfor også meget højere, og den eneste C_T i gytje, der er over grænserne for sand og moræneler, er på 140 mg/kg, så det er ikke vurderet at indikere DNAPL. Med disse grænser er der i området kun to jordkoncentrationer, der har vist, at der var DNAPL (hvoraf den ene er lige på grænsen).

Der er derimod fundet mange meget høje vandkoncentrationer, mange over opløseligheden (DNAPL er oppumpet ved vandprøvetagning). Det er dog vanskeligt at estimere volumenet med DNAPL ud fra de høje vandkoncentrationer fra filtersatte borer. Dette skyldes: 1) at det er svært at sige hvilken procentdel af opløseligheden der indikerer DNAPL lige der hvor prøven er taget, og hvilke der bare indikerer det er i nærheden (her skal det også bemærkes at hvis der tidligere har været DNAPL kan der være sorberet store mængder forurening, f.eks. i ler, men især i tørv og gytje som der findes meget af i området, der også kan give anledning til høje koncentrationer i vandet), koncentrationer over opløseligheden angiver dog at der har været DNAPL i prøven og dermed hvor den er udtaget; 2) der er ofte tale om filtersatte borer med lange filtre, og det kan være svært at afgøre hvor stor en del af filterlængden der skal regnes med at være DNAPL i (f.eks. kan der være samlet DNAPL i højpermeable lag, som i modsætning til mere lavpermeable lag vil give en meget stor andel af vandet til vandprøven). Denne problemstilling med overestimering pga. lange filtre omtales i kapitel 2. I området har Sudan IV kun påvist NAPL et sted, og det er i moræneler ved en jordkoncentration på kun 10 mg/kg TS. Til gengæld er der ikke påvist NAPL med Sudan IV en halv meter længere nede i moræneleren, hvor den eneste meget høje jordkoncentration er fundet (2500 mg/kg TS, svarende til en DNAPL-mætning på ca. 9 %, hvis det antages at der er DNAPL i 1/10 hvilket antages at svare til sprækkevolumenet). Det formodes, at dette skyldes, at DNAPL er fordelt meget ujævnt, og det vurderes, at der er residual DNAPL i en del af området i begge højder.

NAPL FLUTE™ har påvist både pool og residual fase DNAPL i flere områder. Der skal dog gøres opmærksom på, at dette var før oppumpning fra området, hvorimod mange jord- og vandprøver er fra efter oppumpningen (i hvert fald hovedparten af denne). Ved beregningen er set på situationen efter oppumpningen, og data for mobil DNAPL i områder, hvor der har været oppumpet, er derfor ikke brugt direkte.

Ved DNAPL-vurderingen er identificeret ét stort kildeområde med DNAPL (primært pga. meget høje vandkoncentrationer og undersøgelser med NAPL FLUTE™). Dette ses af Figur B5. 8.



Figur B5. 8: Kort over området, inkl. boringer (modificeret fra kort fra (Region Hovedstaden, 2007)). Identificerede kilder hvor der er DNAPL er markeret med lilla for konceptuel model 1 (samt ekstra mobil fase i turkis område), grøn for 2, og for 3 kun turkis og rødt område. Det røde område angiver mobil DNAPL for alle de konceptuelle modeller. Blå linje viser profilsnit geologi er simplificeret ud fra.

5.2.2 Konceptuel model og vurdering af volumener

Efter DNAPL-vurderingen viste, at der var DNAPL, er der set på geologien i området. Geologien i området er meget heterogen, og varierer markant selv for boringer der kun ligger få meter eller mindre fra hinanden. Det er derfor meget vanskeligt at opstille en repræsentativ geologisk model, og dermed også en konceptuel model for forureningsfordeling. Det er ikke formålet med denne beregning at give en detaljeret beskrivelse af området, nærmere at vise princippet i beregningsmetoden. Geologien i området er derfor forenklet til beregninger mv. simplificeret ud fra en vurdering af geologien i et geologisk profilsnit (blå linje i Figur B5. 8). Den simplificerede geologi kan ses af de konceptuelle modeller nedenfor.

Vandspejlet vurderes i kildeområdet at være omkring 1 m.u.t., og strømningen i sandmagasinet er generelt østlig, men der er dog ret fladt potentiale i området, så det er muligt der er lokale variationer, også pga. den heterogene geologi.

Ud fra den geologiske model er opsat forskellige konceptuelle modeller for forureningsudbredelsen, og forskellige masser er estimeret på baggrund heraf.

Kilden til forureningen formodes at være et udløb til gadekæret fra kloakken (/gammel regnvandsledning) fra den fabrik hvor PCE blev anvendt. Meget kraftig forurening er fundet ved dette udløb (nær KB15, se Figur B5. 8), og fra denne og boringer lige omkring (KB27-31) er oppumpet store mængder af DNAPL, særligt fra boring KB30 og 31, hvilket kan skyldes at lerlaget ved disse boringer måske ligger lidt

lavere end lige omkring, men pga. den meget heterogene geologi er det svært at afgøre med sikkerhed.

Konceptuel model 1

I konceptuel model 1 antages, at der er spredt PCE DNAPL-fase fra udløbet fra kloakken/regnvandsledning til gadekæret (formodes at ligge i en dybde af ca. 1 m.u.t. ligesom kloakledninger i området). Langs denne ledning, og specielt tæt ved udløbet er der meget høje koncentrationer i vandfasen, og der har været oppumpet DNAPL i store mængder tæt ved udløbet omkring KB15. De få jordprøver, der er lige her, viser dog ikke DNAPL, bortset fra én i moræneleren ved KB15 i en dybde af 5,5 m.u.t., hvilket er kort nede i morænelerlaget. I 5 m.u.t. er der i samme boring indikeret DNAPL med Sudan IV.

På grund af den meget heterogene geologi i området er det svært at afgøre, hvordan DNAPL'en har spredt sig, men det antages, at den primært har spredt sig vertikalt, enten både til området ved KB15 og området ved KB40 (under gadekæret hvor der også er fundet DNAPL i et par boringer og i øvrigt meget høje vandkoncentrationer) indtil den har nået moræneler, og her langs moræneleren i bunden af sandmagasinet, eller at den kun har spredt sig vertikalt til KB15-området og siden langs moræneleren til KB40 (det ser dog ud til at der er en lille forhøjning i moræneleren mellem de to områder). Det antages, at der siden er opløst en del DNAPL, så der mest kun er residual fase tilbage i bunden af sandlaget, hvor der formodentlig tidligere generelt har været mobil fase, og en del af tidligere øvre residual DNAPL forventes generelt opløst (og desuden tæt ved vandspejl fjernet pga. flygtighed). Det er desuden pga. høje vandkoncentrationer vurderet at der er spredt noget DNAPL via sprækker ind i et mellemliggende lerområde lige til venstre for KB15 (område B, se Figur B5. 9) og evt. herfra ud til et sandlag (område A) på den anden side hvor der også er vandkoncentrationer over 25 % af opløseligheden. Alternativt kan sidstnævnte skyldes brud eller lignende på regnvandsledningen før udløbet.

Det er generelt kun vurderet, at der er DNAPL, hvor vandkoncentrationen er over 25 % af opløseligheden, hvilket er lidt højt, men det skyldes, at boringerne står meget tæt, og at der i mange af dem direkte er fundet DNAPL. Derfor vurderes mange af de andre koncentrationer (særligt nedstrøms) at stamme fra denne DNAPL. Der er dog et enkelt lille område hvor DNAPL-mætningen lå lige over 25 % som ikke er medregnet som DNAPL idet der omkring var mange koncentrationer lige under 25 % og det var i et øvre område med gytje/tørve, hvor den høje vandkoncentration formodes at skyldes høje sorberede mængder af PCE.

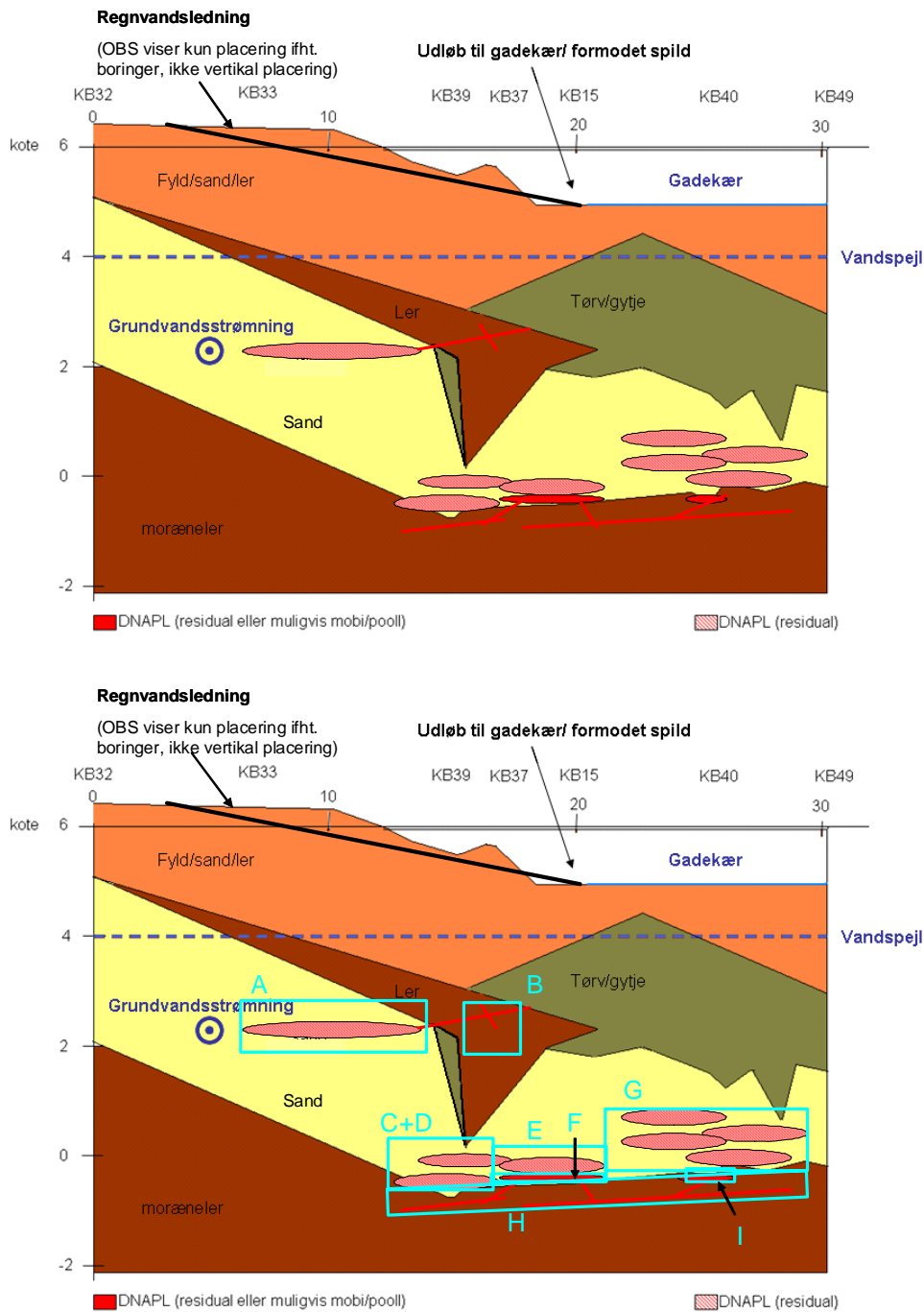
Der er desuden beregnet med DNAPL $\frac{1}{2}$ m ned i moræneleren i området hvor der er vurderet DNAPL ned til moræneleren. Dette er baseret på C_T i KB15 og KB82 der begge viser koncentrationer der indikerer DNAPL og/eller påvisning med Sudan IV ganske kort ned i moræneleren. Desuden er der generelt høje PID-målinger øverst i moræneleren. Der er kun lavet ganske få målinger ned i moræneleren, men i KB82 hvor det er gjort viser både PID og jordkoncentrationer markant fald omkring en meter nede i moræneleren (Region Hovedstaden, 2007). I moræneler er generelt regnet med DNAPL i kun 1/10 af det estimerede område (hvilket antages at svare til sprækker, sandslirer mv. hvor DNAPL'en kan have spredt sig).

Generelt er valgt at regne med DNAPL i $\frac{1}{2}$ højde af filteret (nogle steder lidt mere så det svarede til at nå helt til bunden af magasinet, hvilket konceptuelt generelt forventes for DNAPL) de steder hvor der er fundet koncentrationer over 25 % af opløseligheden. Dette formodes at være højt sat, og forventes at udgøre et maksimalt estimat, både fordi geologien er meget heterogen så der i sandet er indslag af f.eks. ler, men også pga. den heterogene fordeling af DNAPL i usammenhængende tynde lag

som er typisk i sandlag, efter en årrække (se konceptuelle modeller efter en årrække i Kapitel 2). I området, hvor der tidligere har været oppumpet DNAPL, er højden sat ud fra målingerne med NAPL FLUTE™ som forventes at give et meget mere præcist billede end vandprøverne. Der er regnet med et ca. gennemsnit af målingerne (og fratrukket 0,2 m som er boret ned i moræneleren og dermed må forventes at samle DNAPL). Hermed fås en højde af DNAPL på 0,6 m, hvoraf det antages at den nederste 0,1 m stadig er mobil fase, hvilket også forventes at være et (realistisk) maksimalt scenarie. Ud fra målingerne med NAPL FLUTE™ som generelt er lavet før oppumpningen er den gennemsnitlige dybde med målt sammenhængende DNAPL (i modsætning til dråber) (fratrasket dybden ned i leren) omkring 0,2 m. Med denne højde og det estimerede areal på ca. 20 m² (ud fra NAPL FLUTE™ målingerne), og en antaget DNAPL-mætning på 0,5 har der oprindeligt været omkring 1150 kg mobil fase. Dette er i den rigtige størrelsesorden i forhold til hvad der er oppumpet, og det forventes derfor at disse estimater er rimelige, og samtidig at der ikke er meget tilbage der er mobilt, derfor vurderes de 0,1 m tilbageværende mobil fase at være et maksimalt scenarie. Det kan også være at der ikke er mere mobil fase tilbage hvor der har været oppumpet.

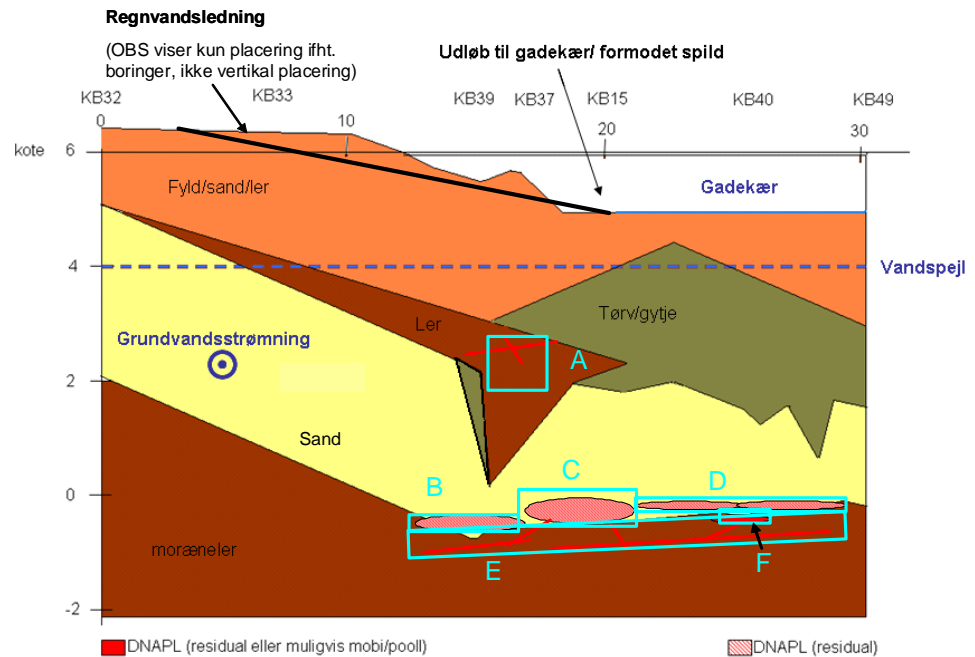
Der er desuden vurderet at være en lille pool i bunden af magasinet ved KB40 hvor der ved vandprøvetagning er opsamlet fri fase (efter oppumpningen i de andre). Her er regnet med en poolhøjde på 0,1 m, svarende til ca. halvdelen af den gennemsnitlige ved målingerne med NAPL FLUTE™ i området ved KB15 (som er tættere på det formodede spildsted).

Konceptuel model 1 og vurderede volumener med DNAPL ses af Figur B5. 9.



Figur B5. 9: Øverst konceptuel model 1, nederst vurderede volumener til beregning. Røde "streng" i moræneler skal forstås som residual). Lyseblå bokse angiver områder der regnes med DNAPL i masseestimering.

Konceptuel model 2

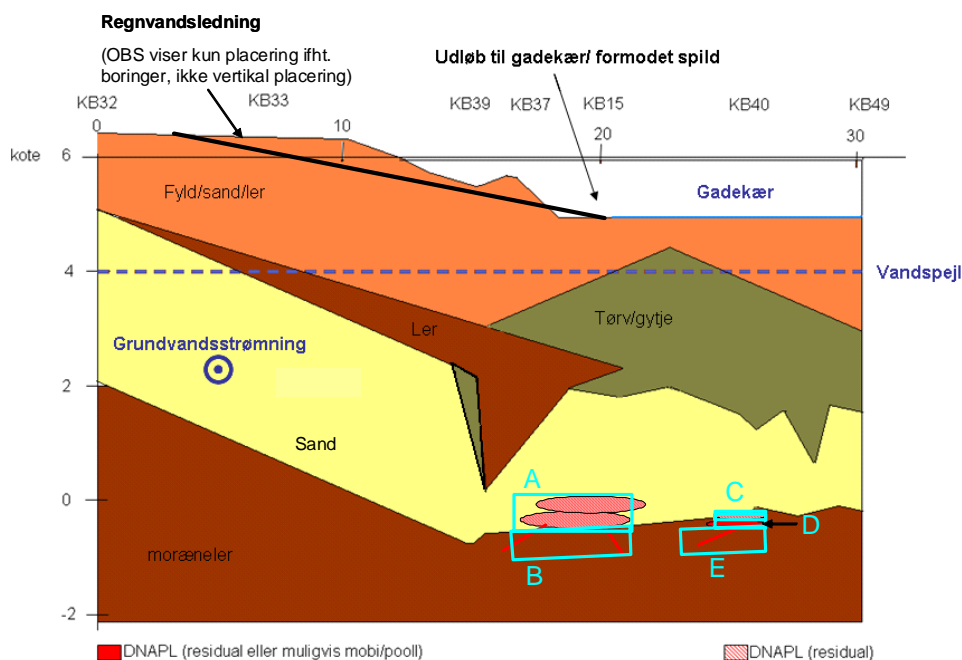


Figur B5. 10: Konceptuel model 2 samt vurderede volumener med DNAPL.

Konceptuel model 2 ses af Figur B5. 10. Til forskel fra konceptuel model 1 regnes her med, at der kun er DNAPL, hvor vandkoncentrationer er over 50 % af opløseligheden. Hermed frasorteres et stort område hvor der kun var indikeret DNAPL i øverste filter i sandmagasin, hvilket ikke er typisk for DNAPL (men kan forekomme f.eks. hvis der ikke har været nok DNAPL til at nå til bunden, eller at der har været højere strømning omkring og DNAPL derfor er udvasket). Udover et område i et øvre indslag af moræneler er der så kun DNAPL i bund af magasinet, hvilket er typisk hvis der har samlet sig en pool her, og der senere er blevet udvasket så øvre residual fase er væk og poolen er blevet til residual fase. Det antages her at højden i stedet for $\frac{1}{2}$ højde af filteret svarer til den gennemsnitlige målte poolhøjde hvor det er målt med NAPL FLUTE™ (fratrasket stykket ned i moræneleren) på 0,2 m. Dette gøres med antagelsen om at det tilbageværende DNAPL tidligere har været en pool, og det antages at det har været i sammenlignelig højde med den anden pool.

Desuden antages, at der ikke er mere mobil fase tilbage hvor der har været oppumpet, kun residual svarende til en højde på 0,6 m (ca. målt totalt gennemsnitligt med NAPL FLUTE™). I KB40 regnes stadig med mobil fase (fordi der blev fundet DNAPL i prøverne og ikke har været intensivt oppumpet siden som ved KB15).

Konceptuel model 3



Figur B5. 11: Konceptuel model 3 samt vurderede volumener med DNAPL.

Konceptuel model 3 ses af Figur B5. 11. Til forskel fra konceptuel model 2 regnes her kun med DNAPL hvor den målte vandkoncentration har været over opløseligheden/der er observeret DNAPL eller NAPL FLUTE™ eller total jordkoncentration viser det. Dvs. der ses bort fra alle de vandkoncentrationer som kan skyldes DNAPL tæt på, eller ligevægt med høje sorberede koncentrationer. Desuden regnes med at der ikke er DNAPL ved KB82 idet C_T er lige på grænsen til om der er DNAPL, så det også kan skyldes en anelse højere sorption end den der er regnet med (vandkoncentration i KB82 var over 50 % af opløseligheden, men som beskrevet, regnes det i denne konceptuelle model som værende forårsaget af DNAPL i nærheden, eller ligevægt med høje sorberede koncentrationer). Ikke at medtage KB82 støttes desuden af afgrænsningen med NAPL FLUTE™, som ikke fandt DNAPL i en boring mellem KB 15 og KB 82.

Forhøjet K_d på helt op til 2,2 L/kg (og dermed meget forøget grænse for hvornår C_T viser DNAPL) vil ikke have nogen særlig indvirkning i området. Den ene af de to jordkoncentrationer der viser DNAPL i situationen med "normal" sorption vil komme under grænsen for DNAPL, men der er stadig en vandkoncentration på over 50 % af opløseligheden, så det gør ikke nogen særlig forskel på den konceptuelle model for, hvor der er DNAPL. Tilsvarende gælder, at hvis porositeterne ændres lidt, bliver grænsen for, hvornår C_T viser DNAPL, også ændret lidt. Det ændrer dog ikke den konceptuelle model i dette tilfælde selv hvis porositeterne bliver sat helt op til dem der benyttes i JAGG (0,45 for sand og 0,4 for ler). Derimod har ændret porøsitet betydning for den DNAPL-masse der estimeres ud fra de konceptuelle modeller ved at benytte litteraturværdier for DNAPL-mætningen. En større porøsitet vil resultere i en estimeret højere DNAPL-masse.

5.2.3 Masseestimering

På baggrund af de opsatte konceptuelle modeller er vurderet repræsentative volumener og beregnet på massen for de forskellige konceptuelle modeller. Dette er gjort for hver konceptuelle model med brug af forskellige DNAPL-mætninger, som ud over den konceptuelle model vurderes at være afgørende for massen. Scenarierne, der regnes på, er:

1. DNAPL-mætning vurderet ud fra litteraturen, ligesom i eksemplet ved Knullen:
 - a. DNAPL-mætning er sat til 1 % hvor der er vurderet residual mætning og 15 % hvor der er vurderet mobil mætning.
 - b. DNAPL-mætning er sat til 10 % for residual mætning og 50 % for mobil.
 - c. DNAPL-mætning er sat til 5 % for residual mætning og 30 % for mobil.

Eksempler på beregningerne er vist i Tabel B5. 5 - Tabel B5. 7 for hver af de konceptuelle modeller, scenarie 1.a. Arealer og højder er for hver konceptuel model de samme i alle scenarierne. Resultater for alle konceptuelle modeller og scenarier fremgår af Tabel B5. 8 og Tabel B5. 9.

Tabel B5. 5: Beregning for konceptuel model 1 (scenarie 1a). Arealer og højder er ens for scenarier med samme konceptuelle model.

Område	Areal (m ²)	Højde (m)	DNAPL-mætning	Masse (kg)
A	51	0,5	0,01	146
B	6	0,1	0,01	3
C	67	0,5	0,01	191
D	6	0,5	0,01	18
E	20	0,5	0,01	57
F	20	0,1	0,15	171
G	77	0,75	0,01	327
I	6	0,1	0,15	55
H	170	0,05	0,01	42
Total DNAPL				1010

Tabel B5. 6: Beregning for konceptuel model 2 (scenarie 1a). Arealer og højder er ens for scenarier med samme konceptuelle model.

Område	Areal (m ²)	Højde (m)	DNAPL-mætning	Masse (kg)
A	6	0,1	0,01	3
B	67	0,2	0,01	76
C	20	0,6	0,01	68
D	77	0,2	0,01	87
E	163	0,05	0,01	40
F	6	0,1	0,15	55
Total DNAPL				330

Tabel B5. 7: Beregning for konceptuel model 3 (scenarie 1a). Arealer og højder er ens for scenarier med samme konceptuelle model.

Område	Areal (m ²)	Højde (m)	DNAPL-mætning	Masse (kg)
A	20	0,6	0,01	68
B+E	26	0,05	0,01	6
C	6	0,1	0,01	4
D	6	0,1	0,15	55
Total DNAPL				133

Tabel B5. 8: Samlede resultater for estimeret forureningsmasse i Skuldelev for alle konceptuelle modeller og scenarier – kun DNAPL. Afrundet til nærmeste 100.

Scenarie	Konceptuel model 1 (kg)	Konceptuel model 2 (kg)	Konceptuel model 3 (kg)
1.a) DNAPL-mætning 1 og 15 %	1000	300	100
1.b) DNAPL-mætning 10 og 50 %	8600	2900	1000
1.c) DNAPL-mætning 5 og 30 %	4400	1500	500

Tabel B5. 9: Samlede resultater for estimeret forureningsmasse i Skuldelev for alle konceptuelle modeller og scenarier – inkl. estimeret opløst og sorberet fase ved maksimal koncentration i hele kildeområdet fra vandspejl til ca. 1 m ned i moræneleren. Afrundet til nærmeste 100.

Scenarie	Konceptuel model 1 (kg)	Konceptuel model 2 (kg)	Konceptuel model 3 (kg)
1.a) DNAPL-mætning 1 og 15 %	1200	500	300
1.b) DNAPL-mætning 10 og 50 %	8800	3100	1200
1.c) DNAPL-mætning 5 og 30 %	4600	1700	700

Udover DNAPL-massen er i Tabel B5. 9 regnet med en koncentration svarende til grænsen for DNAPL i hele det maksimale kildeområde – dvs. konceptuel model 1 (ud fra antagelse om ligevægt, og antaget der generelt er tale om sand, idet det udgør størstedelen i området), og i hele højden fra vandspejlet til ca. 1 m ned i moræneleren. Dette er en simplificering der overestimerer massen, men usikkerheden vurderes lille i forhold til usikkerheden på massen i DNAPL-fasen, og gøres for at få en størrelsesorden på maksimal masse ud over DNAPL. Konceptuel model 1 svarer desuden ret godt til hvor der af rådgiveren var vurderet at være DNAPL før oprensningen, og passer også nogenlunde med de oprensede ca. 250 m², så det formodes at afgrænsningen for oprensningen ligger tæt ved grænsen for det område der er vurderet at have DNAPL før oprensningen, og dermed konceptuel model 1. Derfor er heller ikke regnet med ekstra opløst og sorberet masse udover det der er regnet med, hvor der er antaget DNAPL.

Det er valgt at præsentere resultaterne både uden og med beregnet maksimal masse for opløst og sorberet fase, primært fordi der i området kun er fundet enkelte jordkoncentrationer der når op på grænsen for DNAPL, derfor er det formodentligt en klar overestimering. Som det ses af Tabel B5. 8 og Tabel B5. 9, er den vurderede masse på opløst og sorberet form (dvs. udover DNAPL-fasen) ca. 200 kg. I forhold til den oprensede masse på 400 kg, udgør dette estimat en betydelig andel af massen.

Bilag 6 Usikkerhed ved mistet vand ved jordprøvetagning

6.1 Beregningsgrundlag

I forbindelse med udtagning af jordprøver i felten er der risiko for, at der mistes noget af vandet fra prøven. Dette vil i så fald betyde, at den mængde forurening, der var i det mistede vand, også er væk, før prøven analyseres. Der er derfor en risiko for, at målte totale jordkoncentrationer (C_T) er mindre end de reelle koncentrationer.

I det følgende er lavet eksempelberegninger på, hvor stor betydning dette kan have.

DS 204 (1. udgave december 1980) angiver flg. formel for udregning af tørstof:

$$X = \frac{a-b}{c} \cdot 10^3 \text{ hvor } X \text{ er tørstof (g/kg), } a \text{ er massen af inddampningsskål med rest}$$

efter tørring, b er massen af inddampningsskålen (g) og c er prøvemængden (g).

Det vil altså sige den tørre vægt delt med den totale vægt. Ud fra dette opstilles flg. sammenhæng mellem tørstof ($TS(w)$) og porøsiteten.

$$TS(w) = \frac{\rho_p \cdot (1 - \theta)}{\rho_p \cdot (1 - \theta) + \theta_{vand} \cdot \rho_{vand}}$$

Hvor ρ_p er densiteten af jordpartikler (kg/L), θ er porøsiteten (-) og ρ_{vand} er densiteten af vand (kg/L).

Tælleren angiver tørvægt af prøven, mens nævneren angiver den totale vægt af prøven. Vægten af forurening er ikke medtaget, da den, medmindre der er en betydelig mængde DNAPL, er ubetydelig i forhold til resten af vægten. Hvis der er en betydelig mængde DNAPL, vil forureningsmassen, der kan være mistet i vandfasen alene, være en ubetydelig del af den samlede koncentration, og hele beregningen er i dette tilfælde derfor ikke ret vigtig.

Hvis der er mistet noget vand fra prøven, vil det betyde, at den vandfyldte porøsitet er mindre, end den var, hvor prøven blev udtaget i felten. Selvom der ses på den mættede zone, vil der derfor være to forskellige porøsiteter, der skal bruges: Den reelle (θ_{reel}), som er relevant for at bestemme tørstof-densiteten, og den faktiske vandfyldte i prøven (θ_{vand_obs}), som er relevant for at bestemme bidraget fra vand til den samlede densitet af prøven, der undersøges.

$$\text{Ligningen bliver derfor: } TS(w) = \frac{\rho_p \cdot (1 - \theta_{reel})}{\rho_p \cdot (1 - \theta_{reel}) + \theta_{vand_obs} \cdot \rho_{vand}}$$

6.2 Mistet vand

Der er foretaget beregninger ud fra denne ligning for at se på størrelsesordenen af mistet vand ved forskellige tørstofindhold (se Tabel B6. 1). Til beregningerne er

benyttet den maksimale vandkoncentration (dvs. $C_w = S$), desuden er benyttet konstanterne $\rho_p = 2,65 \text{ kg/L}$, $\rho_{\text{vand}} = 1 \text{ kg/L}$ og $\theta = 0,35$.

For sand (fra groft sand til finsand) angiver Kjeldsen og Christensen (1996) porøsiteter fra 0,2-0,5. Benyttes et gennemsnit af disse fås en porøsitet for sand på 0,35 (også gennemsnit for medium sand, der er angivet fra 0,3-0,4). For moræneler angiver Broholm (2002) to værdier fra danske morænelere i intervallet 0,25-0,30. Det vurderes derfor at en porøsitet på 0,35 er realistisk for sand, og at der for moræneler kan være tale om, at en realistisk porøsitet er endnu lavere.

Tabel B6. 1: Beregnet tørstofindhold for reel porøsitet på 0,35 ved forskellige procentvise tab af vand fra jordprøve, og tilsvarende maksimalt mistede koncentrationer med vandet for PCE, TCE og 1,1,1-TCA.

Mistet vand (%)	θ_{reel} (-)	$\theta_{\text{vand_obs}}$ (-)	$TS_{(w)}$ (-)	Mistet C_T ($C_w=S$): PCE (mg/kg TS)	Mistet C_T ($C_w=S$): TCE (mg/kg TS)	Mistet C_T ($C_w=S$): 1,1,1-TCA (mg/kg TS)
0	0,35	0,35	0,83	0	0	0
10	0,35	0,32	0,85	5	28	26
25	0,35	0,26	0,87	12	71	66
50	0,35	0,18	0,91	24	142	132
75	0,35	0,09	0,95	37	213	198
100	0,35	0,00	1,00	49	284	264

Ved tabet af vand tabes også den forurening, der var i det mistede vand. Derfor svarer det procentvise vandtab også til det procentvise tab af den forurening der var i vandfasen (forudsat at koncentrationen i vandet er den samme i hele prøven). Dette forudsætter naturligvis, at der ikke også er mistet DNAPL-fase samtidig med vandet. I Tabel B6. 1 er beregnet hvad de forskellige procentvise vandtab maksimalt svarer til i mistet koncentration (dvs. for $C_w = S$), for de valgte værdier for de forskellige parametre.

Hvor stor en del tabet i vandfasen udgør af den totale jordkoncentration (C_T) afhænger af, om der er DNAPL til stede i prøven, samt af porøsiteten og det pågældende stofs og sediments fordelingskoefficient mellem jord og vand (se eksempel på fasefordeling graf i Figur 4.5 i hovedrapporten).

6.3 Eksempel

Der er valgt et par af de danske sager ud til at sammenligne med tørstofindhold. Der er dog ikke på disse set nærmere på om hvilke af prøverne der er udtaget i hhv. den mættede og umættede zone. Prøver fra den umættede zone vil have et højere tørstofvægtindhold end en tilsvarende prøve i den mættede zone. Der er heller ikke set nærmere på hvilke prøver der er udtaget i hhv. sand, ler eller andre sedimenttyper.

For Knullen er der ud fra 77 analyser af jordprøver fundet et gennemsnit for tørstofindhold på 0,89, et minimum på 0,85 og et maksimum på 0,99.

For MW Gjoesvej (Reerslev) er der ud fra 232 analyser af jordprøver fundet et gennemsnit for tørstofindhold på 0,88, et minimum på 0,81 og et maksimum på 0,94.

Sammenlignes gennemsnitstørstofindholdene på 0,88-0,89 med Tabel B6. 1 ses, at for en reel porøsitet på 0,35 i mættet zone svarer det til et tab på et sted mellem 25-50 % vand fra prøven. Det formodes, at disse høje procenter delvis skyldes, at der ikke er skelnet mellem prøver i mættet og umættet zone, hvorfor det gennemsnitlige tørstofindhold for kun mættet zone formodentlig vil være noget lavere, og derved give lavere procentvise tab af vand. Desuden formodes en del af prøverne fra disse

lokaliteter at være udtaget i moræneler, hvor den reelle porøsitet kan være lavere end de 0,35, hvilket også ville betyde at det procentvise tab af vand for de fundne tørstofindhold ville være lavere.

Ud fra minimums-tørstofvægtindholdene på hhv. 0,85 og 0,81 ses at for en reel porøsitet på 0,35 vil det svare til et procentvis tab af vand på et sted mellem 0-10 % (OBS: De 0,81 er lavere end for 0 % tab i denne situation, hvilket betyder, at denne prøve må have haft en reel porøsitet der var større end de 0,35).

For de nævnte tørstofindhold-gennemsnit ses altså, at der ved de antagne værdier for parametrene (porøsitet mv.) er en del mistet vand, og derfor også mistet forureningsmasse, hvilket giver en lavere C_T , end der må formodes reelt at have været i felten.

6.4 Betydning for C_T

Til at få et overblik over betydningen for den totale koncentration (C_T) er der lavet eksempelberegninger for hhv. PCE, TCE og 1,1,1-TCA ved grænsen til DNAPL (dvs. for $C_w=S$), for $\theta = 0,35$. Resultaterne ses i Tabel B6. 2. K_{OC} - værdier er beregnet ud fra K_{ow} i Tabel 2.1 i hovedrapporten.

Tabel B6. 2: Beregnet procentvis tab af den totale jordkoncentration ved grænsen til DNAPL (dvs. $C_w=S$) for $\theta=0,35$ ved forskellige procentvise tab af vand fra jordprøve for PCE, TCE og 1,1,1-TCA. Der er desuden brugt værdier fra Tabel 4.1 og Tabel 4.2 i hovedrapporten

Mistet vand (%)	Mistet C_T : PCE (%)	Mistet C_T : TCE (%)	Mistet C_T : 1,1,1-TCA (%)
0	0	0	0
10	6	8	8
25	15	19	20
50	29	38	39
75	44	58	59
100	59	77	78

Af Tabel B6. 1 ses, at de fundne gennemsnit for tørstofindholdet på 0,88 – 0,89 ligger inden for intervallet 25-50 % mistet vand (markeret med rød i Tabel B6. 2) ved en porøsitet på 0,35. Som beskrevet ovenfor er det dog (pga. faktorer som at nogle prøver kan være udtaget i umættet zone, og mange er prøverne formodentlig er udtaget i ler), sandsynligt at reel procentvis mistet vand er lidt lavere end det beregnede, derfor medtages også 10 % mistet vand (markeret med orange i Tabel B6. 2) i nedenstående estimer. Kombineres dette med Tabel B6. 2 ses at for en porøsitet på 0,35 er tabet 6-39 % af C_T , hvor de største procentvise tab er for TCE og 1,1,1-TCA, som har større opløselighed og lavere K_{oc} end PCE.

For et givent stof (og naturligvis konstante værdier for k_d , ρ_p og θ , i den mættede zone) er forholdet mellem koncentrationen i vand og den totale koncentration i jorden (C_T) det samme indtil der forekommer DNAPL, på grund af ligevægt mellem faserne. Derfor vil der være det samme procentvise tab af C_T ved den samme procent mistet vand uafhængigt af hvad C_T er, indtil der er DNAPL.

I forhold til grænsen for, om der er DNAPL, betyder disse eksempelberegninger, at ved en porøsitet på 0,35 og de benyttede tørstofindhold-gennemsnit svarer det til, at der potentielt kan være DNAPL i prøver hvor der er målt ca. 70-90 % af den angivne grænse for PCE, og omkring 60-90 % af den angivne grænse for TCE og 1,1,1-TCA.

Ændres K_d , vil det naturligvis indvirke på den andel, der mistes med vandet. Ved en højere K_d vil der være sorberet mere forurening til sedimentet i forhold til opløst, og derfor vil det relative tab ved en vis procent mistet vand være mindre (og vice versa). Som eksempel er i Tabel B6. 3 vist det procentvise tab af C_T for en K_d der er 10 gange større (svarende til $f_{oc}=0,01$) stadig med $\theta = 0,35$. Det ses heraf, at ved denne K_d udgør den mistede koncentration ved det sandsynlige vandtab (baseret på eksemplerne på gennemsnitstørstofindhold) kun en mindre procentdel (1-13 %).

Tabel B6. 3: Beregnet procentvis tab af total jordkoncentration ved grænsen til DNAPL (dvs. $C_w=S$) for K_d der er 10 gange højere end i Tabel B6. 2 (svarende til $f_{oc}=0,01$) ved forskellige procentvise tab af vand fra jordprøve for PCE, TCE og 1,1,1-TCA. Desuden er brugt værdier fra Tabel 4.1 og Tabel 4.2 i hovedrapporten.

Mistet vand (%)	Mistet C_T : PCE (%)	Mistet C_T : TCE (%)	Mistet C_T : 1,1,1-TCA (%)
0	0	0	0
10	1	2	3
25	3	6	7
50	6	12	13
75	9	19	20
100	12	25	27

6.5 Sammenfatning

Af disse betragtninger ser det ud til at mistet vand under prøvetagning af jordprøver kan have betydning for den målte C_T , og kan være med til at underestimere den faktiske forureningsmasse. Det har ingen betydning ved høj DNAPL-mætning, men i områder, hvor der er meget lav DNAPL-mætning, kan det forekomme, at DNAPL ikke identificeres ved sammenligning med de beregnede grænser for DNAPL-tilstedeværelse.

På mange forurenede lokaliteter er der sket spild af chlorerede opløsningsmidler, som tilhører gruppen af DNAPLs (Dense Non-Aqueous Phase Liquids). Et meget væsentligt element i forureningsundersøgelser er at bestemme massen af forurening, hvor DNAPL kan udgøre en betydelig del. Dette er både vigtigt i forbindelse med risikovurdering og oprensning af forureningen.

Rapporten præsenterer den nyeste viden omkring DNAPL's opførsel og spredning i jord og grundvand. Der eksisterer ikke nogen standardmetode til karakterisering af DNAPL, så potentielle metoder til identifikation og kvantificering af DNAPL brugt i udlandet og Danmark er beskrevet. Der er udviklet en systematisk metode til beregning af forureningsmassen, som bl.a. omfatter et regneark i Microsoft Excel og integreret anvendelse af konceptuelle modeller for DNAPL's spredning i jord og grundvand .

DTU Miljø
Institut for Vand og Miljøteknologi

Danmarks Tekniske Universitet
Miljøvej, bygning 113
2800 Kgs. Lyngby

Tlf: 4525 1600

Fax: 4593 2850

E-post: reception@env.dtu.dk

www.env.dtu.dk

ISBN.nr.: 978-87-91855-76-4