

Provtagningsmetoder för värdering av olyckors miljöeffekter

Denna rapport ingår i Räddningsverkets serie av forsknings- och utvecklingsrapporter.
I serien ingår rapporter skrivna av såväl externa författare som av verkets anställda.
Rapporterna kan vara kunskapssammanställningar, idéskrifter eller av karaktären tillämpad forskning.
Rapporten redovisar inte alltid Räddningsverkets ståndpunkt i innehåll och förslag.

2004 Räddningsverket, Karlstad
Avdelningen för olycksförebyggande verksamhet
ISBN 91-7253-247-5

Beställningsnummer P21-454/04
2004 års utgåva

Provtagningsmetoder för värdering av olyckors miljöeffekter

Ola Holby

Institutionen för ingenjörsvetenskap, fysik och
matematik, Karlstads universitet

Räddningsverkets kontaktperson:

Lars Nyberg, Avdelningen för olycksförebyggande verksamhet,
telefon 054-13 53 06

Förord

Rapporten behandlar provtagningar, bestämningar och fältanalyser vid luft-, vatten- och markundersökningar. Tyngdpunkten i rapporten ligger, efter överenskommelse med Räddningsverket, på mark- och i viss mån vattenundersökningar, även direkta metoder som kan användas vid eventuella olyckor är prioriterade. En begränsning har även gjorts till att inte behandla biologiska metoder i någon större omfattning. Beslutet har tagits bland annat för att området är mycket stort och skulle snarare förtjäna en egen rapport, samt att de flesta metoderna är relativt långsamma och därmed faller utanför Räddningsverkets direkta intresseområde, förutom för exempelvis toxicitetstester eller för dokumentation och modellarbete. Eftersom de flesta bestämningsmetoder som används av laboratorier inte görs i fält och därför troligtvis inte kommer i kontakt med Räddningsverkets arbete behandlas de översiktligt. Rapporten behandlar främst direkta bestämningsmetoder i fält, provtagning, statistik och något om allmän kunskap om de olika miljöerna.

Syftet är att skapa en kunskapsbas för en utveckling av snabba effektiva bestämningsmetoder av miljöstörande ämnen, samt en strategi vid miljöprovtagning i samband med olyckor och andra utsläpp av miljöstörande ämnen. Ett långsiktigt syfte är att i framtiden få tillförlitliga data som underlag till riskbedömningar.

Målet med projektet har varit att sammanställa och utvärdera de bestämningsmetoder och provtagningssätt som används i fält inom miljöarbetet i Sverige i dag.

Ett varmt tack riktas till alla som i någon form har bidragit till att den här rapporten har framställts.

/Ola Holby

Innehållsförteckning

| | |
|---|-----------|
| 1. Abstract | 7 |
| 2. Sammanfattning | 9 |
| 3. Inledning | 11 |
| 4. Datakvalitet | 13 |
| 5. Mark | 17 |
| Provtagning | 20 |
| Bestämningsmetod | 32 |
| Direkta fältmetoder | 33 |
| Röntgenfluorencensspektrometer (XRF)..... | 34 |
| Fotojonisationsdetektor (PID), Flamionisationsdetektor (FID)..... | 35 |
| Gaskromatografi (GC) | 39 |
| Fuel fluorescens detektor (FFD) | 40 |
| Immunoassay | 43 |
| Turbiditetstestmetod..... | 44 |
| Sondering | 45 |
| Resistivitets/konduktivitetmätning..... | 46 |
| Övrigt | 47 |
| 6. Vatten | 49 |
| Provtagning | 50 |
| Bestämningsmetoder | 51 |
| Direkta fältmetoder | 52 |
| Temperatur | 53 |
| pH..... | 54 |
| Syrgas (O ₂)..... | 55 |
| Konduktivitet | 57 |
| Övrigt | 58 |
| 7. Luft | 59 |
| Provtagning | 61 |
| Bestämningsmetoder | 63 |
| Direkta fältmetoder | 63 |

| | |
|--|-----------|
| 8. Diskussion | 67 |
| Olyckor..... | 67 |
| Metoder för Räddningsverket | 68 |
| 9. Litteraturförteckning..... | 71 |
| 10. Förkortningar och facktermer..... | 77 |

Determination and sampling techniques for environmental field studies and accidents

1. Abstract

In the perfect society there will be no accidents or environmental problems, it is still a long way to achieve this. Accidents will occur, even if there are several who works to avoid them. The environment is influenced by accidents. To limit the damage and inform the community, the rescue personal need information about sampling quality, concentrations and expected influence on the environment. If the rescue personal is expected to do the measurements and sampling, they also need knowledge about this.

This report treats field measurements, sampling techniques and some general information about the ground, water and air systems. It also treats some statistical thoughts and an introduction how to judge an analytical instrument. Because there is a great heterogeneity and complexity in the ground system, which also has been more or less neglected earlier, the main part of this report is in this topic.

Below there is a list with subjects that should be considered, to improve the work with environmental determination and sampling techniques in the future.

- Communication between concerned personal.
- Knowledge about limitations with the techniques/methods used.
- Knowledge about environmental dispersion.
- When there is a failure in data from the laboratories, it seldom depends on the analytical instrument.
- Some of the common field methods need to be evaluated.
- Some knowledge about statistics.
- Knowledge about sampling techniques for specific components.
- Standardisation of sampling and field measurements.
- Develop models for effect prediction.
- Improve documentation, to be able to develop without old mistake and to control earlier investigations.

2. Sammanfattning

I det ideala samhället sker inga olyckor och inga miljöproblem finns, men tyvärr så är vårt samhälle fortfarande långt därifrån. Olyckor kommer att inträffa trots att flera aktörer arbetar för att de ska undvikas. Vid en olycka kommer miljön att påverkas. För att kunna begränsa skador och informera allmänheten och beslutstagare, behöver räddningstjänstpersonalen information. Informationen som behövs är bl.a. hur höga halterna är, kvaliteten på tagna prover, och vilken påverkan det har på miljön. Ska personalen även göra provtagningen och fältmätningarna, behövs även kunskap om detta.

Den här rapporten behandlar bestämningsmetoder av miljöstörande ämnen i fält, provtagningsmetoder och en del allmän information om mark, vatten och luft. Rapporten behandlar även statistiskt tänkande och en introduktion till tankegångar vid bedömning av ett analytiskt instrument. Eftersom det är störst osäkerhet vid miljömätning i mark, på grund av heterogeniteten och komplexiteten i marksystemet, samt att systemet tidigare har mer eller mindre ignorerats, har huvuddelen av rapporten lagts på detta område.

Nedan följer en lista som omfattar en del punkter som bör bearbetas och kan bli förbättrade. En sådan förbättring kommer att underlätta och förbättra arbetet med bestämnings- och provtagningsmetoder inom miljöarbete i framtiden.

- Kommunikation mellan berörd personal.
- Kännedom om metodernas begränsningar hos planerare, operatörer och utvärderare.
- Kunskap om spridningsprocesser.
- När provsvaren är fel från de ackrediterade laboratorierna ligger felet oftast inte i bestämningsmetoden.
- En test/utvärdering av de vanligaste fältmetoderna.
- Kunskap om relevant statistik hos planerare och utvärderare.
- Kunskap om provtagningsförfarande för aktuellt ämne.
- Ett standardiserat sätt att ta prover och utföra fältmätningar.
- Utveckla modellverktyg för att förutsäga effekter.
- En fungerande dokumentation är ett absolut måste för att kunna utveckla nya undersökningar utan att gamla misstag upprepas, eller för att gå tillbaka till tidigare undersökningar.

3. Inledning

Räddningsverket är en myndighet som arbetar för ett säkrare samhälle och vill därmed minska risken för, och konsekvenserna av olyckor. För att kunna göra reella riskbedömningar och förutse eventuella spridningar är det viktigt att ha ett bra dataunderlag, med uppgifter som stämmer väl överens med verkligheten. För att få detta dataunderlag krävs tillförlitliga provtagnings- och analysmetoder samt ett riktigt handhavande av utrustning och metoder.

Vid riskbedömning diskuteras numera ett vidare begrepp än ”farligt och ofarligt”, i samhället vet man att det även förekommer stokastiska skador, t.ex. vid strålning (Lindell 1993). Det går inte att sätta ett tröskelvärde för en exponering av stokastisk art, däremot kan ett värde för ”tillfredställande låg sannolikhet för skada” anges. Numera talas det oftare om riktvärden än gränsvärden inom miljöarbetet. Detta ger en ”gråskala” på den tidigare ”svart-vita” bilden och fler inom såväl myndigheter som konsulter arbetar med platsspecifika riktvärden där hänsyn tas till bakgrundsfaktorer på platsen (Renare mark 2002). Sådana bakgrundsfaktorer kan vara naturliga halter, användning av området, geologiska och hydrologiska förutsättningar o s v.

Miljörisker uppmärksammas mer och mer i samhället idag och har gått från att vara ett lokalt/regionalt till ett allt mer globalt problem. Mänsklighetens behov av yta har ökat samtidigt som äldre föroreningar har slagit igenom och förstört tidigare användbara ”utrymmen”. Den ökade risken för människa och natur att bli utsatt för föroreningar gör att det finns ett behov att undersöka potentiellt kontaminerade platser. Resultaten från undersökningarna förväntas att ingå i någon typ av riskbedömning, för att därefter endera friklassa området för tänkt bruk eller utföra någon typ av sanering. Problemen finns både i luft, vatten och mark, där markföroreningarna fortfarande har lokal/regional karaktär. Vatten och luftsystemet är de två stora ”flödande” systemen. Eftersom ett miljöproblem/olycka snabbt kan få genomslagskraft och systemet kontinuerligt genomgår en förändring, genomförs på vissa platser kontinuerlig mätning/kartläggning och bevakning (monitoring). Bland annat har IVL Svenska Miljöinstitutet AB, SMHI, Länsstyrelser och andra aktörer sådana uppdrag. Möjligen kan sägas att sökande efter effektiva monitoring metoder fortgår kontinuerligt, och söks nu även för marksystemet och inte enbart för luft och vatten. Enligt Naturvårdsverkets bedömningar misstänktes år 2000 ca 22 000 platser i Sverige vara i behov av sanering till en uppskattad kostnad av 25 miljarder SEK (Holby & Myrhede 2000). Dessa platser har ofta sitt ursprung genom okunskap, olyckor eller medvetna handlingar. För att i möjligaste mån förhindra att nya uppkommer eller att gamla börjar sprida sig och utöka problemen är det viktigt att det finns metoder att studera uppkomna situationer. Snabba direktmetoder behövs för snabba beslut och noggranna metoder behövs för ett långsiktigt tänkande. Olika föroreningar kräver skilda strategier vid mätning och bedömning i fält och i laboratoriet. Svanberg (1993) skrev: *”där är ett stort behov av*

effektiva metoder för att monitorera vår hotade miljö genom mätning av föroreningsnivåer och fastställande av utvecklingstendenser". Det har med tiden kommit en del nya metoder, men tesen gäller fortfarande.

Ur Räddningsverkets synvinkel är den "långsamma noggranna" typen av mätningar egentligen av sekundär betydelse, men har ett värde för att skaffa bra bakgrundsmaterial till modellering, data till risk- och farlighetsbedömningar, att se eventuella förändringar och spåra olyckor och konsekvenser därav. Det primära målet för Räddningsverket angående analysmetoder ligger i snabba fältmetoder som kan användas som beslutsunderlag vid olyckor.

Att göra en direkt bestämning i fält har flera fördelar. Tidsaspekten gör att en åtgärd snabbt kan sättas in utan att behöva vänta på ett laboratoriesvar, vilket kan vara en avgörande faktor vid ett hot mot en känslig recipient eller vid hälsorisker. En direktmetod kan också ge vägledning för hur en olycka ska behandlas för att minska risken för senare problem. Ofta är fältmetoderna per prov betydligt billigare och betydligt enklare att handha. Vid en sanering kan arbetet utföras mer effektivt, vid en kontinuerlig kontroll av resultatet. Bestämningen utförs snabbt på plats, vilket minskar risken för förändringar i provet, och ger dessutom i många fall en mindre komplicerad provtagningsprocedur.

Nackdelar med direktbestämning i fält kan vara att flera analytiska procedurer kan vara mer komplicerade att utföra utanför laboratoriet, vilket kan leda till fler och större fel. Fältinstrumenten har ofta betydligt högre detektionsgräns, lägre riktighet och sämre precision än motsvarande instrument i laboratoriet. En del data kan säkert även ifrågasättas på grund av sämre kontroll på yttre betingelser som temperatur, fukt och andra relevanta faktorer som kan störa mätningen.

För att kunna utnyttja potentialen och undvika nackdelarna är det viktigt med en god kännedom och kunskap om fältmetoderna och instrumenten. Även kunskap om andra metoder och instrument underlättar för förståelse av problem, utveckling av metoder och fattande av beslut.

4. Datakvalitet

Det finns ett behov av både kvalitativa (vad finns i provet) och kvantitativa (hur mycket av det specifika ämnet finns i provet) analyser. De flesta analyserna är kvantitativa, där ett visst ämnes koncentration, mängd eller förekomst bestäms. I vissa fall kan det även vara så att det inte söks efter ett specifikt ämne utan en egenskap som hållfasthet, toxicitet, oktantal eller något liknande. Egenskapen kan bero på flera olika ämnen och ämneskombinationer (Renman 2000). Ett prov analyseras men ett ämne/egenskap i ett prov bestäms. En bestämning av ett ämne kan störas på ett flertal olika sätt. En kemisk interferens betyder att bestämningen störs av andra ämnen som har liknande egenskaper som sökt ämne. En fysikalisk interferens innebär att bestämningen störs av till exempel matrisen, om det sökta ämnet är upplöst i vatten eller olja kan det ge stora skillnader vid bestämningen om inte hänsyn tas till matrisen. Ofta behöver analysmetoden anpassas efter provets sammansättning.

För att kunna lita på mätdata från en undersökning ska den kvalitetssäkras. Definitionen på kvalitetssäkring är: *"alla planerade och systematiska åtgärder nödvändiga för att ge tillräcklig tilltro till att en produkt eller tjänst kommer att uppfylla givna krav på kvalitet"* (SS-ISO 8402). Kvalitetssäkringen ska ge en sådan hög kvalitet att syftet med undersökningen uppnås. En viktig parameter som tyvärr ofta förbises vid fältundersökningar och olycksplatsundersökningar är kravet på en bra dokumentering av hela förlopp från planeringen till utvärderingen av kontrollprogrammet. Detta är inte bara nödvändigt för att kunna följa förloppet, utan även för att kunna spåra eventuella fel i utförandet, rena tankefel eller för att kunna utveckla metoden. Enligt Fälthandboken (2001) hör följande generella moment till en kvalitetssäkring:

- Förebygga, skapa rätt förutsättningar.
- Planera, göra rätt saker vid rätt tidpunkt.
- Styra, göra på rätt sätt.
- Följa upp, är resultatet lyckat?
- Korrigera, åtgärda orsaken till att den blev fel.

Osäkerheter som kan påverka datakvaliteten är bl a; heterogenitet i matrisen, fysikaliska och kemiska egenskaper hos föroreningen, provtagningsmetod, provhantering, analysparameter, interferenser, mänskliga faktorn o s v.

Enligt Arner (2002) finns det två olika sätt att bedöma mätvärden på.

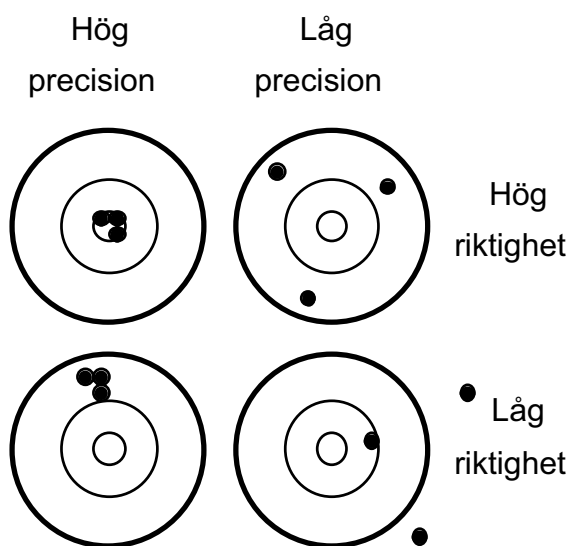
Typ A, om det finns möjlighet att studera källan empiriskt. Gör flera mätningar och utifrån dessa statistiskt behandla resultaten. Detta är det vanligaste förfaringssättet vid mätningar där kemiska och geologiska parametrar bestäms.

Typ B, om möjligheten till upprepade observationer inte finns kan variationen uppskattas genom t ex.

- Erfarenhet av mätutrustningen.
- Kunskap om egenskaper av liknande instrument.
- Tillverkarens specifikationer.
- Data som har samlats in vid kalibrering av liknande mätdon.
- Variationsuppgifter och referensdata taget ur handböcker.

Vid mätningar är det av vikt att kunna visa att mätta resultat stämmer överens med det sanna värdet, detta görs genom en validering. Dessutom ska det visas hur stor osäkerhet det finns i resultaten, hur stor spridningen är med just denna metod. När det talas om riktighet så avses hur väl erhållna resultat överensstämmer med det sanna värdet. Precisionen i en metod anger spridningen i mätvärdena. En illustration över precision och riktighet kan ses i figur 1, där mittpunkten betecknar det sanna/riktiga värdet. Exempelvis kan ett värde som anges till 1 ligga mellan 0,5 och 1,5, skrivs däremot 1,0 ska värdet ligga mellan 0,95 och 1,05 vilket innebär att det är tio gånger högre precision på 1,0 (Nazaroff & Alvarez-Cohen 2001). Vid analysmetoder, olika typer av mätningar eller utveckling av mätmetoder/instrument anses generellt precisionen vara av större vikt, eftersom det ofta går att kompensera för riktigheten i mätvärdena.

Talas det om en längre tidsperiod, där samma prov analyseras ett flertal gånger vid olika tillfällen och all spridning antas komma från osäkerheten i själva mätningen kallas detta mått repeterbarhet. Är det istället olika laboranter, olika laboratorier, instrumentering eller dylikt, kallas det reproducerbarhet. Det är viktigt att ett instrument/metod har en hög precision och repeterbarhet för tillförlitligheten i mätvärdena.



Figur 1. Illustration av precision och riktighet med träffbilderna på fyra måltavlor. Mittpunkten betecknar riktigt/sant värde.

Enligt Renman (2000), kan man vid kemiska analyser skilja mellan grova fel, slumpmässiga fel och systematiska fel.

De grova felen uppstår till följd av tillfälliga händelser som felavläsningar, kontamination av provet, strömstötter eller liknande. Felen kan upptäckas med enkla statistiska metoder som exempelvis Dixon's Q-test (Miller & Miller, 1993).

De slumpmässiga felen orsakas av "naturliga" variationer vid mätningen, heterogenitet i matrisen är något som kan orsaka den här typen av fel. Spridningen kan uppskattas genom variansen eller standardavvikelsen på mätresultaten.

Systematiska fel påverkar riktigheten i mätvärdena och delas generellt in i tre grupper; instrumentella fel, metodfel och interferenser samt personliga fel (Renman 2000). De systematiska felen ger genomgående antingen för höga eller för låga värden, normalt kan en kompensation göras för de systematiska felen. De instrumentella felen är orsakade av utrustningen som används, kan exempelvis vara av karaktären temperatur. Ett instrument kan ge olika värden beroende på elektronikens temperatur, som i sin tur beror på hur länge instrumentet har varit påslaget eller hur bra en eventuell kylning fungerar. Ett instruments funktion kan även vara beroende av yttre faktorer som ljus, tid, fuktighet, vind och liknande. Ett instrumentellt fel är relativt enkelt att finna. Metodfel och interferenser kan förorsakas av att kemiska och fysikaliska anomalier (avvikelser) ger upphov till felaktiga resultat. Exempelvis kan en förändring av viskositeten i ett prov påverka kemien så att resultatet blir systematiskt felaktigt. Den här typen av fel är generellt svårare att hitta än fel av instrumentell typ. Personliga fel beror på att alla människor har sina egenheter, subjektiva bedömningar, förutfattade meningar och många därtill.

Vid spårning av systematiska fel är det av stor vikt/ett måste att det finns tillgång till statistiska metoder för att avgöra om avvikelserna är signifikanta eller slumpartade.

Systematiska fel kan spåras på ett flertal sätt (Renman 2000):

- Genom att referensprover analyseras där det anses att den korrekta koncentrationen är känd. Referensprover säljs av nationella standardiseringskommissioner t.ex. SIS. Även en del branschorganisationer och kommersiella intressenter kan tillhandahålla referensprover.
- Genom att analysera samma prov med oberoende analysmetoder.
- Interkalibreringar där delprov av samma prov analyseras av ett flertal olika laboratorier. Någon (vanligtvis organisation) framställer ett antal identiska prover som skickas till olika laboratorier för analys, resultaten behandlas därefter statistiskt.
- Genom att analysera blankprover där inget av sökta ämnen ska finnas kan orenheter i reagens, provhantering, disk och dylikt upptäckas.

- En förändring av storleken på provet kan visa om felet minskar eller ökar i motsvarande grad.
- Kemiska och fysikaliska interferenser kan upptäckas genom en jämförelse mellan standardkurvor och standardtillsatsmetoder.

Idag är även flera laboratorier ackrediterade för flera av de bestämningar de utför, detta betyder att deras sätt att utföra bestämningarna genomgår en kontroll och kontrolleras med "jämna" intervaller.

Arner (2002) behandlar även vikten av att göra en analys på hela mätsystemet. För att kunna göra en pålitlig mätning bör de variationskällor som ger störst bidrag till den totala variationen ha identifierats. Målet blir då att ställa spridningen hos systemet i relation till det man önskar mäta. Analysen kan göras på flera olika sätt.

Saker som ska vara med är:

- Teknisk apparatur + lokal + utrustning + riggning + mänsklig faktor + applicering av mätobjekt + yttre faktorer (temperatur, ljus o s v).
- Repeterbarheten hos ett instrument mäts med samma operatör, medan reproducerbarheten mäts med olika operatörer/mätinstrument.
- Det är även av stor vikt att främja interkalibreringsstudier för att hålla en hög jämn nivå på resultaten, från olika aktörer på marknaden.

Analystekniken i dagens laboratorier har nått så pass långt att bidraget till felet i det totala mätresultatet anses väldigt lågt i förhållande till övriga felkällor (Back 2001, och referenser däri). Felkällorna ligger vid planeringen av provtagningen, själva provtagningen, behandlingen av provet innan analysen samt ibland även tolkningen av resultaten.

Ekonomi samt i en del fall även brist på kunskap, har ibland styrt marknaden inom undersökning av förorenad mark till den konsult som varit billigast oavsett om företaget varit det mest lämpade eller inte. Bland annat för att få en bättre kvalitetskontroll och öka kunskapen inom området gav Naturvårdsverket ut två vägledningar för miljötekniska markundersökningar 1994 (SNV 1994). De flesta aktörer på marknaden följer idag rekommendationerna från Naturvårdsverkets handbok för miljöövervakning (SNV 2002) och inom markundersökningar vägledning för miljötekniska markundersökningar samt Fälthandboken (SNV 1994, SGF 2001).

5. Mark

Marken speglar sin omgivning och egenskaperna i marken är en produkt av geologisk miljö, klimat och mänsklig påverkan. Marksystemet är ett heterogent media med både fast, flytande och gasfas. Heterogeniteten gör att transportprocesserna på den förorenade platsen till stor del styr hur en förorening kommer att utvecklas. Liksom i luft och vatten så är ett ämnes mobilitet viktig även vid en markförorening. Ämnets mobilitet beror på fysiska, kemiska och biologiska interaktioner med omgivande miljö. Om ett ämne har hög affinitet till organiskt material så kommer det ta lång tid eller krävas höga koncentrationer innan ämnet kan passera ett organiskt skikt. Eftersom inhomogenitet har betydelse, bör ett markområde karteras med avseende på geologiska, fysiska, biologiska och kemiska förutsättningar vid en förundersökning.

Marksystemet i naturliga svenska jordar kan delas upp i flera olika delar som har betydelse ur föroreningssammanhang. Den översta delen (ca 1m), jordmånen, är ett dynamiskt system som omvandlats av atmosfären och biosfären. Jordmånen karakteriseras av den biologiska materia som mineraliseras och görs tillgänglig till näring tillsammans med minerogena vittringsprodukter. I jordmånen sker ett antal kemiska, biologiska och fysikaliska processer som ger upphov till ett komplicerat ekosystem där ett utbyte sker mellan levande och död materia. Spridningen av föroreningar beror på affinitet till omgivande materia och övriga transporter i markskiktet, som i sin tur beror på föroreningens sammansättning och egenskaper, markens kemiska egenskaper och områdets geologi/hydrologi. Nedanför jordmånen är det en mer ursprunglig och av atmosfär och biosfär mindre påverkad jord. Den biologiska aktiviteten är mestadels låg och den avgörande betydelsen för en föroreningens spridning beror på jordartens textur (kornstorlekssammansättning) och struktur (lagringsförhållanden). En viktig faktor för en föroreningens spridningsförlopp är föroreningens uppdelning i de olika faserna, fast, flytande eller gasfas.

En av de viktigaste komponenterna i marksystemet är vatten. Vattnet är viktigt både för transport, biologisk aktivitet och för mänskligheten. I den mättade zonen av jordprofilen är alla håligheter helt fyllda av vatten, medan markporerna i den omättade zonen mer eller mindre är fyllda med markgas. Vatten som tränger in i den övre omättade zonen förs neråt med hjälp av gravitation och transporterar då också en del föroreningar. Transporten kan ske genom att ämnet löses upp i vattnet eller genom en advektiv transport där ämnet följer med strömmen. Gränsen mellan den mättade och omättade zonen brukar kallas grundvattenhorisont. Horisonten varierar med tillgången på grundvatten och är ofta platsen där man hittar t ex föroreningar med lägre densitet än vatten.

Den biologiska nedbrytningen i ett marksystem kan kort beskrivas enligt formeln:

Kolväte + elektronacceptor + mikroorganism

Koldioxid + vatten + nedbrytningsprodukter + energi

Till "nedbrytningsprodukter" räknas här enklare kolväten, närsalter och eventuell nybildad biomassa. Generellt sett är syre den vanligaste elektronacceptorn när organiskt material bryts ner och donerar elektroder. När syre förbrukas bildas koldioxid och vatten som avfallsprodukt. Vid brist på syre kan en del mikroorganismer utnyttja t ex nitrat, järn, mangan eller sulfat som elektronacceptor. Vid användning av nitrat bildas kvävgas vid fullständig reduktion. Det händer även att processen stannar vid lustgas (N_2O) som är en växthusgas. Mangan- och järnreduktionen är normalt av mer kvalitativ karaktär medan sulfatreduktionen har stor kvantitativ betydelse i havsmiljö (Greef et al. 1998). Avfallsprodukt vid nedbrytning med hjälp av sulfat är sulfid (H_2S , luktar ruttet ägg). Hastigheten på nedbrytningen beror huvudsakligen på kvalitén på det organiska materialet, tillgång på elektronacceptor och omgivande faktorer som temperatur, hydrologi och biologi (Glud et al. 1998).

Det finns flera orsaker till markföroreningar: marken kan ha förorenats genom utsläpp till luft/vatten, olyckor, spill, läckage från utfyllnadsmassor, deponier, eller föroreningar som medvetet grävts ner eller dumpats. Markecosystemet är ur föroreningsspridnings synpunkt ett långsamt system med lång omsättningstid. Fördelen är att en förorening sprids långsamt i systemet, relativt i luft och vatten, och det därmed ges möjlighet till sanering. Ett stort problem med markföroreningar är att de är svåra att upptäcka. De kan ligga latent under en längre tid och kan ge betydande skador genom förorening av grundvatten, förgiftad fauna och flora, sanitära olägenheter. Markföroreningar anses till stor del vara lokala problem och till viss del regionala. Saneringsprogram av förorenad mark bygger på tolkningen av analysresultaten i förundersökningar. Detta gör att höga krav bör ställas på både bestämningsmetoderna och tolkningen av mätvärdena, för att få ett lyckat resultat både miljömässigt och ekonomiskt. En mätmetod kan ge koncentrationen i ett område, medan en kombination av olika mätmetoder ger ett högre konfidensvärde, om inte mätvärdena motsäger varandra. Tyvärr så har det visat sig att många metoder visar betydande skillnader vid bestämning av samma prov (Holby et al. 2000, Babar 2002, m fl).

En undersökning av ett förorenat markområde eller ett misstänkt förorenat område, är tänkt att klargöra föroreningsförhållandena på undersökt markområde samt fastställa potentiell risk för kontaminering av luft, vatten och andra markområden. Enligt SNV (1994) behövs svar på följande frågor vid en utförd undersökning:

- Vilka är föroreningarna/en?
- I vilka halter förekommer de?
- Hur ser föroreningsutbredningen ut, horisontellt och vertikalt, volymer förorenad jord eller grundvatten?
- Hur stora är föroreningsmängderna?
- Hur ser den pågående och framtida föroreningstransporten ut?

Vid en miljöteknisk markundersökning ska det alltid ingå en utvärdering av resultaten, en farlighetsanalys, en riskanalys och en rapport/dokumentation. Själva undersökningsarbetet delas ofta upp i olika faser, de olika momenten kan vara följande (Back 2001 och SNV 1994):

Orienterande studie: Den orienterande studien syftar till att se om ett område sannolikt är förorenat. Studien ligger även till grund för fältundersökningar och provtagningsplan. Provtagningsplanen ska besvara frågor som: vilka prov ska tas, hur många, vilka analyser, var ska proven tas osv. Den orienterande studien behandlar bakgrundsfakta som ägandeförhållande, verksamhet på platsen, tidigare verksamhet, planerad verksamhet, besök på platsen, eventuella tidigare undersökningar, myndighetsbeslut, tillstånd, geologisk/hydrologisk information, förväntad förorening, sammanställning av hypoteser, hinder eller begränsningar för fältundersökning.

Översiktlig studie: Den översiktliga studien har till syfte att avgöra om det finns föroreningar i området, samt att ge en överblick av förhållandena på det undersökta området. Studien ligger till grund för fortsatt fältverksamhet och ofta även för viss riskbedömning.

Detaljerad undersökning: I den här fasen ska föroreningen lokaliseras, identifieras samt avgränsas rumsligt. Undersökningen ska även komplettera den översiktliga undersökningen och ligga till grund för slutlig riskbedömning och ge underlag för eventuella andra åtgärder som sanering.

Kontrollundersökning: Om ett beslut tas om åtgärd behövs en ny undersökning för att se att åtgärden har utförts på ett riktigt sätt och fått avsedd verkan.

Undersökningsresultatet kan presenteras i form av text, tabeller, diagram eller plankartor. Utbredningen och volym på föroreningen ska framgå, osäkerhet i mätvärden ska anges och orsaker till variationer kommenteras (SNV 1994). Farlighetsanalysen ger primärt besked om föroreningen är toxisk, persistent och/eller bioackumulerbar. Koncentrationerna brukar jämföras med bakgrundsvärden och jämföras med tidigare erfarenhet inom området. Vid riskanalysen bedöms sannolikheten för effekt på människor och miljö.

Vid en riskanalys angående hälsoeffekter tas hänsyn till:

- Exponeringsvägar: Intag av förorenat vatten, föda, jord (barn), gas/partiklar samt eventuell hudkontakt.
- Exponeringstid: till exempel, boende 365 dagar/år, arbetare 250 dagar/år + eventuell tidigare erhållen ackumulerad exponering samt exponering erhållen utanför riskområdet.
- Kroppsvikt
- Specifikt ämne
- Om ämnet är cancerogent

Tilläggas ska att det kan finnas stora individuella skillnader mellan olika personer, kön, ålder och andra specifika egenheter.

För att underlätta och garantera en kvalitetssäkring av miljötekniska markundersökningar anser Naturvårdsverket att varje studie/undersökning, generellt ska innehålla följande moment (SNV 1994):

- Definiera problemställningen.
- Uppställa mål med undersökningen.
- Informera berörda.
- Fastställ former och omfattning på rapporteringen.
- Säkerställ kvalitet.
- Utarbeta en undersökningsplan.
- Genomför undersökningen.
- Samla och presentera data.
- Utvärdera data.
- Utveckla slutsatser
- Ange behov och inriktning av fortsatta studier.

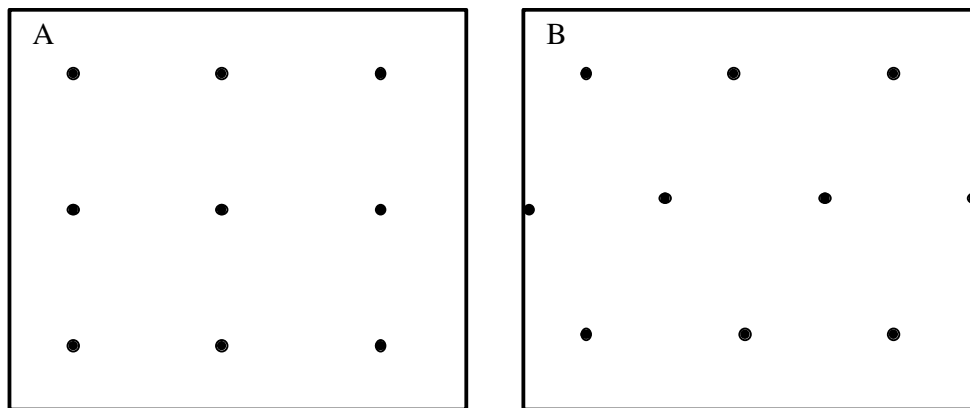
Ett tillägg till den här listan kan vara att det inte enbart fastställs former och omfattning, utan att det även kontinuerligt genomförs en bra dokumentation av arbetet, till exempel i form av arbetsdagbok eller dylikt. Det kan vara av betydelse att se om svårigheter har förekommit i vissa moment.

Provtagning

Provtagningen på markföroreningar kan ske på en rad olika sätt: ett direktprov på jorden, insamling av porgas eller uppsamling av porvatten. Vid provtagningen ska den som utför undersökningen vara medveten om att det finns ett flertal osäkerheter som kan uppstå beroende på bland annat matrisen. Osäkerheterna kan bero på variation i kornstorlek, spridningsmönster, kemisk form på förorening, affiniteten till matrisen, heterogenitet i matrisen (t ex stenblock, organiskt material, vattenflöden, anomalier m.m.) eller mättnadssituationer. Huvudsakligen beror provtagningsmetoden på vilket ämne som är av intresse och på geologiska förutsättningar. Var provpunkterna ska läggas kan bestämmas genom kännedom om geologiska förhållanden, hydrologiska förhållanden, hur föroreningen förväntas uppträda, kända föroreningskällor, potentiella föroreningskällor, känsliga markområden eller statistiska beräkningar.

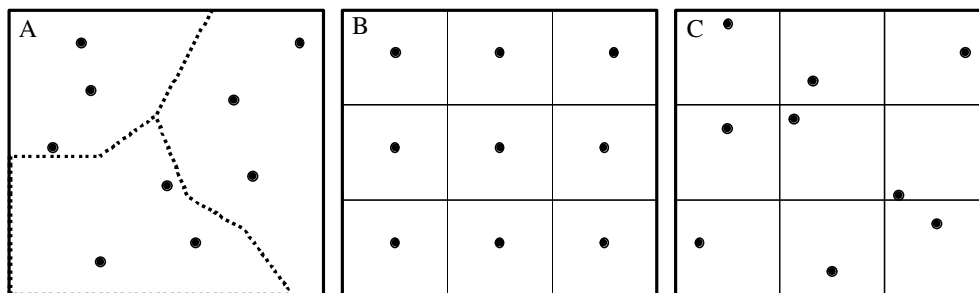
Enligt Back (2001, och referenser däri) finns det fyra grundsätt att bestämma var proverna ska tas inom ett förorenat område.

- *Slumpmässig provtagning*: Provet tas helt utan systematik, filosofin är att ”vilket prov som helst” är okej. Provtagningsmetodiken har kritiserats för provtagning i mark bland annat för att den heterogena miljön gör att viss systematik krävs. Vissa delområden kommer inte att bli undersökta när slumpmässig provtagning används.
- *Riktad provtagning*: Metoden bygger på erfarenhet av tidigare provtagningar och kunskap om provtagningsplatsen. Resultaten beror på personliga bedömningar vilket gör att framgången i metoden är starkt beroende på skickligheten hos personen/erna som utför undersökningen. Resultaten kan inte verifieras och fel kan inte uppskattas utan en kompletterande provtagning.
- *Sökprovtagning*: Metoden används för att hitta punktkällor (”hot spots”) eller plymer. Ett provtagningsmönster tas fram för att hitta ett objekt av bestämd storlek och form med viss sannolikhet. Vanligen används rektangulära rutnät av provpunkter, om varannan rad förskjuts i förhållande till övriga fås ett så kallat fiskbensmönster (SNV 1994), se figur 2. Metoden använder ofta tidigare erfarenheter för att optimera avståndet mellan provtagningspunkterna och därmed minimera antal prover. Resultatet beror på precisionen i förkunskapen, mätningarna samt förenklingarna i uppställandet av antaganden. Genom en statistisk beräkning kan det fås fram att sannolikheten att hitta ett förorenat område med en diameter på tre meter är 80%, ifall etthundra punkter läggs ut enligt figur 2A på ett område som är 30 x 30 m (900 m²). Därmed skulle två av tio förorenade områden missas även vid en relativt tät provtagning.



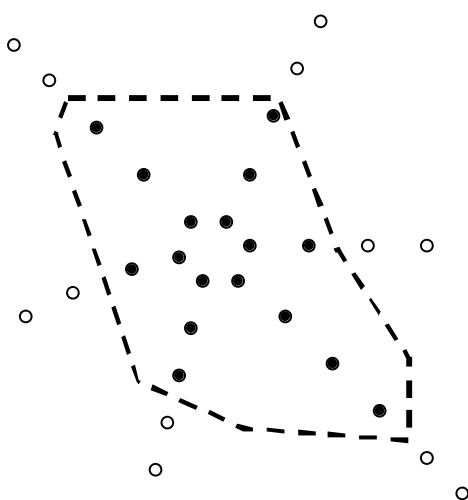
Figur 2. Exempel på mönster vid sökprovtagning, A vanligt rutnät B förskjutet rutnät (fiskbensmönster).

- *Sannolikhets provtagning*: Metoden bygger på sannolikheteorier och proverna tas slumpmässigt, enligt vissa statistiskt förutbestämda mönster. Exempel på sannolikhets provtagning kan vara systematiskt slumpmässig provtagning där området delas in i kvadrater och ett slumpmässigt prov tas i varje kvadrant, stratifierad slumpmässig provtagning där området delas in i delområden som provtas slumpmässigt. Några mönster illustreras i figur 3. Fler exempel och närmare beskrivning kan läsas i Back (2001) och Gilbert (1987).



Figur 3. Exempel på mönster vid sannolikhetsprovtagning. A, stratifierad slumpvis provtagning B, Systematisk provtagning C, Systematisk slumpvis provtagning

För att avgränsa en funnen punktkälla används ofta ett provtagningsmönster format som en stjärna, där provtagningen börjar någonstans i föroreningen och prover tas i raka transekter ut från en tänkt mittpunkt i 360° (figur 4). Proverna tas med förbestämda avstånd (t ex 5-20 m) tills minst två rena prover i rad erhållits (SNV 1994). Metoden fungerar bra där en förorening är relativt homogent spridd. Det kan vara svårt att avgränsa en förorening i mark eftersom föroreningen ofta är heterogent förekommande och provtagningen kan ge två ”rena” prov, trots att proverna tas mitt i det förorenade området.



Figur 4. ”Stjärn”-provtagningsmönster för att avgränsa en förorening.

En metod som har blivit vanligare den senaste tiden när stora markområden har undersökts är en typ av stratifierad provtagning där området delas in i mindre delområden. På hela området sker en översiktlig/orienterande studie och på vissa delområden sker en detaljerad studie. Den detaljerade studien kan bygga endera på tidigare kännedom om verksamhet, den översiktliga studien, statistisk analys eller en kombination av dessa. Vid undersökningar av större områden används ofta samlingsprover, där flera prover från samma nivå homogeniseras och ett delprov tas ut för analys. Vid samlingsprover ska utvärderaren vara medveten om att variationer inom området döljs samt att provet inte ska omfatta för många delprov över ett för stort område. Antal prov och storlek på område bestäms av sökt ämne och bestämningsmetod. Det ska inte finnas risk för att halten av sökt ämne kommer under detektionsnivå på grund av utspädning. Ett problem som ofta glöms bort vid samlingsprov är att man kan ändra de kemiska förutsättningarna så att provet inte låter sig extraheras lika lätt och att det därför blir ett sämre utbyte vid extraktionen och hela bestämningen kommer att påverkas. Vid samlingsprov ska inte olika jordarter eller olika vertikala nivåer blandas.

Att ta relevanta markprover kräver ofta goda kunskaper i geologi, kemi och om provtagningsutrustningen. Ett relevant markprov ska vara taget från rätt nivå, representera aktuell mark samt att sökta parametrar inte får förändras under provtagning eller behandling innan analys. Exempel på förändringar av provet som kan inträffa under provtagningen är:

- Oxidation av ämnen när de kommer i kontakt med luftens syre.
- Lättflyktiga komponenter lämnar provet.
- Tryckförändringar ändrar kemiska förutsättningar och kan ge utfällningar av vissa ämnen eller ändra exempelvis pH.
- Strukturen i provet förändras och därmed även hållfastheten och permeabiliteten (genomsläpplighet).

Valet av provtagningsmetod beror till stor del av syftet med undersökningen, provtagningsdjup, sökt parameter, geotekniska förutsättningar och ekonomiska förutsättningar.

Det finns ett flertal olika metoder att ta jordprov, och några av dem kommer att beskrivas här. För vidare information finns det beskrivningar bl a i SGF (1996), SNV (1994) och SGF (2001). Förekommande metoder i Sverige är grävning av provgrop, skruvborrprovtagning, ”hollow steam augerborr”, provtagningspets, kannprovtagning, kolvprovtagning m fl. Man bör vara observant på att resultatet från analyslaboratoriet aldrig kommer att vara bättre än det tagna provet. Det är därför viktigt att hålla utrustningen ren från eventuella kontaminanter som kan störa analysen och försöka att undvika förändringar i provet i största möjliga mån. En regel är att försöka börja med det område som är minst förorenat och arbeta in mot mer och mer förorenade områden.

Störd provtagning av jordprover

Provgrop

Vid ytligt liggande provtagning (ca 0-7m) kan förfarande med provgrop användas. Gropen kan grävas manuellt (spade) eller vid djupare provtagning med grävmaskin. Provet tas genom att provtagaren går ner i gropen, skrapar av yttersta lagret från provtagningsplatsen och tar ett prov med lämplig metod t ex plexiglas-cylinder. Finns det risk för ras, grundvatteninströmning, explosionsrisk eller risk att utsättas för hälsofarliga ämnen kan prov även tas ur skopan. Arbetskyddsstyrelsen har föreskrifter för arbete i gropar, och dessa ska vara kända av provtagaren (SNV 1994). Vid igenfyllning av provgrop ska i möjligaste mån den ursprungliga lagerföljden återskapas. Även vid en "lyckad" återskapning kommer de naturliga egenskaperna som permeabilitet och hållfasthet att vara förändrade (SNV 1994).

Fördelarna vid provgropsgrävning med grävmaskin är bland andra:

- Ger en bra överblick över lagringsföljder, saneringsmöjligheter, eventuella grundvattenobservationer.
- Möjlighet för stora provmängder och provtagning vid hög heterogenitet, även med stora stenar som blockerar annan provtagning.
- Enkelt att dokumentera med foton.
- Ofta relativt billig metod.

Nackdelar kan vara:

- Uppgrävd jord räknas normalt som farligt avfall och ska omhändertas.
- Risk för förorenings-spridning på grund av att naturliga barriärer kan förstöras.
- Begränsat djup.
- Kräver ofta stora maskiner.
- Ofta störda prover.
- Arbetsmiljöproblem genom rasrisk och avdunstning från stora ytor.

Skruvborr

Enligt SNV(1994) är skruvborrning den vanligaste, men internationellt ej accepterad, markprovtagningsmetoden. Tekniken går till så att en skruv, skruvas ner och dras därefter upp. Provet tas från jorden som har fastnat på flänsarna. Det ska observeras att provet längst ut på flänsarna kan vara förorenat från andra nivåer än den önskade (korskontamination) och ska normalt förkastas. Provtagning med skruv under grundvattenytan kan fungera relativt bra, observera att risken för kontamination och rasrisk i borrhålet är stor. Problemen kan motverkas något med användande av foderrör.

Fördelar med metoden:

- Snabb och relativt billig.
- Enkel, okomplicerad både i handhavande och maskinellt.
- Ger överblick av lagerföljder och föroreningsituation, vid synlig förorening.

Nackdelar med metoden:

- Stor risk för kontaminering av proverna.
- Förändring av proverna genom avdunstning, oxidation och fysisk störning.
- Risk för hälsorisker för personal.

Ostörd provtagning av jordprover

I realiteten finns det inget taget prov som fortfarande är ostört. Även vid en mycket sofistikerad metod kommer provet troligtvis att påverkas av saker som tryckförändringar och kontaktytan mellan jorden och provtagaren. Vad som menas är ett relativt andra provtagningsmetoder ostört prov, vilket är så pass bra att även fysikaliska parametrar som permeabilitet och hållfasthet kan mätas. Kolvprovtagning är en bra metod för tagande av ”ostörda” prover. Tekniken är att en cylinder/rör som har en kolv på insidan förs ner i marken. Kolvens uppgift är att vara fixerad vid ytan och därigenom skapa ett undertryck så att ingen kompaktion (hoptryckning) av marken skapas vid nedförningen och att undertrycket hindrar provet från att glida ur vid upptagningen. Proven fungerar bra för fysikaliska analyser och fungerar även bra för de flesta kemiska bestämningar. Vid kemiska analyser kan det vara bra att skrapa bort provets yttre kanter på grund av att kemin kan vara störd vid kontakten med väggen på provtagaren (SNV 1994). Kolvprovtagning fungerar bra vid provtagning i lera och silt men dåligt i sand och jordar som lätt rinner ur provtagaren.

Fördelar vid ”ostörd” provtagning:

- Möjligt att mäta fysikaliska parametrar som permeabilitet och hållfasthet.
- Bra kontroll över provet, nivå, avdunstning, redoxillståndet och eventuella andra störningar.
- Mindre hälsorisker för fältpersonalen på grund av mindre kontakt med provmaterialet.

Nackdelar:

- Relativt dyrt och tidsödande.
- Kräver stor kunskap i handhavandet.

- Fungerar dåligt på vissa jordar.

Sediment

Provtagning av sediment sker framför allt från båt med någon typ av sedimentprovtagare, men kan även tas från is, med dykare eller vid grunda vatten genom att vada ut till provtagningsplatsen. I djupare vatten inom marina undersökningar används oftast boxcorer, multipelcorer, pistoncorer med flera. Boxcorern är en låda som trycks ner i sedimentet av vikter. När lådan har trycks ner frigörs två käftar som sluter boxen underifrån när den hissas upp. Multipelcorern landar på botten och ett antal rör trycks ner i sedimentet, när hämtaren tas upp sluts rören med lock respektive botten, oftast gummikorkar. Samma principer gäller vid provtagning på grunda botten. Ekmanhuggare är i typ en boxcorer i miniatyr med fjäderuppspända ”käftar” som frigörs när belastningen från linan till ytan slutar (hämtaren landar). Proverna i en Ekmanhuggare blir relativt störda och ytliga, det finns även risk för att delar av ytsedimentet sköljs bort, men metoden brukar ge stora prov av ytsediment. En metod som ger mer ostörda prover är någon typ av rörprovtagare, principen är som en multipelcorer att ett rör sätts ner i sedimentet. Därefter sätts ett lock (kork) på, genom en utlösning med lod eller att locket frigörs när hämtaren har sjunkit ner en viss längd i sedimentet och provet dras upp. Provet stannar i röret på grund av undertrycket (som vid kolvprovtagning). Väl på ytan brukar sedimentet skivas och prov tas på önskat djup.

Vid sedimentprovtagning från is går det till på samma sätt som med båt förutom att ett hål måste göras i isen. En fördel med provtagning från is kan vara att det är mindre väderberoende, lättare att bestämma position och en stabilare plattform.

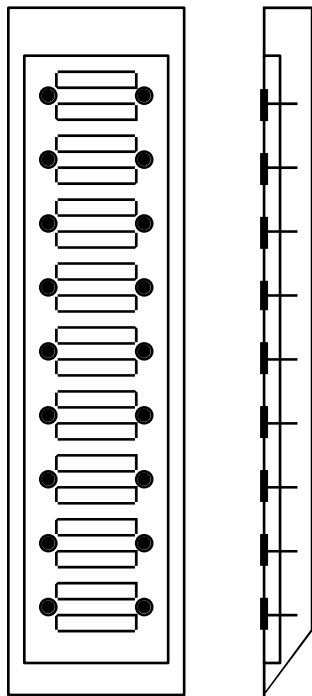
Vid sedimentprovtagning med dykare används normalt samma princip som vid rörprovtagning, ett rör sticks ner, försluts och tas upp ur sedimentet. Sedimentet stannar kvar i röret på grund av undertrycket. Dykaren bör dock tillsluta undre delen av röret innan provet förs till ytan. Provtagning med dykare har de fördelarna att dykaren får en god överblick av området, kan ta relativt ostörda prover och kan bestämma provtagningspunkter. Nackdelar med dykarprovtagning är att det behövs en mycket kunnig dykare, större risker måste tas, utsträckning vad avser djup och tid är begränsad, metoden är relativt dyr samt att området kan störas rejält. En dykare kan även använda någon typ av kolvprovtagare för att undvika kompaktion av sedimentet. Vid sådan provtagning rekommenderas en ställning för att undvika att störa sedimentet.

Vid tillgång till dykare eller någon annan typ av nedsättningsmekanism kan även en ”peeper” (figur 5) användas till provtagning av porvatten i sediment eller en mättad jord. Principen för en vanlig peeper är att en volym rent vatten eller en gel hålls på en bestämd plats i sedimentet av en hållare, vanligtvis gjord i plexiglas. Gelen/vattnet står i förbindelse med omgivande vatten genom ett filter. Diffusionsprocesser gör att vattnet i peepern kommer att få samma koncentration som omkringliggande vatten med tiden. För att

få rimliga provtagningstider är peeprar gjorda så att diffusionsvägen blir kort, någon millimeter djup och ett par decimeter långa. Peeprar används mest inom forskningen för att studera olika gränsskikt och vertikalupplösningen kan bli bättre än 100 μm (Davison et al.1997).

En annan typ av peeper är en så kallad ackumulationspeeper (DGT), som är uppbyggd på samma sätt förutom att det sökta ämnet reagerar (adsorberas) med ett skikt längst in och därmed tas bort från vattenmassan och koncentreras i peepern.

Praktiskt trycks peepern ner i sedimentet. Efter att peepern har suttit tillräcklig tid på provtagningsplatsen, vilket avgörs av peeperns djup, tas den till laboratoriet och analyseras. Peeprar har använts inom den marina kemin för insamling av porvatten en längre tid och har nu fått en nyrenässans under de senaste åren när gelpeeprarna har utvecklats. Peeprar har använts för olika medier; från vattenmättad åkermark till in situ provtagning på djupliggande sediment i Svartahavet (Fones et al.2001).



På en peeper hålls det underliggande Filtret och gelen fast av en Platta. Plattan är ofta gjord av teflon med hål för att inte förhindra diffusionen. Skruvarna som håller fast plattan är ofta gjorda i nylon. Resterande material i peepern är vanligtvis plexiglas. Materialen är valda för att vara så inerta som möjligt.

Figur 5 Principskiss på en peeper

Vid provtagning i sediment är det som vid all annan provtagning viktigt att dokumentera hela förloppet och övriga yttre betingelser som råder på platsen.

Grundvatten

Vid en miljöteknisk markundersökning ska alltid grundvattenrör installeras när det finns ytligt liggande grundvatten (mindre än fyra meter) (SNV 1999a). Även när grundvattnet ligger djupare är det ofta värt att studera

effekterna i grundvattnet, bland annat på grund av att stora hälsorisker och spridningsrisker är korrelerat till grundvattnet. Anledningen till att studera grundvattnet ur en miljöteknisk aspekt kan vara flera, de mest uppenbara är:

- Grundvattennivå, dels för att beräkna risker vid en olycka och dels för att se variationer vilket kan leda till oxidation av mineraler, svårigheter för växtligheten att få vatten, samt en spridning i vertikal led.
- Flöden. Genom att mäta grundvattennivån på minst tre ställen i samma grundvattenakvifer kan lutningen på grundvattenytan bestämmas och därmed även åt vilket håll grundvattnet rör sig. Ett flertal föroreningar sprids med hjälp av grundvattnet vilket gör detta intressant.
- Permeabilitet. Genom att fylla på ett grundvattenrör med vatten skapas ett övertryck och ett flöde ut från röret. Genom att bestämma flödet ut från röret fås en uppfattning om jordens permeabilitet och beräkningar på spridningshastigheter kan göras. Permeabiliteten kan också beräknas genom att sänka vattennivå i röret och bestämma återfyllningstiden.
- Vattenkvalitet. Görs för att se vad och hur mycket av olika ämnen ett grundvatten innehåller, för att bedöma vad vattnet kan användas till samt för att kunna göra riskberäkningar. Vattenkvaliteten bedöms främst genom den kemiska sammansättningen.

Installation av grundvattenrör

För en mer detaljerad beskrivning rekommenderas publikationerna SNV (1994), SGF (2001) eller en kontakt med SGI (Statens geotekniska institut), SGU (Sveriges geologiska undersökning) eller SMHI (Sveriges meteorologiska och hydrologiska institut).

I princip finns två metoder för att installera grundvattenrör. Den ena är att röret trycks/slås ner, och den andra är att ett hål borras och röret installeras därefter. Vid installation av grundvattenrör är det viktigt att fältarbetaren har en god kunskap om geologin i området och hur sättningen bör utföras, så att röret samlar vatten från avsedd djupnivå och akvifer.

Att trycka eller slå ner röret är en billig metod som används mest med stålrör i jordarter som lera, silt och sand (SNV 1994). Fördelen med metoden är att den är snabb, billig och förorenar minimalt under installationen. Nackdelarna är bland andra att filterdelen kan bli kontaminerat av ytligt liggande förorening, det är svårare att sätta filterröret på rätt nivå, samt att sandfilter saknas runt filterspetsen vilket gör att risken för igensättning är större. Även valet av material i grundvattenröret blir begränsat vid installation genom nedtryckning.

Installation av grundvattenrör med borrhning utförs genom att:

1. Ett hål borras.
2. Grundvattenröret sätts ner (kan vara fördel att lägga sand i botten av hållet innan röret sätts ner).

3. Sandfilter fylls på till minst tre decimeter över filtret och mellanrummet mellan grundvattenrör och hålvägg tätas.
4. Lock och eventuella andra skyddsåtgärder installeras.

Vid all installation av grundvattenrör bör rören renpumpas efter installation innan rören tas i bruk, för att avlägsna material som har tillförts vid installationen. Har spolvätskor används vid borrhningen är det extra viktigt att rören renpumpas till all möjlig förorening från installationen är borta. Det kan ta veckor innan den kemiska balansen är återställd efter en installation av ett grundvattenrör.

Materialen i grundvattenrören avgörs av sökta parametrar, installationsmetod, jordart, provtagningsmetod och kostnader. Vanliga material är PVC (polyvinylklorid), HDPE (high density polyeten), stål och möjligtvis PTFE (teflon).

Provtagning av grundvatten

Provtagningen av grundvatten kan ske i grävda brunnar, borrhade brunnar, källor och i satta grundvattenrör (ett stigrör med ett filter på rätt nivå). Vid provtagning i brunnar och källor ska provtagaren vara medveten om att provet kan vara integrerat över flera djup och ibland även vara infiltrerat av ytvatten. Provtagningen i brunnar ska helst ske så tidigt i kedjan som möjligt, direkt ur brunnen vid grävd brunn och helst före eventuell hydrofor eller liknande som kan kontaminera provet vid provtagning i borrhad brunn. För att få "färskt" grundvatten omsätts den inneslutna volymen före provtagning.

Provtagning av grundvatten sker ofta genom att grundvattenrör sätts och vattnet provtas med förträngningspumpar (t.ex. kolv-, membran-, vaterra-pumpar), rotationspumpar (t.ex. centrifugalpump), provtagningsspetsar eller med vattenhämtare. På vilket sätt provet tas avgörs av sökta ämnets egenskaper. Provtagningsutrustningen ska påverka provet så lite som möjligt. Exempelvis bör inte vattenprover innehållande lättflyktiga ämnen tas med ett pumpsystem som bildar undertryck och ett metallprov ska inte tas med ett system innehållande delar av metall som kan kontaminera provet.

Enligt SNV (1994) omfattas en grundvattenprovtagning för kemisk analys av följande moment:

- *Bestämning av grundvattenytan i grundvattenröret.* Detta sker normalt med ett så kallat klucklod som avger ett "kluckande" ljud när det når vattenytan eller ett ljuslod där en elektrisk krets sluts när lodet når vattenytan och en lampa tänds vid markytan. Loden är normalt fästade vid ett måttband och avståndet från ytan till rörets överkant mäts och dokumenteras. Rengör lodet före och efter användandet.
- *Vattnet i grundvattenröret omsätts.* Eftersom vattnet i röret troligtvis inte byts ut i lika hög omfattning som vattnet runt röret, samt haft möjlighet att reagera med rörets material och luftens syre bör vattnet i röret omsättas för att ett representativt prov ska kunna tas. Vattnet i röret

bör omsättas till ett stabilt pH och konduktivitet har uppnåtts. Observera att vattnet ej får omsättas med för stor hastighet, då oxidation av reducerade föreningar kan ske och bilda fällning (t ex järn och mangan) eller ett undertryck kan bildas.

- *Permeabilitetsmätning.* Kan studeras genom mätning av hur vattenytan förändras som funktion av tiden. Permeabiliteten bestäms normalt inte i varje rör eller vid mer än ett provtillfälle. Permeabiliteten brukar heller inte studeras i samma rör där provtagning av andra parametrar görs.
- *Själva provtagningen.* pH, konduktivitet, syrgashalt och temperatur brukar mätas direkt i fält. Övriga prover tas och mäts i laboratorium; provtagningsmetoden beror på vilken parameter som är av intresse. Viktigt är att tänka på kontaminationsrisken, speciellt vid tagning av prov för spårmetaller, samt risken att få korskontamination. Hastigheten av vattenborttagningen kan ha stor betydelse oavsett vilken metod som används.
- *Förbehandling av proverna.* För att undvika kontamination av partiklar, kontamination/reaktion från/med provkärl, avgång av lättflyktiga gaser, biologisk aktivitet eller oxidation/reduktion av proverna bör vissa prover förbehandlas och förvaras i rätt typ av kärl och lagringsförhållanden (t.ex kylförvaring). Lämpliga kärl, konserveringsmetoder och lagringsråd kan fås av laboratoriet som ska utföra analyserna. En generell regel säger att gasprover (pH, syre, alkalinitet o s v) och organiska prover ska förvaras i glasflaskor medan metaller, närtsaltsprover och jonprov ska förvaras i polyeten eller polypropylenflaskor. Förbehandling kan vara filtrering för att ta bort partiklar, surgörning för att behålla joner i jonform, förgiftning för att hindra biologiskaktivitet, nedfrysning eller kylning för att undvika/sänka biologisk aktivitet.
- *Förslutning, märkning, lagring.* Proven ska märkas och lagras på ett tillförlitligt sätt tills laboratorieanalys är utförd. Även dokumentation av prover, provtagningsplats, utförande och andra relevanta parametrar ska ske.

Vattenkvalitet

Miljökvaliteten bedöms genom att mätdata används till en bedömning av tillståndet, vilket svarar på frågan om vilka effekter som kan förväntas. Normalt görs en statistisk indelning i fem klasser där klass 1 är ett tillstånd där inga kända effekter föreligger på miljö och hälsa, och klass 5 innebär tydliga effekter (SNV 1999b). Övriga klasser ligger där i mellan. Eftersom effekterna ofta ses på biologiska eller hälsoparametrar finns ingen definitiv och/eller väldefinierad gräns mellan halt och effekt (mer än dessa klasser). Mätvärdena/data används också till att jämföras med ”naturliga” bakgrundsvärden, och därigenom se vad som är antropogent (av människan orsakat). Även denna bedömning delas in i fem klasser liknande de ovanstående för effekter. Enligt SNV (1999b) ligger bedömningsgrunderna för miljökvalitet på grundvatten på:

- Alkalinitet – risk för försurning
- Närsalter, främst kväve
- Metaller
- Bekämpningsmedel
- Grundvattennivå
- Salt - klorid
- Redox tillstånd

Vid en grundvattenundersökning bör eventuellt även halter av mikroorganismer, övriga organiska och oorganiska gifter, pH, syrehalt, konduktivitet o s v bestämmas. Vilka parametrar som mäts beror på frågeställningen. Enligt SNV (1994) är följande parametrar önskvärda att bestämma på ett okänt grundvattenprov vid en miljöteknisk markundersökning:

- Konduktivitet och pH
- Tungmetaller
- COD (kemisk syreförbrukning)
- AOX eller EOX (adsorberbara eller extraherbara halogenerade organiska föreningar).
- BTEX (bensen, toluen, etylbensen och xylen), eventuellt opolära alifatiska kolväten.
- Misstänkt förorening och eventuella nedbrytningsprodukter.

Vid en bedömning av grundvattenkvaliteten ska bedömaren även vara medveten om att ett flertal yttre faktorer som varierar med tiden kommer att påverka ett yttligt liggande grundvatten:

- Snösmältning och andra kraftiga flöden av vatten, kan infiltrera grundvattnet och späda ut kemiska komponenter, ändra pH eller liknande.
- Höga grundvattennivåer kan leda till att ämnen som normalt ligger ovanför då går i lösning och vattnet visar en annan kemisk bild än under andra delar av året.
- Låga grundvattennivåer kan leda till att ämnen ovanför den mättade zonen oxideras och därigenom påverkar vattnet.

Eftersom variationen är stor, bör flera parallella prover tas för att statistiskt säkerställa resultaten.

Några av de vanligaste källorna till fel vid provtagning av grundvatten är enligt SGF (2001): Att vattnet inte är riktigt omsatt och provet kommer från ”röret” och inte grundvattenakviferen. Att vattnet kommer från en annan

nivå än den sökta. Att provet är förorenat med partiklar eller av provtagningsutrustningen. Att provet på något annat sätt har påverkats så att dess kemiska sammansättning har förändrats.

Bestämningsmetod

Enligt SIS (Swedish Standards Institute) hemsida fanns i oktober 2002 64 st svenska standardmetoder rörande ”Miljöteknik – markanalyser” (SIS 2002). Dessa standardmetoder omfattar de flesta bestämmningar av markprover som idag används av olika laboratorier i landet. SIS verksamhet går ut på att utarbeta standardmetoder, delta i internationellt standardiseringsarbete samt verka för användning och informera om betydelsen av standardmetoder.

De flesta kommersiella laboratoriebestämningar som utförs på markprover utförs av något av de stora laboratorierna inom landet eller så skickas proverna utomlands för bestämning. Laboratorierna arbetar enligt svensk eller internationell standard och är ofta ackrediterade inom ett flertal analyser. Ackreditering innebär att metoderna är provade och godkända samt att laboratoriet kvalitetskontrolleras med jämna mellanrum. Laboratorierna är ofta också med på interkalibreringar för att kunna bibehålla en hög kvalitet på sina tjänster. När felaktigheter förekommer i data som kommer från laboratorierna beror det oftast på:

- Slarv, felskrivningar, felavläsningar, hopblandning av proverna eller andra rent mänskliga fel
- Felbehandling av provet. Det händer att prover kontamineras eller att någon annan förändring sker innan provet analyseras. Detta kan bero på felaktig förvaring, felaktig transport eller att något fel begås i prepareringen före analys.
- Felaktig analysmetod för aktuell bestämning, dålig kunskap om analysmetoden eller dess begränsningar kan göra att det finns en övertro på vad metoden klarar eller att metoden används till fel bestämning.
- Kontaminering av instrument. Normalt sett är det en bra kontroll på ett kommersiellt laboratorium, men trots detta händer det att en del instrument eller tillhörande kemikalier blir kontaminerade och kan påverka analysvaret.
- Felaktig utvärdering. Kunskapsbrist kan göra att en del analysresultat tolkas felaktigt.

Tilläggs ska att eventuella problem med enskilda mätresultat sällan ligger på analysmetoderna idag; de analytiska kemisterna och fysikerna ligger kvalitetsmässigt en bit före de som arbetar i fält. Vissa problem kan uppstå vid toxicitetsberäkningar där synergism och en för snäv analys kan ge missvisande resultat. På mötet ”Renare mark” (19-20 mars 2002), föreslog ett par av talarna att en riskbedömning hellre borde bygga på toxicitetstester framför värden på enskilda ämnen.

Vanliga kemiska bestämningsinstrument på laboratorium är för organiska ämnen GC-MS (gaskromatograf med masspektrometer som detektor) och vanlig GC. En del laboratorier använder också instrument som LC (vätskekromatografi), IR-spektroskopi, fluorescens-spektroskopi och spektrofotometrar.

För oorganiska analyser används ofta AAS (atomabsorptionsspektrometer), ICP-MS/AES (Induktivt kopplad plasma-masspektrometri atomemissionsspektrometri) för metaller och jonkromatograf respektive spektrofotometer för salter och andra joner. Även vissa ”yt”-instrument kan utnyttjas som XRF (röntgenfluorescensspektrometer).

Vid analys av markprover görs ofta en extraktion där föroreningen förs över från den fasta fasen till en fas som kan injiceras i analysinstrumentet. Extraktionen kan utföras på flera sätt och trots att det finns standardmetoder för hur den ska ske, står extraktionen för en av de största osäkerheterna i analysförfarandet. Principen bygger på att det är olika löslighet i de två faserna vilket gör att en bestämd mängd av föroreningen kommer att finnas i varje fas. Vid extraktion utnyttjas att lika löser lika, vilket innebär att för organiska föroreningar används organiska lösningsmedel. Föroreningen kan vara bunden på olika sätt till matrisen som i sin tur kan bestå av olika material och vara mycket heterogen. Exempelvis ligger en matris bestående av ren sand långt ifrån en av lera med organiskt innehåll i extraerbarhet. När metaller i ett markprov ska bestämmas brukar en syra användas för att få metallerna i löst form.

Vanliga geotekniska bestämmningar är hållfasthet, permeabilitet och sensitivitet.

Direkta fältmetoder

De direkta fältmetoder som används mest frekvent för att lokalisera markföroreningar idag är enligt en rundringning till ett tjugotal miljökonsulter och laboratorier följande: För att bestämma metaller används XRF och någon enstaka gång Immuno assay. För att bestämma organiska föroreningar används ofta jämviktsförhållandet mellan adsorberad fas och gasfas hos föroreningen. Mätningar sker även direkt på den fasta fasen i provet. Vilket instrument som används beror på vilken förorening som eftersöks. Mest frekvent används idag PID. Andra metoder som används är FID, bärbar GC, immuno assay, Petroflag, absorbent och adsorbent rör samt FFD. Flera av metoderna för organiska föroreningar bygger på att föroreningen är flyktig. Enligt merparten av undersökarna sänds ungefär vart tionde prov för laboratorieanalys för att verifiera direktmetodens resultat, något beroende på undersökningsresultatet. De flesta av direktmetoderna används för att göra en översiktlig undersökning samt till hjälp vid saneringsarbete och kontroller. Flera av nämnda metoder används även vid direktbestämning av porgas. Vid direktbestämning i grundvatten mäts parametrar som pH, konduktivitet, syrehalt och redox. Metoderna beskrivs närmare under kapitlet vatten. Det finns även en del direkta geofysiska fältmetoder som används för kartering och översiktliga

mätningar, t.ex. georadar, resistivitetsmätningar, sonderingar, metalldetektorer, radioaktiva mätmetoder och ljudvågsutbredning. Nedan kommer en mer ingående beskrivning av några av de direktmetoder som används i markundersökningar.

Röntgenfluorescensspektrometer (XRF)

XRF är ett instrument som mäter förekomsten av olika metaller genom att excitera (tillföra överskottsenergi) metallatomerna med röntgenstrålning och därefter mäta emission (energi som frigörs när atomen går tillbaka till grundtillstånd) från metallen.

Metoden bygger på att man med högenergetisk strålning (fotoner, α -partiklar), bestrålar en yta. När atomen träffas av den högenergetiska strålningen slås elektroner ut från elektronskalen med lägre energi. Dessa vakanser fylls omedelbart ut med elektroner från skal med högre energi som i sin tur fylls från ännu högre liggande skal osv (Campbell 1978). Detta gör att signalen från varje typ av atomer är specifik, med viss variation beroende på vilken energi provet bestrålas med. Det kvalitativa resultatet kan ses på mönster och på vilken energinivå den strålning har som emitteras tillbaka. Det kvantitativa resultatet fås genom att titta på intensiteten på den emitterade strålningen. Genom att jämföra intensiteten från ett okänt prov med intensiteten från en standard kan provets koncentration räknas fram. Beroende på provets och standardens likheter kan en större eller mindre korrektionsfaktor vara nödvändig (Campbell 1978). XRF är en metod som mäter på provets yta, vilket gör att matris och inhomogenitet i provet påverkar resultatet på bestämningen.

Strålningskällan i ett XRF-instrument kan vara ett röntgenrör eller en radioaktiv isotop t ex ^{55}Fe (2,7), ^{57}Co (0,74), ^{109}Cd (1,3), ^{125}I (0,16), ^{153}Gd (0,65), ^{238}Pu (86,4), ^{241}Am (458), ^{242}Cm (17,6) (inom parentes ämnets halveringstid i år).

Den nya generationens handburna XRF-instrument för fältbruk, har gjort att användandet av metoden ute i fält har ökat markant hos konsulter och myndigheter. Metoden är snabb, smidig och lättanvänd. Vanliga strålkällor i den här typen av instrument är ^{109}Cd , ^{141}Am och ^{242}Cm . En tillverkare (Niton) har även klargjort att ett instrument med ett röntgenrör kommer ut på marknaden under 2003. Valet av strålningskälla beror på vilket ämne som ska detekteras, vilken frågeställningen är och vilken tillverkare som väljs.

Fördelar

Fördelarna med tekniken är att den är potentiellt kostnadseffektiv trots relativt dyra instrument. Mätningarna är snabba, kräver lite preparationsstid och kan utföras utan laboratorium av personal som genomgått en kort utbildning (två dagar). Tekniken förstör inte provet, kräver liten provmängd, korrelerar relativt bra till laboratorievärden (beroende på ämne och

genomförande) och bestämmer flera element simultant.

Nackdelar

Det finns fortfarande mjukvaruproblem och problem med tillförlitligheten i mätningar av vissa ämnen som t ex kvicksilver (Hg) och krom (Cr). Däremot är detekteringen av t ex bly (Pb) och en del andra ämnen utmärkt.

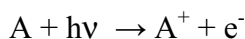
Generella problem med metoden är att det är en metod som mäter på ytan, vilket ger känslighet för matrisen och viss känslighet för kemisk struktur och inträngningsdjup. Fukt absorberar röntgenstrålningen och ger betydligt lägre värden relativt ett torrt prov. För att få korrekta värden behöver kvalitativa kontrollprover prepareras. Detektionsnivåerna för ett antal ämnen är ej tillräckligt låga med avseende på ekologiska effekter. Det kan även förekomma att en emissionslinje från matrisen kan excitera ett ämne med lägre atomnummer (Campbell 1978, EPA 1997).

Efter en rundringning till olika operatörer, tycks en viss övertro till de nya instrumenten finnas på marknaden. En valideringsstudie av funktion, begränsningar och pålitlighet hos instrumenten bör göras.

Fotojonisationsdetektor (PID), Flamionisationsdetektor (FID)

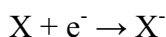
Fotojonisationsdetektorn (PID)

Fotojonisationsdetektorn är ett ospecifikt instrument för detektion av både organiska och oorganiska gaser. Det är idag det mest använda fältinstrumentet för att påvisa förekomsten av flyktiga organiska föroreningar enligt en rundringning till konsulter, länsstyrelsen och övriga användare. Instrumentet bygger på principen att gaserna joniseras med hjälp av energi från en UV-lampa enligt:

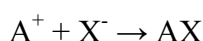


Där $h\nu$ är en foton med tillräckligt hög energi för att jonisera ämnet A. Jonerna registreras genom att en spänning läggs över två elektroder i jonisationskammaren.

Vid närvaro av elektronegativa ämnen, t ex halogenhaltiga kolväten (F, Cl, Br, I) i gasströmmen kan detektorn störas på grund av att ämnena (X) kan joniseras av de elektroner som frigörs:



Jonerna som bildas kan därefter reagera med de bildade positiva jonerna (A^+)



Detta gör att detektorsignalen sjunker (Renman 1999).

Vilka gaser som detekteras bestäms av vilken energi på UV-lampan som väljs, eftersom våglängden på UV-ljuset avgör vilka ämnen som kan joniseras. Det är enbart gaser med lägre joniseringsenergi än instrumentets strålkälla som kan detekteras. De högsta energier som kan fås från en UV-lampa ligger runt 11,7 eV. Vid 11,7 eV joniseras de flesta lättflyktiga organiska gaser förutom metan och etan. Teoretiskt sett ska heller inte vatten och oorganiska gaser joniseras vid den energin (Renman 1999). UV-lampor med en energi av 9,5 eV joniserar aromatiska kolväten medan alifatiska kolväten inte påverkas, vilket kan vara en fördel vid specificering av prover där den aromatiska strukturen är av speciellt intresse. Vid miljötekniska undersökningar rekommenderas en UV-lampa med en fotonenergi på 10,2 eV, eftersom den är mer hållbar än 11,7 eV och mäter fler ämnen än 9,5 eV. Det finns även risk för tilltagande interferenser från syre (12,1 eV) och vatten (12,6 eV) vid användande av högre energier enligt SGF (2001). Vid användande av 10,2 eV ska man vara medveten om att bland andra cyklohexan (10,5 eV) och cyklopentan (10,52 eV) ej detekteras. Kväve, syre och koldioxid har en jonisationspotential som ligger mellan 12 och 15,6 eV och kommer därför att utgöra en försumbar eller mycket liten interferens vid mätningar i luftbaserade matriser.

Enligt EPA (2000) ska PID-instrumentet kalibreras på två sätt.

- En daglig enpunktskalibrering som sker med standardgas enligt tillverkarens rekommendationer innan instrumentet tas ut i fält. Kalibreringen visar att instrumentet fungerar och ger en rimlig respons.
- Den andra kalibreringen är även en enpunktskalibrering och sker med en arbetsstandard innehållande den platsspecifika gasen av intresse. Kalibreringen används till att uppskatta koncentrationen i proverna och ska utföras under samma förhållanden som proverna mäts, för att kompensera för influenser från meteorologiska förhållanden och arbetsförhållanden på provsvaren. Kalibreringen ska ske minst en gång per timma under tiden proverna mäts. Beroende på det sökta ämnets interferens med matrisen kan det vara nödvändigt att tillsätta ej kontaminerad prov-matris till arbetsstandard. Arbetsstandarden prepareras dagligen från en stocklösning.

Ett förfarande vid användning av PID vid en ”screening” (översiktlig) markundersökning kan vara enligt följande:

- Utför den dagliga kalibreringen.
- Utför den platsspecifika kalibreringen (repetera minst en gång per timma).
- Överför nytaget prov till gastätt kärl och förslut.
- Efter bestämd tid, penetrera det gastäta kärlet med rör till sonden på instrumentet och registrera högsta PID-respons.
- Jämför provrespons med standardrespons.

- Om provresponsen ligger inom 0,5-2,5 ggr standardresponsen, bestäm provinsamling för kvantitativa analyser.
- Om provresponsen ligger utanför 0,5-2,5 ggr standardresponsen, byt metod.
- Efter insamlandet av prover för kvantitativ analys, ta hand om ”screeningproverna” på tillbörligt sätt.

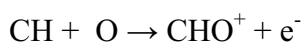
Fördelarna med PID är att den är snabb, lätthanterlig, tar både organiska och oorganiska gaser samt kräver endast begränsad utbildning.

Nackdelar med metoden är bland andra att den är ospecifik, vilket gör att ett bestämt ämne inte kan analyseras med säkerhet. Metoden kan ej detektera låga molekylvikter som metan och etan; det har visats att metanhalter över 1% även kan sänka signalen (EPA 1997). Responsen varierar för olika ämnen vilket ger problem vid kalibrering. Om ett ämne enbart har 10% respons gentemot ämnet som instrumentet är kalibrerat mot kan en utvärderare bli vilseledd av resultaten. PID detekterar enbart ämnen med lägre joniseringspotential än egna strålningskällan. Instrumentet är känsligt för fukt och vätskor vilket kan störa mätningen. PID-mätning är känslig för matrisen; motsvarande analys på den fasta fasen av ett prov visar att ju mindre kornstorlek provet har, desto sämre stämmer PID-mätningen överens med fastfasanalysen. Relativt FID har PID kort linjärt område: 1 till 1000 ppm respektive 1 till 300 ppm. Vid vissa ideala förutsättningar kan FID vara linjär till 10 000 ppm och PID till ca 750 ppm (en del tillverkare anger större områden). Temperaturkänsligheten i metoden gör att alla prov bör analyseras vid samma temperatur. Äldre prover/föroreningar tappar sina lättflyktiga substanser, vilket betyder att tagna prov ska helst analyseras samma dag och att äldre förorenade markområden eller områden som stått ”öppna” längre tid kan vara svåra att få ett riktigt värde ifrån. Instrumentet kan även påverkas av elektriska källor som transformatorer och kablar (EPA 1997).

En standardförfarande vid mätning med PID bland de olika operatörerna i Sverige skulle vara välkommet. Även en insikt hos operatörerna om instrumentets begränsningar är önskvärt (finns redan hos flera aktörer).

Flamjonisationsdetektor (FID)

Flamjonisationsdetektorn har ett brett linjärt område, hög känslighet och är relativt pålitlig. Tekniken använder en vätgasflamma för att jonisera oxiderbara ämnen, i huvudsak organiska gaser. Den huvudsakligen bildningen av positiva joner och elektroner i vätgasflamman anses komma från:



Detta innebär att i princip alla organiska ämnen ger upphov till en signal, och att signalen från en FID i stort sett blir proportionell mot antal oxiderbara kolatomer i en molekyl (Renman 1999). Vatten och de flesta

oorganiska gaserna t ex O_2 , N_2 , CO_2 , NH_3 m fl ger ingen respons. Däremot förväntas en något lägre respons än rena kolväten om molekylen innehåller heteroatomer (O, N, S, P) eller halogener (F, Cl, I, Br).

Både PID och FID används som detektorer i GC. FID är den vanligaste detektorn som används till GC i laboratorier. Vid en jämförelse av de båda metoderna ska följande punkter tas hänsyn till innan någon av metoderna väljs framför den andra.

- FID är en mer generell detektor och mer lämplig till alifatiska kolväten än PID.
- PID är mer specifik på aromatiska kolväten.
- För båda detektorerna ska vaksamhet iakttas för responsfaktorn. Ett FID instrument kalibrerat med metan (CH_4) kan ge en respons på 150% för samma koncentration bensen (C_6H_6) och kanske enbart 25% för samma koncentration etanol (C_2H_5OH).
- FID har ett betydligt längre linjärt intervall än PID.
- PID kan vara känsliga för interferenser från hög elektrisk ström t ex kraftledningar.
- PID kan arbeta vid relativt hög luftfuktighet och låg syrehalt, men behöver då extra kalibrering för testmiljön. FID kan köras i fuktig miljö, men låga syrehalter, höga koldioxidhalter och vind kan störa vätgasflamman.
- FID behöver ren vätgas för att kunna fungera.
- PID ger ofta för låga värden vid närvaro av mer än 1% metangas, medan FID kan ge falska positiva värden vid närvaro av metangas.
- Båda instrumenten påverkas negativt av låga luftflöden.
- Även om FID är något känsligare för åldrad bensin (flera alifatiska kolväten), är inget av instrumenten speciellt bra för starkt åldrad bensin eller vid låga temperaturer.
- FID kräver mer träning än PID.

Båda metoderna används till tre typer av analyser (EPA 1997).

- Omkringliggande luft, där mätningen sker direkt ovanför en jord eller ett grundvatten. Används som screening metod för att se var provet ska tas eller vid sanering som kontrollåtgärd.
- ”Headspace screening”: ett prov sätts i ett gastätt kärl, skakas, värms upp eller lämnas en stund för att kolvätet ska övergå till gasfasen ovanför provet. Mätningen är fortfarande ganska osäker bland annat på grund av att övergången till gasfasen är påverkad av jordtyp, fuktinnehåll, utspädningen av kringliggande luft, temperaturvariationer och tiden att preparera provet.

- ”Headspace analysis”: liknande tidigare bestämning men mer noggrant utförd. En bestämd mängd jord vägs in, och en viss mängd vatten sätts till jordprover för att underlätta fördelningen av organiska gaser. En standardkurva ska göras med fältstandarder.

Gaskromatografi (GC)

Gaskromatografi är en teknik där man separerar termiskt stabila organiska föreningar och därefter detekterar ämnena. Metoden bygger på att ämnena separeras i en GC och därefter används lämplig detektor. Separationen genomförs genom att provet transporteras av en bärgas (mobil fas) genom en kolonn. I kolonnen finns en stationärfas som kan bestå av ett fast material t ex kiseloxidpartiklar eller en trögflytande polymer som adsorberas på fasta partiklar. Den stationära fasen fördröjer (retarderar) ämnen olika mycket beroende på ämnets attraktion till fasen. Attraktionen beror på ämnets kemiska och fysikaliska egenskaper som t ex storlek, polaritet, löslighet osv. Medeltiden (toppspetsen) det tar för ett prov att komma till detektorn från det att provet har injicerats kallas retentionstid och är det som identifierar ämnet. När provet har gått igenom kolonnen kommer det fram till en detektor som kvantifierar. Inom gaskromatografin används ett flertal detektorer, och valet av detektor styrs av vilken typ av ämnen som analyseras och förväntade halter i provet. Några vanligt använda detektorer är fotojonisationsdetektor (PID), flamjonisationsdetektor (FID), elektroninfångningsdetektor (ECD), varmtrådsdetektor (TCD), kvävefosfordetektor (NPD) och masspektrometer (GC-MS) (Renman 1999). Förutom GC-MS så är detektorerna ospecifika och kan egentligen enbart se att något kommer; intensiteten på signalen ger mängden. Vid en bestämning med GC används kända standardsubstanser för att ta reda på retentionstiden och intensitet (topphöjd eller topparea) för känd mängd av substansen.

På fältinstrumenten är PID och ECD detektorer vanligast förekommande. På senare tid har även några instrumenttillverkare kommit ut med GC-MS system. PID fungerar med en UV-lampa som strålningskälla för jonisation av kolvätena. Fördelen gentemot en FID är att man slipper en vätgasflamma och detektionsnivån kan bli något bättre på lättjoniserade ämnen på grund av att man slipper bruset från flammen. ECD är viktig för miljötillämpningar då detektorn är särskilt bra på att detektera halogenerade föroreningar. I detektorn sitter en radioaktiv β -strålningskälla (vanligtvis Ni^{63}), som avger elektroner till gasen som passerar detektorn (Renman 1999). Även en TCD detektor kan användas, vilket är den mest generella detektorn där en varmtråd påverkas av värmeledningsförmågan hos en passerande gas. På grund av den sämre detektionsnivån föredras de båda andra detektorerna, men TCD detektorn kan i princip detektera allt.

Vid markundersökningar är ett av de största problemen att få en representativ del av provet i gasfas, samt att inte förlora den flyktiga delen. Metoder som kan användas är att ta porluften direkt från marken genom någon typ av pumpsystem. Problem kan förekomma om porgasen blir utspädd eller om tryckförhållandena ändras och påverkar gassammansättningen. ”Headspace”-metoden fungerar så att ett prov läggs i

en gastätt kärl, skakas om, och prov tas på den överliggande gasmassan efter att ett ”steady state” infunnit sig. ”Purge and trap” innebär att man sänder en gasström genom provet och fångar upp föroreningen på någon typ av fälla, exempelvis en kylfälla för kolväten eller någon typ av adsorbent. Det finns även extraktionsmetoder (överför ämnet från en fas till en annan) där sökt ämne förs över från fast fas till en fas som kan injiceras i instrumentet. En metod som har använts de senaste åren är att föra ner en sond med en värmetråd (termisk avdrivning) och transportera upp avdrivna gaser med en bärargas till en GC på markytan. Fältanalyser med GC har visat sig framgångsrika vid detektion av både halogenerade och icke-halogenerade lättflyktiga kolväten (VOC), polyklorerade bifenyler (PCB), polycykliska aromatiska kolväten (PAH), pentaklorfenoler, petroleum kolväten (TPH) och dioxiner i jord, porgas, sediment och grundvatten (EPA 1997).

Det finns ett flertal fördelar med GC-teknik, den är potentiellt kostnadseffektiv, har låga detektionsgränser, genererar högkvalitativa data, ger simultan bestämning av flera parametrar samt tar kort tid per prov.

Till nackdelarna hör att instrumentet kräver en erfaren operatör, helst med en utbildning inom analytisk kemi eller motsvarande. Det kan vara problem vid extraktionen med att få ett representativt prov, speciellt vid kolväten i jord med hög halt av organiskt material eller lera.

Fuel fluorescens detektor (FFD)

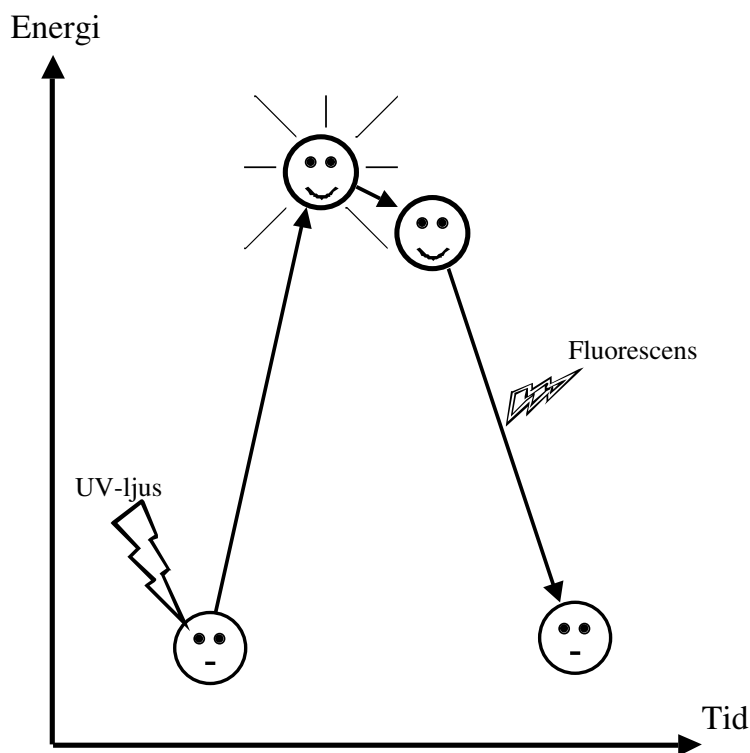
FFD-instrumentet är ett ”screening”-instrument som används till att kartlägga kolväteförorenade markområden, vilket t ex kan vara gamla bensinstationer eller kreosotimpregneringsplatser. Metoden bygger på att man exciterar (tillför energi) konjugerade (återkommande) dubbelbindningar i ett kolväte med ultraviolett ljus (Cheng and Prather. 1978).

Grundtillstånd + UV → exciterat tillstånd → grundtillstånd + fluorescens



Där hv är den energi som åtgår för att excitera ämne A. Fluorescensens energi (hv') är normalt betydligt lägre än energin som användes för excitationen. Eftersom våglängden är omvänt proportionell mot energin så kommer fluorescensen att ligga på längre våglängder i UV-området eller till och med i det synliga området eller det infraröda området (Schenk 1978). En förenklad förklaring på fluorescens kan ses i figur 6. Källan för ultraviolett ljus är i dagens instrument en kvicksilverlampa. Därefter mäter man emissionen från kolvätet med hjälp av fotomultiplikatorer. Ljuset som emitteras är ämnesspecifikt, och för att öka känsligheten mäts flera våglängder samtidigt. Tekniskt sett filtreras de våglängder som inte önskas bort. Instrumentet sitter i en sond som kan pressas ner i marken med hjälp av t ex en borrhandsvagn. Signalen sänds till ytan via en elektrisk kabel till en logger och kan även direktavläsas.

FFD-systemet är konstruerat för fältmätningar och förväntas att kunna avgränsa ett område förorenat med omättade kolväten både horisontellt och vertikalt. Instrumentet bör även kunna användas för att kontinuerligt kontrollera halterna vid en sanering. Med kompletterande laboratoriebestämningar är det även möjligt att få en semikvantitativ bedömning av föroreningens storlek och koncentration på olika nivåer.



Figur 6. Förenklad bild av hur fluorescens uppkommer. Molekylen får extraenergi från UV-ljus, blir exciterad och avger fluorescens när den går tillbaka till sitt grundtillstånd.

Ett projekt har utförts vid Statens Geotekniska Institut (SGI) där FFD-sonden har utvärderats och anpassats enligt svenska förhållanden (Holby et al. 2000). Arbetet inom det projektet har lett till en rad förändringar av systemet.

- Förändring av energitillförseln från 110V, 60Hz → 220V, 50Hz → 12V likström.
- Fotomultiplikatorn (PMT) har flyttats från markytan ner till själva sonden.
- Den optiska kabeln har ersatts av en tiopoolig elektrisk kabel.
- En extra PMT har satts in.
- En temperatursensor och en lampintensitetssensor har placerats i sonden.
- Ett nytt kalibreringssystem har utvecklats (av tillverkaren).

- Designen för att sätta fast safirglaset har modifierats.

Den nya strömförsörjningen gör att instrumentet får en stabilare energiförsörjning och därmed ett bättre signal till brusförhållande. Tolv volt systemet gör även FFD:n mer fältmässig och oberoende av elverk eller externa strömkällor. En kombination av den nya energiförsörjningen, flyttning av PMT:n och ersättning av optokabeln har gjort att detektionsgränsen har sänkts från 100-200 ppm till ca 0,5 – 10 ppm beroende på vilka kolväten som detekteras. Större molekyler med flera dubbelbindningar (t ex PAH) har lägre detektionsgräns än mindre molekyler med få dubbelbindningar. Den lägre detektionsnivån beror främst på att PMT:n har flyttats ner i sonden och därmed fås mindre förluster i optokabeln där UV-ljus absorberas, en annan starkt bidragande orsak är den betydligt stabilare signalen. Temperatursensorn och lampintensitetssensorn ger egentligen ingen förbättring av instrumentets prestanda utan är ditsatta i forskningshänseende för att få en bättre kontroll på instrumentet. Exempelvis kan det avgöras om en kraftig anomali på signalen beror på fel i lampintensiteten, en temperaturväxling eller på faktiska förhållanden i marken. Det nya kalibreringssystemet består av ett kort med två fält som har bestämd fluorescens. Kortet kommer inte att ändra sig från gång till gång utan ger alltid samma fluorescens, vilket gör att man kan göra en grundinställning som motsvarar tidigare mätningar. Den nya designen av safirglasinfästningen gör att glaset är enkelt att byta samt att sannolikheten för korskontamination minskar. Den extra PMT:n gör att man kan detektera i två olika våglängdsområden och på så sätt bättre specificera vilken förorening marken innehåller.

Fördelarna med metoden är att den:

- är snabb, en sondering till fem meter tar ca fyra minuter.
- är enkel att använda; de flesta kan använda instrumentet efter tio minuters instruktion.
- mäter både tyngre och lättare kolväten.
- är okänslig för vatten.
- inte exponerar fältarbetaren för föroreningen.
- är relativt billig.

Nackdelarna med metoden är att den:

- inte detekterar mättade och enkelomättade kolväten.
- kräver ett ”nedtryckningsinstrument” t ex bandvagn.
- inte ger ett absolutvärde utan ett relativt värde.
- är känslig för matrisen; den skall inte användas i grövre fraktioner än sand.

Metoden har provats i fält och visat sig fungera bra vid bland annat en undersökning av en nerlagd bensinstation (Holby & Myrhede 2000) och vid sökning av kresot på en banvall (Holby & Nilsson 2000).

Eftersom utvecklingen är snabb inom elektronikbranschen kan ett framtida scenario vara att ersätta lampan med dioder eller annan ljuskälla (om rätt våglängd kan tas fram). På så sätt skulle diametern på sonden kunna minskas, den skulle bli slagtålig och även kunna bli ämnesspecifik. De dioder som finns på marknaden idag finns inte i rätt våglängd och har inte tillräcklig intensitet för att ge en acceptabel detektionsnivå.

Enligt tillverkaren i USA finns idag ett system med tre PMT för bättre upplösning av olika våglängdsområden och blir därmed mer ämnesspecifik. Dessutom finns en metod som möjliggör att sonden hamras ner. En prototyp är framtagen (Jim Shinn, Ara, personlig kommentar).

Immunoassay

Det finns flera olika typer av immunokemiska tekniker t ex EIA (enzyme immunoassay), ELISA (enzyme linked immunosorbent assay), RIA (radioimmunoassay eller flouoroimmunoassay) (Babar 2002, EPA 1997). I detta avsnitt kallas alla dessa varianter för Immunoassay.

Tekniken är specifik för respektive ämne/ämnesgrupp och bygger på biokemiska reaktioner. Tekniken har länge använts inom medicin för att bestämma blodgrupp, spåra droger, HIV-tester, graviditetstester m m. Inom miljötekniska markundersökningar kan immunoassay används till både organiska och oorganiska föroreningar. Ett flertal av de vanligaste pesticiderna, herbiciderna (t ex triazinprodukter) och insekticiderna (t ex DDT) kan detekteras med metoden. Tekniken används till ett flertal kolväteföroreningar från oljeindustrin, PCB (från transformatorer och mjukgörare) och gammalt sprängämne. Bland oorganiska ämnen kan kadmium och kvicksilver nämnas (EPA 1998a och 1998b). Utvecklingen går framåt och nya användningsområden utvecklas ständigt.

Principen med immunoassay är att föroreningen eller en specifik grupp på föroreningen binder till en antikropp. Därefter tillsätts ett enzymkonjugat (en förening sammansatt av den aktiva gruppen plus något man kan detektera, t ex något som ger en specifik färg). När detta har skett tvättas överskottet av enzymkonjugatet bort och ett reagens sätts till. Ju fler antikroppar som redan är upptagna av den sökta föroreningen desto mindre enzymkonjugat blir kvar. Normalt är koncentrationen på sökt substans omvänt proportionellt mot intensiteten på mätt parameter. Vid en färgreaktion är svag färg tecken på hög koncentration av förorening eftersom färgen ges av enzymkonjugatet. Resultaten är ”förbestämda” vilket innebär att tekniken bekräftar att det finns eller att det inte finns en viss koncentration i provet.

Förfarandet vid användandet av immunoassay på markprover kan ske på ett flertal olika sätt beroende på sökt produkt och tillverkare. Nedan angivna procedur är den som beskrivs som generell i EPA (1997).

- Provet vägs upp.
- Ett alkoholbaserat lösningsmedel tillsätts (normalt huvudsakligen metanol).
- Provet skakas för att lösa aggregat och extrahera föroreningen.
- Extraktet filtreras och späds till lämplig koncentration.
- Extraktet sätts till provrör innehållande specifika antikroppar.
- Ett enzymkonjugat sätts till.
- Efter en reaktionstid tvättas provlösningen ut och kvar blir föroreningen och/eller enzymkonjugat bundet till antikropparna.
- Ett reagens sätts till för att utveckla det man vill mäta på t ex färg.
- Efter en inkubationstid sätts en stop-lösning till och lösningen mätes och utvärderas.

Varje prov tar upp till en timma att genomföra. Flera prover kan köras parallellt vilket gör att en person kan göra ca 3-10 prover/timme beroende på erfarenhet. Kostnaden för metoden är tydligen diskuterbar; enligt EPA (1997) finns priser allt från 1 \$ upp till 100 \$ per prov beroende på vilken typ av test som ska göras och hur många. Ett flertal operatörer anser att testet fortfarande är osäkert och dyrt, men använder testet framför allt för PAH och pentaklorfenoler. Marshall (2002) har på uppdrag av SDI (tillverkare) jämfört immunoassay med GC-MS och funnit att metoden både kan vara ekonomiskt rimlig samt ge mer korrekta resultat.

Fördelarna med metoden är att den är snabb och kan för det mesta utföras direkt på plats, vilket spar tid vid t ex en sanering. Metoden är enkel och även en person som inte är kemiskt skolad kan genomföra testet. Resultaten är specifika, vilket kan vara både en fördel och nackdel. Resultaten är reproducerbara och stämmer oftast relativt bra gentemot laboratorieresultat.

Liknande substanser och korsreaktioner kan ge falska positiva svar. Flera "kit" (analyspaket) har en reaktion som är temperaturberoende, normalt 4-32°C, vilket gör att alla prov bör göras vid samma temperatur för att få motsvarande respons. "Kiten" kan vara känsliga för lagringsförhållanden som temperatur och fuktighet och har ofta ett sista hållbarhetsdatum, som beror på tillverkare och sökt substans. Vid markprover innehållande stora mängder lera eller organiskt material t ex humus, kommer troligtvis effektiviteten på extraktionen att påverkas vilket i sin tur påverkar extraktionsutbytet eller extraktionstiden (EPA 1997). Även faktorer som pH, osmositet, lösningsmedel, ytaktiva ämnen och närvaro av metalljoner kan påverka funktionen hos immunoassay (EPA 1998a).

Turbiditetstestmetod

Metoden används för att mäta totala mängden petroleum kolväten (TPH) i markprover. Det mest kända märket i Sverige är PetroFLAG. "Testkiten"

medger kvantitativ kartläggning av medelstora petroleumkolväten (C_8-C_{36}) såsom diesel, fotogen, transformatorolja med flera, och kan användas till att spåra föroreningskällan i ett kontaminerat område. Metoden är en indirekt metod som bygger på att från provet extraherade kolväten suspenderas upp i en lösning och den resulterande turbiditeten ("grumligheten") mäts med en turbidometer. Turbiditeten är direkt proportionell mot mängd kolväten i provet, vilket gör att en standardkurva kan tas fram för att uppskatta TPH.

I metoden används extraktionslösning, analytiskt reagens och en turbidometer (bärbar). Förfarandet kan vara som följer:

- Ett prov vägs upp och extraheras med ett metanolbaserat lösningsmedel. Provet skakas och ställs undan för sedimentation av fasta partiklar.
- Extraktet filtreras och förs över i ett kärl med reagenslösning.
- När lösningen har jämviktat sig mäts turbiditeten som är proportionell mot innehållet av kolväten.

Varje analys tar ca 15 min och 10-20 prover kan analyseras parallellt beroende på erfarenhet. Priset per prov är ca 10\$ (Dexsil 2002). Eftersom känsligheten varierar för olika kolväten är det viktigt att identifiera sammansättningen på undersökningsplatsen för att kunna välja rätt responsfaktor på utrustningen. Metoden är känsligare för tyngre kolväten. Om proverna innehåller naturligt organiskt material som humus eller vegetabiliska oljor kommer dessa att ge ett falskt positivt svar. Om proverna är relativt homogena kan en standardkurva göras och kompensera för detta.

Fördelarna med metoden är att den är billig och snabb. Metoden är enkel att handha och operatören behöver inte vara utbildad kemist utan kan klara bestämningen med en kortare träning.

Nackdelar är att naturligt organiskt material interfererar med metoden (ger falska positiva svar). Metoden klarar inte av lätta kolväten eller riktigt tunga. Hög jordfuktighet kan ge utspädning av extraktet och därmed bidra till för låga koncentrationer. Filtreringssteget kan ge problem på grund av igensättning av filtret av lerpartiklar. Metoden begränsas även av att den ska göras i ett temperaturintervall från 4°C till 45°C.

Sondering

Sonderingsmetoder används i princip vid alla större marktekniska undersökningar. Genom sondering kan markens fysikaliska egenskaper på olika djup karteras: jordlagets mäktighet, deras fasthet och textur. Även djupet till fast botten, berg eller eventuella transportlager (ofta sand eller grus) kan bestämmas. Neddrivningen i marken av en sond sker genom att den trycks ner, slås ner, vrids ner eller en kombination av dessa metoder. Vid neddrivningen mäts en eller flera parametrar som neddrivningsmotståndet eller vridmotståndet. Sondering används främst för olika fysikaliska parametrar men kan även användas för att hitta nedgrävt avfall, cisterner eller andra behållare och vid kartering för vidare

marktekniska undersökningar, som sättning av grundvattenrör eller provtagningsplaner. Vid kombination med andra metoder används sonderingen även för att spåra föroreningsplymer, avgränsa föroreningar och för provtagning av både grundvatten, jordprover och porluft. Ett flertal olika sonderingsmetoder används i Sverige idag: spetstrycksondering (CPT), trycksondering, viktsondering, slagsondering, hejarsondering, jord- och bergsondering med flera (SGF 2001). Valet av metod beror på förväntat resultat, syftet med undersökningen, ekonomi samt möjlighet att använda metoden. Den vanligaste metoden idag är troligtvis spetstrycksondering (CPT). Vid en CPT-sondering kan flera parametrar mätas som neddrivningsmotståndet, friktion mot sonden och genererat portryck, men även andra parametrar speciellt intressanta för miljötekniska undersökningar (SNV 1994). CPT-sondering kombineras ofta med andra mätmetoder vid miljötekniska undersökningar t ex resistivitetmätning, och skulle också kunna kombineras med FFD-mätningar (Holby et al. 2000) eller seismiska metoder (Svensson & Möller 2001). Ett projekt från EPA har lyckats med att adaptera tre olika typer av GC-detektorer i en CPT-sond, främst för detektion av VOC (Dvorak 2000).

Resistivitets/konduktivitetmätning

Ett ämnes förmåga att transportera ström kallas konduktans (K), medan ett ämnes motstånd att transportera ström är inversen av konduktansen (1/K) och kallas för resistans (R). K och R är ej specifika för ett visst ämne utan beroende av längden (L) på materialet som strömmen transporteras genom och materialets area vinkelrätt mot strömriktningen (A). Resistivitet (ρ) är en unik materialegenskap som kan beräknas enligt:

$$\rho = A/L * R = k * R$$

där enheterna är; ρ (ohm * m), L (m) och A (m²). k är en konstant som oftast kalibreras fram, även om den är geometriskt definierad (Holby et al. 2000).

Principen vid en resistivitetmätning är att sända ner ström i marken mellan två elektroder och mäta potentialfallet. Mätningen kan utföras som sondering eller kartering. Karteringen innebär att mätningen sker på samma djup i flera punkter medan sonderingen ger en djupupplösning (SNV 1994). De mest använda sonderna idag har fyra elektroder i form av ringar eller punkter på ytan. Konstant spänning läggs över de yttre elektroderna och spänningsfallet mäts över de två inre. Avståndet mellan elektroderna kommer att avgöra vilken upplösning det kommer att bli på resistivitetmätningen i marken. Metoden är en indirekt metod där målsättningen inte är att bestämma absolutvärden utan att tolka anomalier (variationer). Metoden är bra för kartläggning av anomalier och indikerar även var provtagning bör ske. Föroreningar i marken kommer att påverka resistiviteten så att opolära föroreningar som alifater och aromater har en hög resistivitet medan salter lösta i vatten har en låg.

Problem vid bestämningen av resistivitet kan vara fukthalter; det förekommer stora skillnader i resistivitet mellan markens mättade och omättade zoner (kan vara till fördel om grundvattenytan vill detekteras). Ward (1996) påpekar att ämnen med hög resistivitet bör föreligga i höga halter för att kunna urskiljas mot naturlig bakgrund, något beroende på fukthalten. Vid studier av en kolväteförorening fann Sauck et al. (1998) att resistiviteten minskade i fältstudier, medan laboratoriestudierna antydde motsatsen. Det visade sig att egenskaperna förändrades, från resistivitet till konduktivitet, till följd av biologisk nedbrytning. Detta betyder att resistivitetsmätningar inte kan användas utan stora bakgrundskunskaper eller vid en snabb avgränsning av ett "färskt" utsläpp.

Övrigt

För karteringar m m används markradar, akustiska mätmetoder m fl.

Georadar

Metoden fungerar genom att en sändare sänder högfrekventa elektromagnetiska vågor som penetrerar marken. Den elektromagnetiska energin, som reflekteras mot skiktgränser tillbaka till ytan, registreras av en antenn som funktion mot tiden. Metoden används för att bestämma skiktjocklek t ex permafrost, vägbeläggning, grundvattenyta o s v men används även till att spåra större föremål och föroreningsplymer om förhållandena är gynnsamma. Metoden är snabb och stora områden kan undersökas relativt snabbt. Metoden förstör inga lagerbildningar och gör därmed inte hål i tätande skikt (t ex lera) vilket kan orsaka oönskad transport av föroreningen. Metoden är bra för kartläggning och erhållna data kompletterar ofta data från andra mätmetoder. Problem förknippade med georadar är att utrustningen är dyr och att det krävs erfarenhet för tolkning av resultaten. Även markens normala skiktning kan ge problem i tolkningen; jordar med hög elektrisk konduktivitet inhiberar signalen. Markradar fungerar dåligt t ex i lerjordar.

Magnetometer

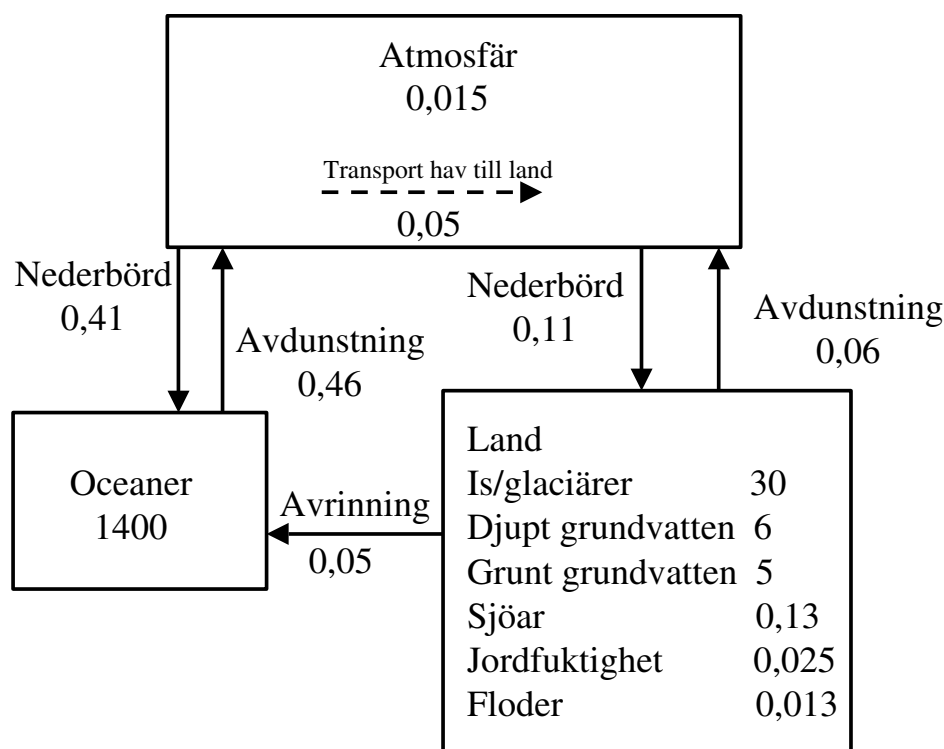
Magnetometer används för att spåra cisterner, tunnor och andra nedgrävda metallföremål. Metoden är relativt störningskänslig på djupare liggande föremål, och fungerar ner till ca sex meter. Metoden mäter hur jordens magnetfält lokalt är förändrat. Metoden är bra på att hitta större järnföremål och kan se skillnader på olika anomalier under jorden. Metoden har en tendens att underskatta antal träffar, och störande metallföremål måste filtreras bort.

Akustiska och seismiska metoder

Metoderna bygger på att lågfrekventa ljud eller tryckvågor sänds ut som interfererar och reflekteras av olika skiktgränser. Vågornas hastighet i olika material är av vikt.

6. Vatten

Vatten är en av de stora fluiderna och det finns gott om vatten på jorden. En grov skattning av flöden och depåer kan ses i figur 7. Vatten är ett bra lösningsmedel och i princip alla föroreningar kan förekomma i sjöar och vattendrag i varierande koncentrationer. Vattenmolekylen är en dipol vilket gör att salter, metaller och andra oorganiska ämnen löser sig bättre i vatten än vad organiska ämnen gör – ”lika löser lika”. Normalt så lägger sig en organisk förorening t ex olja på vattnet, ett salt t ex NaCl löser sig i vattnet medan ett ämne med relativt hög densitet t ex koltetraklorid lägger sig under vattnet. Detta är viktigt att erinra inför en provtagning.



Figur 7. En grov skattning av det globala hydrologiska kretsloppet. Vattendepåerna har enheten 10^{15} m^3 och flödena $10^{15} \text{ m}^3/\text{år}$. Skiljelinjen mellan djupt och grunt grundvatten är dragen vid 800 m under jordytan. Data hämtad från Erlich et al. (1977) och Nazaroff & Alvarez-Cohen (2001).

En kontamination av ytvattnet kommer relativt snabbt att spridas och bli ett mer utbrett problem, jämfört med en markförorening. Fördelen med en snabb spridning är att föroreningen kan upptäckas relativt snabbt och föroreningskällan lokaliseras och åtgärdas. Nackdelen med ett snabbt spridningsförlopp är att sannolikheten ökar för att föroreningen får ett genomslag och stora områden kan bli negativt påverkade.

Typiska uppehållstider i vattensystemet går från ca en vecka i atmosfären → 2-3 veckor i floder → månader i markfuktighet → år-tiotal år i sjöar → tiotal till hundratals år i grunt grundvatten → ca 100 år i havens

omblandade skikt → tusentals år i oceanerna → och tiotusentals år i djupt liggande grundvatten och glaciärerna. Uppehållstiderna ger en uppfattning om möjlighet att rena systemen och hur fort en förorening kan spridas. En förorening spridd i atmosfärsvatten kan få ett globalt genomslag på en vecka, men kan också renas bort på ett par veckor. Blir däremot ett djupt liggande grundvatten kontaminerat kan skadan vara för evigt.

Under det senaste decenniet har det varit ett flertal större olyckor i Europa, där dammar har brutit och översvämningar har åstadkommit potentiella faror på miljön. Dessa händelser visar på ett stort behov av att kunna provta och analysera på ett riktigt och ekonomiskt försvarbart sätt.

Provtagning

Beroende på frågeställning bestäms var provet skall tas och vilket ämne som ska analyseras. Viktigt är också vilken utrustning som används och hur provet behandlas och förvaras fram till bestämning.

Provtagningen beror av vilken typ av vatten som provtas: ytvatten, djupvatten, strömmande vatten, stor volym (t ex sjö och hav), liten volym (damm, dike). Provtagningen är också avhängig vilken parameter som eftersöks. Det finns ett flertal standarder för provtagning och annan hantering (SIS 2002). Även i Naturvårdsverkets handbok för miljöövervakning finns ett flertal metoder beskrivna för specifika undersökningar (SNV 2002). I den här rapporten kommer enbart några allmänna regler att presenteras.

Enligt Strangeways (2000) finns sex principiella metoder för att mäta vattenkvaliteten i naturliga vatten.

- Portabla instrument sänks ner i vattnet och avläsningen görs direkt på plats, ”*in situ*”. Instrumentet kan vara en pH-mätare, syrgaselektrod, termometer eller liknande.
- Prov tas manuellt och mäts direkt på plats med portabla instrument, ”*on site*”. Provet tas till exempel med en vattenhämtare och analyseras direkt på platsen. Normala sådana bestämningar kan vara immunoassay, turbiditet eller någon fotometrisk bestämning.
- Prov tas manuellt, transporteras i någon form av behållare till laboratorium för analys eller test, ”*off site*”. Detta är den vanligaste metoden inom miljöteknisk provtagning. Samtidigt som prov för senare analys tas brukar även *in situ* mätningar på konduktivitet, pH och syre göras för att bestämma vattenmassan.
- Prov tas automatiskt och lagras för senare laboratorieanalys. Detta är inte en speciellt vanlig metod i Sverige, mycket på grund av svårigheten att konservera proverna på ett riktigt sätt. I Sverige används metoden mest för provtagning av sedimentande material.

- Instrument som automatiskt registrerar eller kan avläsas på telemetrisk väg (utan att någon behöver vara där). Detta är ett system som används mer och mer inom monitoring (återkommande mätningar för övervakning) av miljöeffekter.
- Vatten kan pumpas kontinuerligt eller på ett intermitterent sätt till något ställe där prov kan tas eller det sker en automatisk registrering. Metoden används ofta för att styra processer inom industrin.

Inom miljötekniska undersökningar av vattenkvalitet är det vanligast att direktbestämningar görs av pH, syre, konduktivitet och temperatur, i samband med att prover tas för analys av sökta parametrar i laboratorium.

Vid provtagning i rinnande vatten bör provtagaren vara väl medveten om att vattnet ändrar karaktär beroende på årstid och väderlek. Exempelvis kan ett prov taget vid snösmältning vara kraftigt utspädd på grund av den stora mängden smältvatten. Vissa parametrar kan ha ändrat karaktär för att smältvattnet ofta har ett betydligt lägre pH än vattnet har under andra betingelser. Det kan också tänkas att stora mängder partiklar sköljs ut i vattnet; dessa partiklar kan adsorbera vissa föroreningar och andra föroreningar kan lösas ut. För att kunna ta ett representativt prov bör den som utför provtagningen ha kännedom om lokala strömningsförhållanden som huvudströmfåra, virvlar, bakvatten och andra saker som kan påverka föroreningens spridningsmönster. Proverna kan tas genom att vada ut i strömfåran, använda båt, ta från en bro eller brygga eller pumpas upp. Själva provet kan tas direkt i provkärnen eller med någon typ av vattenhämtare. Om provkärnen används ska dessa om möjligt helst öppnas och förslutas under vattnet, för att undvika att kontamineras av ytfilmen. Gränsskiktet mellan två faser (t ex ytfilmen, gas-vätska), har i princip alltid en helt annan kemi än de båda faserna var för sig (Holby 1991). Proverna ska tas mot strömmen för att undvika kontamination från den som tar proverna, upprivet sediment, båten/bryggan el dyl eller någon oförutsedd föroreningskälla.

Vid provtagning på något djupare vatten används vattenhämtare. En vattenhämtare är normalt öppen i båda ändar när den sänks ner och stängs på önskat djup genom ett lod, en elektrisk signal eller någon annan typ av stängningsmekanism. När proverna förs över från hämtaren till de vanliga provkärnen är det viktigt att rätt typ av kärn i rätt material används (se grundvatten) och att proverna tas i rätt ordning på rätt sätt. Exempelvis bör gasprover som syre och pH tas först i glaskärl. Proverna ska ha så lite kontakt med luften som möjligt och bör fyllas från botten av provkärlet med så lite ”omrörning” (virvlar) som möjligt. Speciellt vid provtagning av organiska ämnen lösta i vatten bör en vattenhämtare som öppnas först under vattenytan användas, på grund av att ytfilmen kan ha kraftigt högre halter.

Bestämningsmetoder

Enligt SIS hemsida fanns i oktober 2002 119 st svenska standarder rörande ”Miljöteknik – Kemiska vattenundersökningar”, 42 st rörande “Miljöteknik – Biologiska vattenundersökningar” och 32 st rörande “Miljöteknik –

Mikrobiologiska vattenundersökningar” (SIS 2002). Dessa standardmetoder omfattar de flesta bestämmningar av vattenprover som används av olika laboratorier i landet. Bestämningsmetoderna behandlar vatten som grundvatten, regnvatten, ytvatten, avloppsvatten med flera. Standarderna behandlar både organiska och oorganiska ämnen likväl som toxicitet, sjukdomsalstrare och andra biologiska faktorer.

Bestämningsmetoderna vid vattenanalyser är väl beprövade och liksom vid markanalyser är det sällan som felaktiga data beror på själva bestämningsmetoden utan snarare på:

- Rent slarv, felskrivningar, felavläsningar, ihopblandning av proverna eller andra rent mänskliga fel.
- Felbehandling av provet. Det händer att prover kontamineras eller någon annan förändring sker innan provet analyseras. Detta kan bero på felaktig förvaring, felaktig transport eller att något fel begås i prepareringen före analys.
- Felaktig analysmetod för aktuell bestämning, dålig kunskap om analysmetoden eller dess begränsningar kan göra att det finns en övertro på vad metoden klarar eller att metoden används till fel bestämning.
- Kontaminering av instrument. Normalt sett är det en bra kontroll på ett kommersiellt laboratorium, men trots detta händer det att en del instrument eller tillhörande kemikalier blir kontaminerade och kan påverka analysvaret.
- Felaktig utvärdering eller kunskapsbrist kan göra att en del analysvar tolkas felaktigt.

Vanliga kemiska bestämningsinstrument på laboratorium för organiska ämnen är GC-MS, vanlig GC, LC och olika typer av fluorescensmätningar. För oorganiska analyser används ofta för metaller AAS och ICP-MS/AES. Dessutom används jonkromatografer plus diverse våtkemiska metoder som spektrofotometri och titreringar för salter och andra joner.

Vid bestämning av organiska ämnen görs ofta en extraktion där föroeningen förs över från vattenfasen till en organisk fas som kan injiceras i analysinstrumentet. Extraktionen görs för att koncentrera upp provet så att det blir möjligt att bestämma (komma över detektionsnivå).

Direkta fältmetoder

Fältmetoderna som används av konsulter, miljökontor, länsstyrelser och andra aktörer, är ofta metoder som ger kvalitativa parametrar för att visa att man provtar rätt vattenmassa och får ett representativt prov. Parametrar som brukar bestämmas direkt i fält är pH, syrgas, konduktivitet och redoxpotential.

Temperatur

Ett vattens temperatur är viktig bland annat för sin inverkan på klimatet, både lokalt och globalt. Temperaturen påverkar också metaboliseringsprocesser (ämnesomsättning, biologisk nedbrytning) och hastigheten på vissa kemiska reaktioner. Ett flertal instrument och sensorer har ett temperaturberoende som gör att temperaturen måste vara känd för att kalibrera och korrigera dessa instrument. Några exempel på instrument som är beroende av temperaturkompensering är pH-elektroder, syrgaselektroder, konduktivitetmätningar, resistivitetsmätningar med flera. Idag används flera olika typer av termometrar från den tidiga vätsketermometern till avancerade IR-mätningar av temperatur i luft.

Vätsketermometer

En vätsketermometer fungerar enligt principen att en vätska expanderar linjärt i förhållande till temperaturen. Den vanliga utformningen är att det finns ett förvaringsutrymme (kula, bulp) med ett stigrör. Stigröret är graderat och visar temperaturen genom att ytan på den expanderande vätskan läses av. Typiska vätsketermometrar är den förr så vanliga kvicksilvertermometern och sprittermometrar.

Nackdelar med dessa termometrar är bland annat:

- Känsliga för yttre påverkan. Förvaringskärlet och stigröret är normalt gjorda i glas och är relativt sköra.
- Lång responstid, en kvicksilvertermometer har en responstid på ca en minut (kula 10mm).
- Miljöproblem vid omhändertagande efter skrotning (speciellt kvicksilver).
- Litet temperaturintervall, kvicksilver från -39°C och etylalkohol från -115°C .

Resistanstermometrar

Resistanstermometrarna utnyttjar att motståndet (resistans) mot elektrisk ledningsförmåga förändras med temperaturen hos olika ledare. Detta gör att metaller och olika legeringar kan användas för att bestämma temperaturen. Den vanligaste termometern sittande i instrument idag är en PRT (platinum resistance thermometer). Termometern fungerar genom att en svag ström sänds igenom kontinuerligt och motståndet mäts. Känsligheten för temperaturförändringar beror på en för materialet specifik temperaturkoefficient. En beräkning visar att en PRT som har en resistans på 100 ohm vid 0°C kommer att få en resistans på 103,9 ohm vid 10° högre temperatur ($100 \times 3,9 \cdot 10^{-3} \times 10$ ger 3,9 ohm/ 10°) (Strangeways 2000). Problem med PRT är att den kräver elektronik för att användas. Det kan förekomma behov av kompensation på grund av ledningar, lödningar eller anslutningskontakter. PRT-sensorn har vanligtvis en responstid på millisekunder. Vid användande i vatten behövs ett skyddande hölje, för att undvika vattenkontakt, vilket förlänger responstiden till några sekunder.

PRT-sensorer är billiga och robusta. Sensorerna kan också göras mycket små (millimeter storlek).

En alternativ resistanstemperatursensor till PRT är en termistor, vilket är en halvledare som har temperaturkoefficienter som ligger magnituder högre (3 till 100 kilohm vid 20°C) än för de rena metallerna. Den höga resistansen gör att ledningar och kontakter inte längre är ett problem, och dessutom kan halvledarsensorerna göras mycket små och är billiga. Ett problem kan vara att responskurvan inte är linjär, men detta kan korrigeras i en termometer. Resistanssensorer är vanligtvis mycket pålitliga och exakta.

pH

pH är ett mått på vätejonaktiviteten där p står för minuslogaritmen och H står för vätejonaktiviteten. Ett annat sätt att skriva pH på är $-\log\{H^+\}$. Aktiviteten är jonernas benägenhet att delta i givna reaktioner och är lika med koncentrationen i en "ideal" lösning. En klar skillnad i pH kan ses i en lösning innehållande lika koncentration av vätejoner men olika salthalt. Havsvatten och sjövattnet behöver olika kalibreringslösningar till elektroderna, för att bestämma pH korrekt med en potentiometrisk metod. Beroende på pH i ett medium, påverkas ett flertal ämnens löslighet, i vilken kemisk form ämnena förekommer, kemiska reaktioner och även biologin.

Potentiometrisk pH bestämning

Fortfarande är det vanligaste sättet att mäta pH på genom en potentiometrisk mätning med en pH-elektrod. Rent praktiskt kalibreras en elektrod i en eller flera buffertlösningar med känt pH och därefter sätts elektroden i lösningen med okänt pH och signalen registreras. Mätningen sker egentligen med två elektroder, en referenselektrod (ofta calomelektrod eller en silver/silverklorid) och en mätelektrod. Idag är dessa elektroder för det mesta sammanbyggda till en kombinationselektrod. Referenselektroden står i kontakt med vätskan som ska mätas med en vätskelänk (poröst membran). Mätelektroden är skild från vätskan med ett tunt pH-känsligt glas innehållande metalljoner. Beroende på vätejonernas aktivitet i lösningen, kommer metalljonerna i pH-glasets att förskjutas och förändra potentialen mellan mät- och referenselektrod. Förändringen i potential jämförs med förändringen i en lösning med känt pH (kalibreringsbuffert) och kan omräknas till ett pH värde. Kvaliteten på en potentiometrisk bestämning är avgörande av elektrodens skick, kalibrering, lösningens temperatur och jonstyrka och handhavandet av utrustning.

Indikator

Det enklaste sättet att bestämma pH är genom en indikator eller en kombination av olika indikatorer. Indikatorerna fungerar genom att de växlar färg beroende på pH. Ett pH-papper eller -sticka innehåller normalt flera olika indikatorer som växlar vid olika pH och ger med en färgkombination en grov uppskattning vilket pH som gäller för just den lösningen. Metoden är väldigt grov och används enbart för att få reda på ett ungefärligt värde.

Fotometrisk bestämning

pH kan även bestämmas fotometriskt, genom att ett reagens sätts till och beroende på pH utvecklas en färg. Transmittansen (genomsläppligheten) läses av i en spektrofotometer eller en fotometer vid en specifik våglängd för att se hur mycket av färgen som har utvecklats. Detta är en metod som har börjat användas mer och mer de senaste åren på analyslaboratorier där riktigheten och precisionen är viktig.

Inom den marina kemin har även optoder börjat användas för havsvatten och för att studera tidig diagenes (omvandling) i sediment genom att bland annat titta på pH-profiler mätta med optoder (se syremätning) (Wenzhöfer et al 2001a).

Syrgas (O₂)

Vid en syrgasmätning bestäms hur mycket syrgas som är löst i provet/vattenmassan. Syrgashalten är ett mått på den biologiska aktiviteten eller om det förekommer någon typ av utsläpp av syreförbrukande ämnen.

Winkler

Den klassiska metoden att bestämma syre i vatten är genom en Winklertitrering. Till ett vattenprov med känd volym sätts ett reagensinnehållande trevärt mangan (Mn^{III}) tillsammans med ett alkaliskt (basiskt) reagens innehållande jodid. Vid närvaro av syre kommer en gul-brun fällning att bildas (brunsten). Om provet görs starkt surt genom tillsats av syra och närvaro av jodid, kommer fällningen att lösas upp och jodiden oxideras till trijodat som i sin tur kan titreras med tiosulfat. Därifrån kan syrehalten i det ursprungliga provet räknas fram (Winkler 1888, Lindgren 1993). Metoden är fortfarande standardmetod och används till att bestämma syrehalten i prover samt för att kalibrera elektroder.

Fördelarna med Winklertitreringen är att det är en prövad metod och tillförlitlig.

Nackdelarna är att den använder relativt ”elaka” kemikalier med både stark syra och bas. Metoden kräver en kemisk utbildning och någon form av laboratorieuppställning, och är relativt tidskrävande jämfört med elektrod och optod.

Elektrod

Vid fältmätningar mäts numera syrgashalten oftast med en elektrod. Syrgaselektroden är en elektrokemisk cell med en katod av platina eller guld (oftast), en lämplig anodelektrod (vanligtvis silverklorid) och en motsvarande elektrolyt (t ex kaliumkloridlösning). En konstant spänning på ca 0.8 V läggs över elektroderna. Cellen separeras från provlösningen med ett gasgenomträngligt membran (t ex silikon, teflon, polyetylen eller liknande). Principen vid en syrgasmätning med elektrod bygger på att syrgasmolekylerna diffunderar från provlösningen genom det gaspermeabla membranet och reduceras på en katodelektroden. Den resulterande

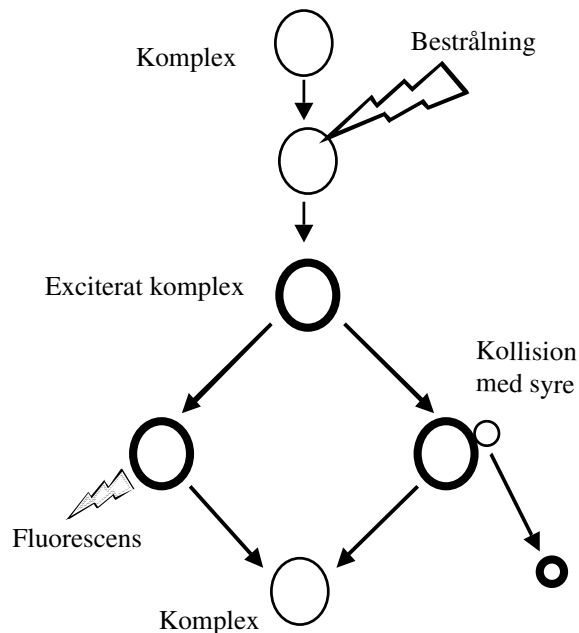
strömmen är proportionell mot syrgasinnehållet i provlösningen. Systemet ska kalibreras mot ett vatten med känd syrgashalt; ofta görs en kalibrering med ett syrgasfritt vatten och ett vatten med 100% syrgas-mättnad. Standarderna brukar tillverkas i samband med kalibreringen genom att den med 100% mättnad bubblas med luft och den syrgasfria bubblas med någon annan gas plus en tillsats av någon syreförbrukande kemikalie. Standarden kontrolleras vanligtvis med Winklertitrering. Det finns dock en hel del problem att tänka på om kalibreringen ska utföras riktigt noggrant; mer om detta kan läsas i Berntsson et al. (1997) och Lindgren (1993). En del instrument på marknaden gör även en enpunktskalibrering mot luftens syrehalt med hjälp av lufttrycket. Dessa instrument måste anses vara tillräckliga vid en grov mätning där inte absolutvärdena på proverna utan relationen mellan proverna söks.

Fördelarna med elektroder är att det är en snabb metod som går utmärkt att använda i fält.

Nackdelar med elektroder är att de behöver bra kalibrering för att ge riktiga värden. Elektroden går sönder relativt enkelt, framför allt membranet som syret ska diffundera igenom. Elektroden kräver en del underhåll och kemisk kunskap för att fungera bra. Elektroden påverkas av pH, temperatur, jonstyrka, tryck och omrörningshastighet (p g a att de förbrukar syre) (Berntsson et al. 1997).

Optod

Under det senaste året har det kommit en ny teknik på marknaden som bygger på att syret mäts med en optod. Optoden är en glasledare som är täckt i änden med en film innehållande ett komplex som används för mätningen. Principen bygger på att ett ämnes förmåga att dynamiskt släcka ut fluorescens mäts. Förloppet kan ses i figur 8. Ett komplex exciteras (tillförs energi) genom bestrålning. Om inte sökt ämne finns i närheten så kommer den tillförda energin att emitteras i form av fluorescens som kan mätas med en fotomultiplikator. Om däremot sökt ämne finns i provet kommer detta att krocka med komplexet och energin kommer att överföras utan fluorescens (Quenching, utsläckning). Vid bestämning av syrgas belyses ett ruteniumkomplex med en blå lysdiod. Ruteniumkomplexet exciteras och emitterar ett rött ljus (fluorescens) med intensitet och livstid som är direkt proportionell mot omgivande syrgaskoncentration (Klintman et al. 1995).



Figur 8. Figuren visar händelseförloppet vid detektering av syre med en optod. Komplexet bestrålas med en blå lysdiod och blir exciterat. Om inget syre finns närvarande kommer komplexet att ta den vänstra vägen och emittera ett rött ljus (fluorescens). Finns syre närvarande krockar komplexet med syremolekylerna och överför därigenom sin överskottsenergi utan fluorescens.

Tekniken är ny på marknaden, men har använts inom den vetenskapliga världen för ersättning av elektroder sedan mitten av 90-talet. Optoder har bland annat använts för att mäta syrgashalten i djuphavssediment (Wenzhöfer et al. 2001b). Studien visar att tekniken kan användas i extrema miljöer med högt tryck och relativt höga jonkoncentrationer. Optoden måste även vara hållbar som kan stickas ner i ett sediment utan att gå sönder. Den snabba utvecklingen av optoder visas också av att det redan finns tvådimensionella optoder som har visat sig fungera för att kartlägga och studera variationer i syrgasfördelningen i havssediment (Glud et al. 2001). Tekniken kan även användas till att mäta andra parametrar som pH (Hulth et al. 2002), nitrat (Huber et al. 2001) med flera.

Fördelar med optoder för syrgas är bland annat att de har en hög riktighet och precision (som Winkler), behöver inte kalibreras i fält, är långtidsstabila (år), har snabb responstid och låg känslighet för påväxt, är relativt hållbara, ej omrörningskänsliga och billiga.

Nackdelar med optoder är bland annat att det är en relativt oprövad teknik.

Konduktivitet

När ett salt löser upp sig i en vätska bildas positivt laddade katjoner och negativt laddade anjoner. Dessa joner ger vätskan förmåga att leda elektrisk ström. Konduktiviteten är ett mått på vattnets förmåga att leda ström som är direkt proportionellt mot vattnets joninnehåll. Konduktivitet är inversen till resistivitet och definieras som motståndet i ohm hos en cm^3 25°C lösning mätt över två motstående sidor på kuben (Strangeway 2000). SI-enheten för konduktivitet är Siemens per meter (S/m). Mycket rent vatten kan ha en konduktivitet på $0.05 \mu\text{S}/\text{cm}$, medan naturliga vatten normalt ligger mellan

35 och 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. I marina vatten brukar det talas om salinitet istället för konduktivitet, 1000 ppm salt motsvarar ca 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, vilket gör att ett normalt saltvatten (Nordsjön 35 promille) har en konduktivitet motsvarande ca 70 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En konduktivitetssensor stänger in en bestämd mängd av vatten i en cell vid mätningen av motståndet. Storleken på elektrodernas yta är kända och därmed kan konduktiviteten räknas fram.

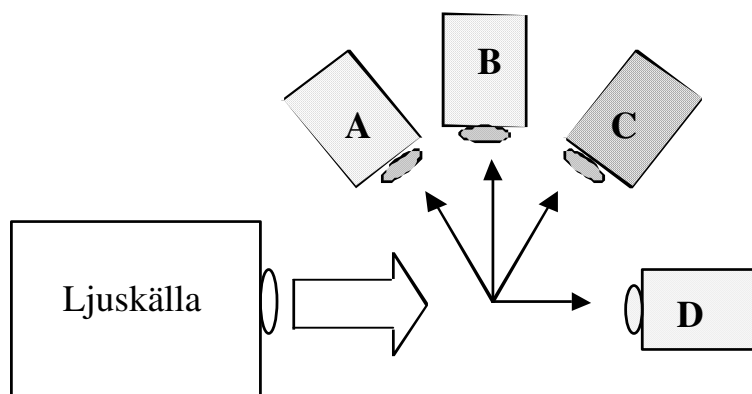
Övrigt

Fotometrisk metod

För att bestämma närsalter tas oftast ett prov för att bestämmas på laboratoriet. Det finns även "kit" för snabbbestämning i fält med fotometer och reagens för olika kväve- och fosforföreningar, vilket gäller även för en del metaller och vissa andra specifika ämnen. Mätningen går till så att ett reagens sätts till, och om sökt ämne finns i provet utvecklas en färg vars intensitet är proportionell mot koncentrationen i provet. Intensiteten på färgen bestäms genom att transmittansen vid en specifik våglängd mäts och koncentrationen kan beräknas med hjälp av Beer-Lambertslag (se sidan 65).

Turbiditet

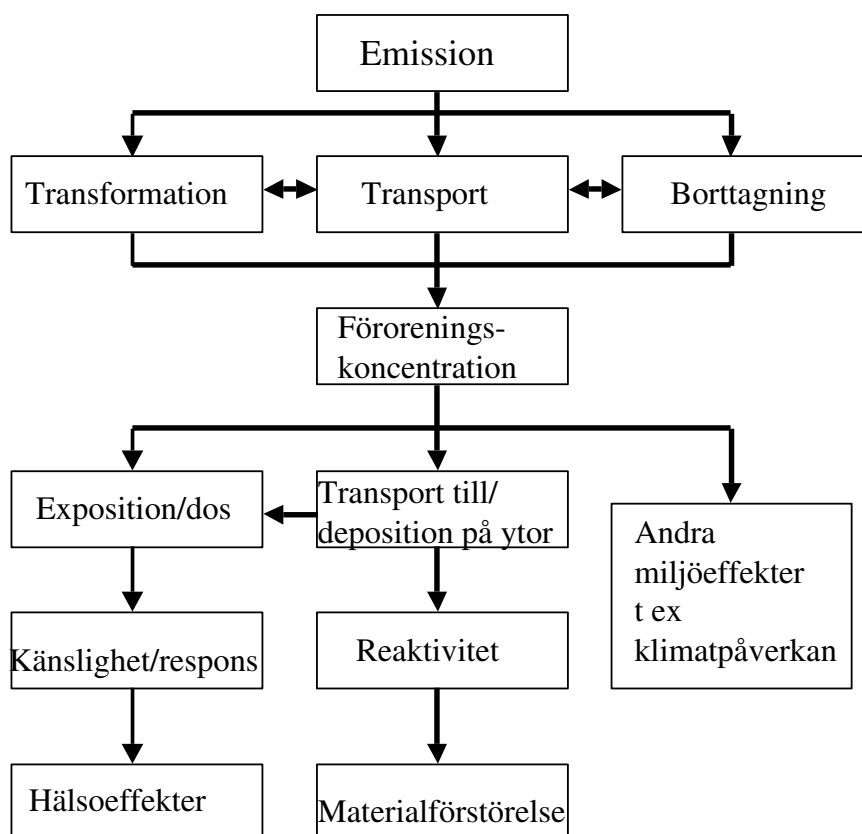
Är ett mått på en vätskas (eller gas) grumlighet orsakad av att ljuset sprids. Turbiditeten används som ett mått på det totala innehållet av partiklar. Partiklarna i en lösning har stor betydelse för transport av olika föroreningar, masstransport och ljusinsläpp. Turbiditeten mäts genom att detektera ljus som reflekteras eller transmitteras i en lösning; vilket sätt som används beror på grad av grumlighet (se figur 9). Turbiditeten mäts i FTU (formazine turbidity units) även känd som NTU (nephelometric turbidity units). Enheten är en operationellt bestämd enhet som bestäms genom en standard gjord på hydrazinsulfat.



Figur 9. Vid mätning av turbiditet placeras ljusdetektorn (A-D) i olika vinklar beroende på turbiditeten i provet: A vid höga turbiditeter, använder tillbakareflektion. B och C vid låga halter. D för intermediära halter, använder utsläckningen av ljuskällan istället för reflekterad ljus.

7. Luft

Luften är den fluid som sprids lättast och har därigenom ett snabbt genomslag vid föroreningsspridning. Atmosfären har fem huvudkomponenter som kan ses i tabell 1, plus kontaminanter (orenheter). Normalt sett så är halterna av kontaminanterna så låga (oftast lägre än ppm-nivå) att de har en försumbar inverkan på koncentrationen av huvudkomponenterna, förutom vid stora utsläpp som exempelvis en brand. Även om inte föroreningarna ändrar stort på den procentuella sammansättningen kan det bli en stor påverkan på miljön. Effekter till stor del orsakade av utsläpp i luften är bland andra förtunningen av ozonskiktet, bildning av maktära ozon (och fotooxidanter), försurning, växthuseffekten, spridning av pesticider och flera där till. Förloppet och vad som påverkar en luftförorening från utsläppet (emissionen) fram till effekterna kan ses i figur 9.



Figur 9. Blockdiagram för att förstå förloppet och problemen vid luftföroreningar, Omarbetad från Nazaroff och Alvarez-Cohen (2001).

I atmosfären är den relativa mängden av kvävgas (N_2), syrgas (O_2) och argon (Ar) i luften konstant över tiden, när det räknas på tidsperioder i hundratals år. Däremot ökar koldioxidhalten med ungefär 0,5% per år till följd av förbränning av fossila bränslen samt även till en viss del av minskningen av skogsområden.

Tabell 1 Gassammansättning i torr ren luft.

| Gas | Molekylvikt (M_w) | Procent (%) |
|----------------------|-----------------------|-------------|
| Kvävgas (N_2) | 28 | 78.08 |
| Syrgas (O_2) | 32 | 20.95 |
| Argon (Ar) | 40 | 0.93 |
| Koldioxid (CO_2) | 44 | 0.038 |
| Vatten (H_2O) | 18 | varierar |

I de flesta fall kan luften behandlas som en ideal gas, vilket betyder att antal mol är en funktion av temperatur och tryck enligt allmänna gaslagen:

$$PV = nRT$$

där P = tryck, V = volym, n = antal mol, T = temperatur (Kelvin) och R är en konstant (8.314 J/mol/K). Vilket gör att beräkningar blir enklare att utföra. För att göra spridningsberäkningar är det bra att känna till luftens densitet eftersom det är just gravimetriska skillnader som är avgörande för transporter av föroreningar i luft. För att få fram densiteten behövs först molvikten hos luft, som kan fås fram genom att beräkna enligt det procentuella innehållet av gaser (tabell 1).

$$MW_{\text{torr luft}} = MW_{N_2} \times 0,7080 + MW_{O_2} \times 0,2095 + MW_{Ar} \times 0,0093 + MW_{CO_2} \times 0,00038 = 28,96 \text{ g mol}^{-1}$$

Siffran 28.96 g/mol gäller för torr luft; denna kan korrigeras för fuktinnehållet genom att lägga in molfraktionen vatten, Y_{H_2O} , enligt:

$$MW_{\text{fuktig luft}} = MW_{H_2O} \times Y_{H_2O} + MW_{\text{torr luft}} \times (1 - Y_{H_2O})$$

Vatteninnehållet i atmosfären varierar från bråkdelar av procent till flera procent, beroende på plats, temperatur, tidpunkt, källor och andra yttre omständigheter. Ytterpunkterna ligger i öknar och Antarktis (även andra kalla områden) med mycket låga luftfuktigheter kontra regnskogar och sumpområden där luftfuktigheten är hög. Till skillnad mot vad som är allmänt antaget har fuktig luft lägre densitet än torr luft. Detta kan ses på molvikterna där $MW_{H_2O} = 18 \text{ g mol}^{-1}$ är betydligt lägre än $MW_{\text{torrluft}} = 28,96 \text{ g mol}^{-1}$, vilket rimligtvis gör att en blandning blir lättare än den "tunga rena" luften. Genom att sätta in siffrorna i den allmänna gaslagen kan det ses att en kubikmeter torr luft vid 25°C (293 K) och en atmosfär ($1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$) innehåller 41,6 mol vilket ger en densitet på 1205 g/m³. En kubikmeter luft med en fuktighet på tre procent har en densitet på 1191 g/m³, under i övrigt samma förhållanden.

Provtagning

Inom provtagning av luft finns i huvudsak två riktlinjer, aktiv respektive passiv provtagning. Den passiva provtagningen kan genomföras med diffusionsprovtagare eller nedslagsfällor, medan den aktiva provtagningen genomförs med något pumpsystem och sorption.

Passiv provtagning

En vanligt använd passiv provtagare är de så kallade diffusionsprovtagarna, och som namnet säger är principen molekylär diffusion. Den eftersökta gasen diffunderar in i provtagaren där den kvantitativt adsorberas till en lämplig adsorbent. Efter provtagningen tas provtagaren till laboratorium där det adsorberade ämnet analyseras. Resultatet kommer att fås i en medelmängd per tidsenhet. Tiden en diffusionsprovtagare sitter uppe och samlar prov beror på ämnets koncentration i luften, ämnets affinitet till adsorbenten samt provtagarens lagringsförmåga och kapacitet att ta upp ämnet. Normala uppsamlingstider ligger från ca en vecka upp till flera månader. Idag är de flesta diffusionsprovtagare utformade för att undvika vindeffekter (både ute och inomhus), interfererande kemi i provtagaren, temperatur och fuktighetseffekter samt förluster från förvaring och interferenser (IVL 2002). Vanliga adsorberande ämnen är aktivtkol, kiselgel, amberlite och polymermaterial för provtagning av organiskt material. Det finns även sorptionsmaterial för bland annat svaveldioxid, kväveoxider, ozon med flera.

Fördelarna med diffusiva provtagare är bland andra att de:

- är enkla, lätta att sätta upp, lätta, billiga, tysta, inte kräver elektricitet.
- har brett register; beroende på val av sorbent kan i princip vilket ämne som helst samlas, och provtagarna kan dessutom användas i mycket varierande miljöer från arktiskt till tropiskt klimat.
- inte kräver lång utbildning; de flesta kan använda metoden med minimal utbildning.
- gör det möjligt att upptäcka om punktutsläpp har skett.
- inte kräver kalibrering eftersom det är ett absolutvärde som bestäms.

Nackdelar kan vara att:

- de inte ger någon tidsupplösning. Proverna ger en totalmängd under en tidsperiod, så det kan inte sägas när under perioden utsläppet har gjorts, om föroreningen har kommit till provtagaren kontinuerligt under en längre tid eller som en punktkälla.
- de kräver lång tid innan provsvar erhålls; provuppsamlaren sitter uppe en längre tid och en viss tid behövs för analys.
- provtagaren kan bli mättad. Vid en felbedömning kan det hända att kapaciteten för en provtagare överskrids innan samlingsperioden är över och resultatet blir då mer än eller lika med provtagarens kapacitet

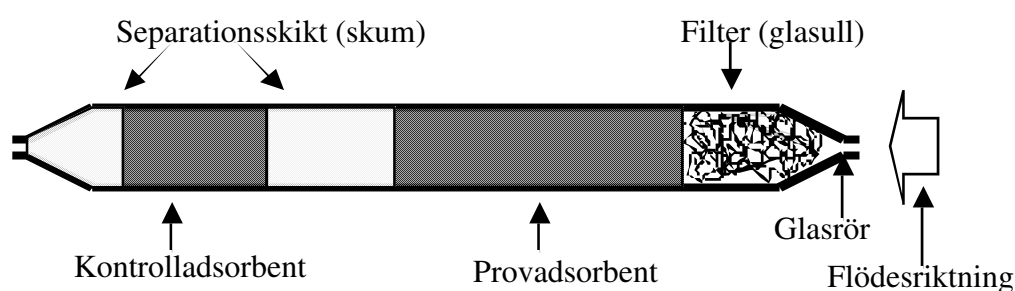
- de kan vara väderberoende; en del diffusionsprovtagare är känsliga för yttre omständigheter som fukt och värme. Numera kan provtagaren skyddas från direkta vätskor genom till exempel halvgenomsläppliga material som Goretex eller liknande. En viss avdunstning av lättflyktiga ämnen på grund av värme kan vara svårt att undvika.
- adsorptionen kan förändra diffusionshastigheten (troligtvis försumbart).

Andra passiva provtagare är till exempel ”nedslagsburkar” som kan vara utformade på olika sätt. En typ innehåller ett inert material (sand) som ställs i en rökgasplyms riktning för att samla upp sotpartiklar (Rosén et al. 2001). ”Nedslagsburken” används för att se bildningen av partiklar, bildningen av olika ämnen samt transporten av olika ämnen vid exempelvis en brand. Även en krondroppsmätning anses vara en passiv provtagning, Ett nederbördsprov samlas in under en trädkrona vilket betyder att provets kemiska sammansättning avspeglar nettoresultatet av våtdeposition, torrdeposition och växelverkan med bladverket (Warfvinge 1997).

Aktiv provtagning

Skillnaden mellan en passiv och aktiv provtagare är att luften förs aktivt, med någon typ av pumpsystem, förbi provuppsamlaren. Normalt är provuppsamlaren en sorbent som exempelvis aktivt kol, kiselgel, någon aktiverad polymer eller liknande. Vid miljöteknisk provtagning av luft med sorbent brukar sorbenten placeras i ett rör och en bestämd mängd luft suggs igenom adsorbenten. För att få en kontroll om adsorbenten blir mättad eller om luften pumpas för snabbt är en del provtagningsrör uppdelade i två separerade kammare: en för kontroll och en för provtagning (se figur 10). Kapaciteten för ett adsorbentrör kan förändras med mängden adsorptionsmedel i röret.

Adsorbentrör



Figur 10. *Principskiss över provtagningsrör vid aktiv provtagning (modifierad från Dräger produktkatalog).*

Förekomst av föroeningen i kontrollkammaren visar att provtagningskammaren har blivit mättad eller att flödet genom provtagaren har varit så snabbt att tiden för adsorption inte har räckt till. Volymen luft

som ska pumpas igenom, beror på koncentrationen av förorening i luften, adsorbentens kapacitet, och aktuell frågeställning.

Fördelar med en aktiv provtagning är:

- Mäter en koncentration i luften eftersom en bestämd mängd luft har analyserats.
- Provtagningen är snabb relativt passiv provtagning, vilket innebär att provsvaren kan fås snabbare.
- Kräver ingen kalibrering.
- Bra tidsupplösning.

Nackdelar är bland andra:

- Genomsugningshastigheten kan påverka förekomsten och adsorptionskapaciteten.
- Kan missa punktutsläpp på grund av att utsläppet sker annan tid än under provtagningen.
- Kan vara väderberoende.

Bestämningsmetoder

Enligt SIS (Swedish Standards Institut) hemsida fanns i oktober 2002, 74 st svenska standarder rörande ”Miljöteknik – Luft” (SIS 2002). Dessa standardmetoder omfattar de flesta bestämmningar av luftprover som används av olika laboratorier i landet.

Den rådande bestämningsmetoden för luft/gas bestämning är GC med lämplig detektor, beroende på frågeställning. Även en del emissionsmetoder utnyttjas med exempelvis IR eller laser som strålkälla. Föroreningen förs över från provtagningsutrustningen (någon typ av sorption) till en form som kan injiceras i analysinstrumentet eller föras förbi en detektor.

Direkta fältmetoder

Fältmetoderna som används bygger ofta på att någon strålningskälla aktiverar föroreningen och den bildade emissionen eller utsläckningen mäts.

LIDAR

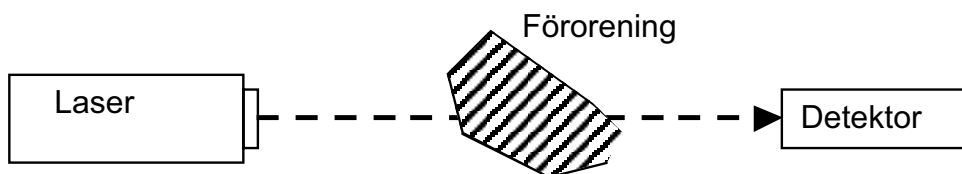
Lidar är ett samlingsnamn för tekniker som detekterar gaser och utför avståndsbestämning med hjälp av en ljuskälla. Lidar är en förkortning av engelskans light detection and ranging. Tekniken bygger på att en monokromatisk (en våglängd) ljusstråle sänds genom en förorenad luftmassa → föroreningen påverkar ljuset → med hjälp av reflekterande fotoner, absorberas, reflektion från partiklar kan man bland annat detektera föroreningen och kartlägga föroreningen tredimensionellt (Svanberg 1998). Vissa föroreningar kan bestämmas (t ex svaveldioxid, lättflyktiga kolväten,

ozon, kvicksilver), partikelspridning studeras och avstånd bedömas. På marknaden finns flera olika metoder för lidarmätningar som fluorescens-, raman-, mie-, differential- och absorptionslidar. Skillnaderna i metoderna ligger i att olika fysikaliska fenomen där ljusenergin absorberas eller omvandlas till en annan våglängd utnyttjas.

Vid absorptionsmätning är grundprincipen att ett ljus från en strålningskälla sänds mot en mottagare eller en reflektor (t ex spegel). En principuppställning av en absorptionslidar kan ses i figur 11. Hur mycket av ljuset av en bestämd våglängd som har absorberats av provmediet mäts med någon typ av detektor och medelkoncentrationen motsvarande föroreningen kan beräknas enligt Beer-Lamberts lag:

$$\ln(P_0/P_t) = 2R\delta(\lambda) N \text{ (Beer-Lambertslag)}$$

Där P_0 är transmissionen vid en av gasen ej absorberad närliggande våglängd (referens), P_t den på absorptionsvåglängden transmitterade intensiteten (hur mycket av ljuset som kan tas upp av gasen, föroreningen, som gått igenom utan att tas upp), $\delta(\lambda)$ gasens absorptionsvärsnitt, R sträckan och N gaskoncentrationen. Lagen kan även användas för andra media än gas till exempel vatten. En absorptionslidar kan mäta ett flertal olika gaser beroende på vilken strålningskälla som finns till buds t ex kvävedioxid, svaveldioxid, lättflyktiga kolväten, ozon, kvicksilver och kväveoxid (Svanberg 1993). En populär metod är en differentiell absorptionslidar (DIAL), där två våglängder transmitteras (sänds ut) samtidigt. Den ena våglängden är absorptionsvåglängden för sökt substans och den andra våglängden är en intilliggande våglängd som inte tas upp av sökt substans. Våglängd nummer två är till för att få kontroll över störningar, som spridning genom partiklar eller någon annan interferens som ej beror på absorptionsvåglängden.



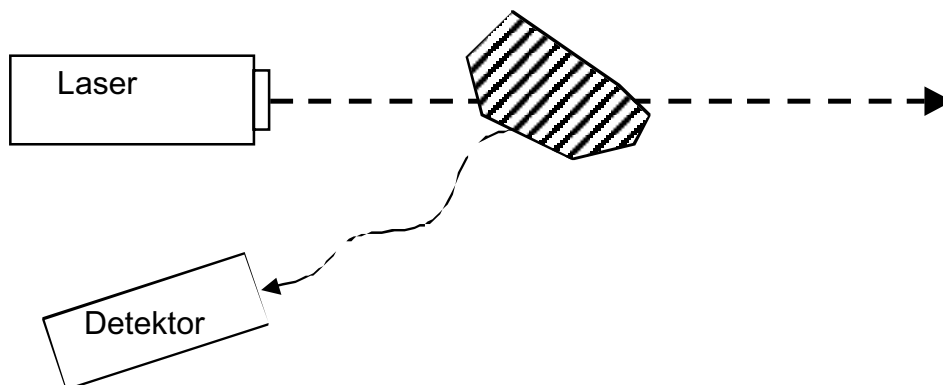
Figur 11. Principuppställning för en absorptionslidar

En avståndsbedömning kan göras genom att laserpulser transmitteras ut och ljus som sprids tillbaka fångas upp av en detektor (figur 12). Avståndet kan därefter beräknas enligt:

$$t=2R/c$$

där t är tiden för ljuset att komma tillbaka till detektorn, R är sträckan till det som sprider tillbaka och c är ljushastigheten (300 m/ μ sec). Genom att variera elevationsvinkeln (den vinkel som ljusets sänds ut i) kan en tredimensionell bild av exempelvis en rökplym göras. Läggs även en tidsaspekt in kan plymen följas, hur snabbt den rör sig, utbredningen, utseendet och även uppförande. Återspridningen av ljus kan bero på

reflektion, fluorescens, raman-spridning och mie-spridning. En principuppställning på hur ett lidarsystem som använder återspritt ljus kan se ut ses i figur 12.



Figur 12. Principuppställning för en lidar användande återspritt ljus

Mie-spridning är ljusets spridning i sfäriska aerosolpartiklar (små partiklar som svävar i luftmassan). Teorin är utvecklad av en tysk fysiker och den praktiska användbarheten av teorin har ökat betydligt med den ökande kunskapen om spridningens betydelse för klimat och sikt (Nationalencyklopedin 1998). Mie-spridningslidar har använts bland annat för att studera utsläpp av partiklar från vulkaner.

Raman-spridning bygger på en optisk effekt som uppkommer när monokromatiskt (en våglängd) ljus sprids från en molekyl. Vid sidan om den ursprungliga våglängden kommer strålningen att innehålla svaga så kallade sidoband av en annan våglängd. Dessa uppkommer genom att spridningen sker till andra energinivåer i molekylen än ursprungsnivån och olika energinivåer ger olika våglängder på utsänt ljus. År 1962 upptäcktes att Raman-spridningen kan stimuleras under inverkan av intensiva laserpulser (Nationalencyklopedin 1998). Detta gör att en viss våglängd kan förstärkas genom Raman-spridning av ljus av en närliggande våglängd med en laser. Raman-spridningslidar kan användas när det rör sig om höga koncentrationer på relativt korta avstånd (hundratals meter).

Vid fluorescenslidar utnyttjas det emitterade ljuset som avges när en exciterad molekyl faller tillbaka till sitt grundtillstånd (princip för fluorescens finns i kapitel 5 och figur 6). Strålningskällan avstäms till det sökta ämnets absorptionsvåglängd, dvs den våglängd som kan excitera sökt ämne. Våglängden som emitteras från det sökta ämnet är av en specifik våglängd och detektorn anpassas efter denna. Vid marknära mätningar förekommer ofta stora interferenser.

Reflektansspektroskopi är en teknik som använder reflexionen av en utsänd energi och bygger på att olika ytor reflekterar olika. Vid LIF-mätningar (Laser Inducerad Fluorescens) är det fluorescensen som mäts. Energin som sänds ut kan vara i form av Infrarött ljus (IR), mikrovågor, laser eller motsvarande. Tekniken används för skogskartering, skogsskador,

oljeutsläpp, alblomningar och liknande. Tekniken används normalt från flygplan eller satellit (Svanberg 1993).

Adsorbentrör

En del adsorbentrör har indikator i adsorbenten och en halt i luften kan därigenom direktbestämmas vid provtagningstillfället. Ofta ger indikatorn ett coulometriskt omslag som är lätt att avläsa. Metoden kan vara fördelaktig när det finns hälsorisker och ingen mer avancerad utrustning finns till hands.

8. Diskussion

Studien har visat att de analytiska kemisterna, fysikerna och andra grupper som konstruerat och utvecklat analysmetoderna/bestämningsmetoderna utförda på laboratorierna, ligger en bit före dem som arbetar inom miljösektorn. Likaså är de metoder som används vid mätningar i luft och vatten generellt sett längre komna än motsvarande metoder vid markundersökningar, och är därmed mer tillförlitliga. Detta kan bero på att intresset för marksystemen först på senare tid har blivit uppdagat ur föroreningssynpunkt. Marken är ett betydligt mer komplext och heterogent system än luft och vatten. Markföroreningar har i viss mån tidigare negligerats på grund av att föroreningen har varit dold, miljöeffekterna inte har märkts förrän efter en lång tid och saneringar har inte varit ekonomiskt försvarbara. Idag har samhället en ökad miljömedvetenhet och sambanden mellan de olika systemen syns mera klart. Dessutom har platsbehov och grundvattenföroreningar även påvisat vikten av att åtgärda markföroreningar och se över framtiden deponier. Ett flertal politiker har även påbörjat ett arbete för ett mer hållbart samhälle, vilket med stor sannolikhet kommer att bidra till att miljömättekniken utvecklas.

Olyckor

I det ideala samhället sker inga olyckor, men tyvärr så är vårt samhälle fortfarande långt därifrån. Olyckor kommer att inträffa trots att Räddningsverket, Vägverket, Banverket, Naturvårdsverket, länsstyrelser, kommuner och flera andra aktörer arbetar för att de ska undvikas. Vid en olycka kommer miljön att påverkas på något sätt. Påverkan kan vara i indirekt form genom att resurser förbrukas vid nytillverkning av det som har förstörts. Det kan också ske direkta utsläpp av miljöstörande ämnen vid exempelvis en tankbilsolycka eller vid bränder och brandbekämpning.

En av räddningstjänstens viktigaste uppgifter, förutom att rädda liv, egendom och miljö, är att informera allmänheten och beslutstagare. Vid direkta utsläpp bör skadeverkningar försöka att begränsas mest möjligt så snart som möjligt. För att kunna begränsa skadorna och informera allmänheten och beslutstagare behöver räddningstjänstpersonalen information för att underlätta eller i vissa fall möjliggöra arbetet. Information kan fås på många sätt, och erfarenhet av liknande situationer är viktig. Samhället kommer inte att ha resurser att låta alla skaffa sig erfarenhet på detta sätt, utan en effektiv överföring av erfarenhet bör ske. Ett sätt att få över informationen till nästa generation är en bra dokumentation.

Även med en bra erfarenhet krävs ofta data från olycksplatsen för att kunna göra en riktig bedömning. För att få dessa data bör en del av kommunernas personal utbildas att ta relevanta prover och kunna utföra en del fältanalyser. Vissa beslut kan heller inte vänta, därför behöver kommunen snabba svar på vissa analyser/bestämnings, och dessa svar kan ibland fås genom en fältanalys om rätt parameter att mäta kan hittas. Viktigt vid både fältmätning

och provinsamling är att den som tar proverna eller gör fältmätningen är väl förtrogen med sin uppgift och känner till fördelar och brister med den metod han eller hon använder.

Trots att arbetet ofta betecknas av snabba beslut, bör det inte negligeras vikten av att ha bra grunddata till en databas för en långtidsanalys av situationen. Databasen kan ge viktig information i framtiden till liknande händelser. Data kan också användas i modellarbete för att kunna förutse förloppet vid nästa situation. Om vidare provtagning sker på samma plats kommer databasen att ge ett bra underlag för att visa effekterna av vidtagna åtgärder. En uppföljning bör för övrigt alltid ske av ett olycksfall där ett utsläpp har skett.

Metoder för Räddningsverket

I det akuta skedet kommer Räddningsverket främst att ha behov av snabba kvalitativa metoder där specifika ämnen snarare än översiktlig kartläggning av ämnesgrupper, prioriteras. Även någon generell screeningmetod för att få en bättre bild av spridningsförloppet kan vara aktuell.

Generellt kan sägas att Räddningsverket har nytta av flera olika metoder. Det finns behov av metoder som snabbt indikerar om det finns en hög risk av ett specifikt ämne inom området, typ GC, immunoassay, vissa adsorptionsrör eller mikrotox, för snabba beslut. Det finns ett behov av korrekta data för långsiktiga beslut och en bra dokumentering av området, vilket kan nås genom både direktmätningar med exempelvis GC, LIDAR-teknik, optoder eller genom en relevant provtagning. Dessutom finns det behov att se hur spridningen av ett aktuellt ämne kommer att ske, vilket kan ske genom att mäta olika meteorologiska och hydrologiska parametrar som vindriktning, vattenföring, luftfuktighet och så vidare. Det ska heller inte glömmas att modellverktyget kan och bör användas för att förutse nya scenarion och ge förståelse för hur en äldre förorenad plats har utvecklats. Nedan följer ett par förslag på metoder.

Mark

För markanalyser vid akuta tillfällen kan en metod baserad på immunoassay eller GC vara att föredra. Båda metoderna är snabba och ger ett kvalitativt svar om misstänkt förorening finns på platsen. Nackdelarna är att immunoassay är en dyr metod och inte alltid helt tillförlitlig; till exempel så kan temperatur och lagring ge stora skillnader i resultat. Utvecklingen av metoden är dock snabb och tillförlitligheten ökar. Nackdelen med GC är att metoden kräver en duktig kemist samt att det krävs en del prepareringsarbete med proverna, beroende på vad som ska analyseras. Fördelen med metoden är att den är erkänd och räknas till en av de bästa separeringsmetoder som finns för relativt flyktiga ämnen. En GC med rätt detektor och rätt skött är ett tillförlitligt instrument som ger tillförlitliga data.

För dokumentering, senare sanering och modellarbete är, förutom direktmätningar, provtagning ett viktigt redskap. För att få någon form av

kartläggning och spridningsförlopp kan en metod baserad på konduktivitet eller någon fluorescensmetod användas. Vilken metod som används är beroende på förväntad förorening. Viktigt för spridningen i mark är även att undersöka vattenmängder och vattenrörelser i området. Hur mycket vatten rör sig i området; släckvatten, nederbörd och grundvatten bör kontrolleras. Hur och vart vattnet rör sig i diken, ledninggångar, vattendrag, sjöar och grundvattenströmmar är en fördel att känna till för spridningsberäkningar.

Vatten och luft

Vatten och luft har normalt en snabb omsättningstid vilket gör att tyngdpunkten skjuts över mer på direktmetoder för eventuella åtgärder. Övrig provtagning är mer för att dokumentera och för modellarbete.

Direktmetoderna som kan tänkas angående vatten är immunoassay med samma kommentar som tidigare (se ovan), optoder som har en snabb utveckling och ger snabba svar, och även här en undersökning med GC. Även om en provtagning med följande laboratorieanalys är för långsam för beslut av eventuell sanering i första skedet, så har data en stor betydelse för dokumentation, modellarbete och en eventuell åtgärd på en recipient i ett senare skede. Likväl som för markföroreningar är det av stor vikt att ha kontroll/förståelse av vattenmängder och olika vattenvägar.

Luftföroreningar är snabba. En mätning av rökgaser eller ett gasutsläpp kan ske med någon typ av LIDAR-teknik för att få reda på innehåll (om inte känt), rörelseriktning, hastighet och utspädning. Det första beslutet är att ta reda på omfattningen, för att kunna informera allmänheten om en luftförorening är hälsofarlig och eventuella åtgärder. Detta gäller exempelvis vid brand, stora gasutsläpp, stadsluft och vid andra tillfällen där allmänheten kan tänkas oroas. Även betydelsen av ett besked om att ett utsläpp är ofarligt ska inte förringas.

Här följer en kort lista med önskemål, begränsningar och brister, som skulle underlätta betydligt om de blev bearbetade och genomförda. Allt kommer inte att gå att genomföra, och en del punkter borde tillföras, men det är dock en start i ett långsiktigt arbete.

- Kommunikation mellan räddningstjänstpersonal, provtagare och de som utvärderar. Ofta ligger svårigheter i brist på kommunikation, i vissa situationer hinns det inte med och i vissa situationer saknas planering eller viljan.
- Kännedom om metodernas begränsningar hos planerare, operatörer och utvärderare. Alla kan inte ha all kunskap även om det vore önskvärt, men en ökad kunskap och kommunikation är ett gott steg på vägen.
- Kunskap om spridningsprocesser. Liljedahl (1996) tar upp betydelsen av spridningsprocesserna, och en ökad kunskap däröver är önskvärt.
- När provsvaren är fel från de ackrediterade laboratorierna ligger felet oftast inte i bestämningsmetoden.

- En test/utvärdering av de vanligaste fältmetoderna. Fältmetoder idag används relativt urskiljningslöst och tyvärr ses ett provresultat ofta som sanningen. En del av fältmetoderna behöver rejäla genomgångar av kunnig personal.
- Kunskap om relevant statistik hos planerare och utvärderare, vilket gör att det blir lättare att försvara eventuella åtgärder.
- Kunskap om provtagningsförfarande för aktuellt ämne. Ett flertal provtagningar utförs på fel sätt vilket förstör provet.
- Ett standardiserat sätt att ta prover och utföra mätningar. Vetenskapen är inte fulländad, därför kommer metoder att utvecklas konstant. I ett standardiserat mät- och provtagningsförfarande kan alltid värden jämföras och tidigare felaktigheter kan möjligtvis omräknas till gällande metod.
- Utveckla modellverktyg för att förutsäga effekter. Med bra data kan även bra modeller utvecklas, vilka kan underlätta för en beslutstagare att fatta riktiga beslut.
- En fungerande dokumentation. Detta är nödvändigt för att ta del av tidigare undersökningar och för att undvika att tidigare gjorda misstag upprepas.

9. Litteraturförteckning

Arner, M. 2002. Mätosäkerhet, kalibrering, fortplantning och R & R-studier. Studentlitteratur Lund. ISBN 91-44-04103-9.

Babar, M. 2002. Methodology for In-situ analysis of soils, contaminated with cutting fluids. Master thesis 2002:8, Chalmers university of technology, Göteborg, Sweden.

Back, P-E. 2001. Sampling strategies and data worth analysis for contaminated land. Varia 500, Statens geotekniska institut.

Berntsson, M., Tengberg, A., Hall, P.O.J. och Josefson, M: 1997. Multivariate experimental methodology applied to the calibration of a Clark type oxygen sensor. *Analytica Chimica Acta* 355:43-53.

Campell, W.J. 1978. X-ray Spectroscopy. In *Instrumental Analysis*. Ed. Bauer, H.H., Christian G.D. och O'Reilly, J.E. Allyn och Bacon, Inc. ISBN 0-205-05922-8.

Cheng, K. L. och Prather II, J. W. 1978. Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy. In *Instrumental Analysis*. Ed. Bauer, H.H., Christian G.D. och O'Reilly, J.E. Allyn och Bacon, Inc. ISBN 0-205-05922-8.

Davison, W., Fones G.R. och Grime G.W. 1997. Dissolved metals in surface sediment and microbial mat at 100 µm resolution. *Nature* 387:885-888.

Dexsil 2002. Petroflag. <http://www.techstuff.com>, besökt september 2002.

Dvorac, M. 2000. Miniature membrane inlet gas chromatograph for cone penetrometers. EPA 68D99040. <http://www.epa.gov>, Besökt november 2002.

EPA. 1997. Field methods for the analysis of petroleum hydrocarbons. United states Environmental Protection Agency. EPA-542-R-97-011. <http://www.epa.gov>, Besökt september 2002.

EPA. 1998a. Mercury in soil by immunoassay. Standard method 4500, United states Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov>, Besökt september 2002.

EPA. 1998b. Triazin herbicides as atrazin in water by quantitative immunoassay. Standard method 4670, United states Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov>, Besökt september 2002.

EPA. 2000. Screening solid samples for volatile organics. Standard method 3815, United States Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov>, Besökt september 2002.

Erlich, P.R., Erlich, A.H. och Holdren, J.P. 1977. *Ecoscience: Population, resources, environment*. W.H. Freeman, San Francisco.

Fones G.R., Davison W., Holby, O., Jorgensen, B.B. och Thamdrup B. 2001. High-resolution metal gradients measured by in situ DGT/DET deployment in Black Sea sediments using an autonomous benthic lander. *Limnology Oceanographic*. 46:982-988.

Gilbert, R.O. 1987. *Statistical methods for environmental pollution monitoring*. Van Nostrand Reinhold, New York.

Glud R.N., Holby, O., Hoffman, F., och Canfield, D. 1998. Benthic mineralisation and exchange in arctic sediments (Svalbard, Norway). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 173: 237-251.

Glud, R.N., Tengberg, A., Kühl, M., Hall, P.O.J., Klintman, I. och Holst, G. 2001. An in situ instrument for planar O₂ optode measurements at benthic interfaces. *Limnology and oceanography* 46: 2073-2080.

Greef, O., Glud, R.N., Gundersen, J., Holby, O. och Jørgensen B.B. 1998. A benthic lander for tracer studies in the sea bed: *in situ* measurements of sulfate reduction. *Continental shelf research*. 18:1581-1594.

Holby, O. 1991. *Biogeochemical processes in fish farm deposits and Weddell sea sediments*. Doktorsavhandling, Göteborgs universitet. ISBN 91-7032-544-8.

Holby, O., Larsson, L., Möller, B. och Tremblay, M. 2000. *Miljösonder för miljögeotekniska undersökningar*. Provnings, utvärdering och anpassning till svenska förhållanden. Bygghälsningsrådet, Dnr: 1-9803-193.

Holby, O. och Myrhede, E. 2000. Use of Fuel fluorescence Detector (FFD) in environmental studies of former petrol station sites. NGM-2000, XIII Nordiska geoteknikermötet, Helsinki.

Holby, O. och Nilsson, U. 2000. *Undersökning med avseende på kolväteföreningar med FFD-sond längs två spår vid Limmared station*. Statens geotekniska institut, Dnr 2-0004-0290.

Huber, C., Klintman, I., Krause, C., Werner, T. och Wolfbeis, O. 2001. Nitrate-selective optical sensor applying a lipophilic fluorescent potential-sensitive dye. *Analytica Chimica Acta* 449: 81-93.

Hulth, S., Aller, R.C., Engström, P. och Selander, E. 2002. A pH-plate fluorosensor (optode) for early diagenetic studies of marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 47:212-220.

IVL 2002. IVL Svenska miljöinstitutet AB. <http://www.ivl.se>. besökt september 2002

Klintman, I., Meyer, V. och Kühl, M. 1995. Fiber-optic oxygen microsensors, a new tool in aquatic biology. *Limnology and Oceanography* 40(6): 1159-1165.

Liljedahl B. 1996. Yttre faktorerers inverkan på miljökonsekvenser vid olyckor. FoU rapport, Räddningsverket, Karlstad

Lindell, B. 1993. Moderna principer för dosbegränsning och deras betydelse för miljömätningar. *Miljömätteknik*, ed. Grimvall, G. och Lindgren, O. Ingenjörsvetenskapsakademien och studentlitteratur. ISBN 91-44-36901-8.

Lindgren, R. 1993. Oxygen in seawater, chemical determination and application to polar oceanography. Doktorsavhandling Göteborgs Universitet, ISBN 91-7032-793-9

Marshall, D. 2002. Reducing the costs of cleaning up contaminated manufactured gas plant sites by using on-site PAH and TPH immunoassay tests. SDI Europé Limited (manuscript).

Miller, J.C. och Miller, J.N. 1993. *Statistics for analytical Chemistry*, Ellis Horwood, England.

Nationalencyklopedin 1998. Nationalencyklopedin, Bra Böcker AB.

Nazaroff, W. W. och Alvarez-Cohen, L. 2001. *Environmental Engineering Science*. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-14494-0.

Renare Mark. 2002. Nätverket renare marks vårmöte 19-20 mars.

Renman, L. 1999. *Instrumentella Separationsmetoder, kromatografi och kapillärelektrofores*. Undervisningskompendie, Karlstads universitet.

Renman, L. 2000. *Grundläggande terminologi, metodik och statistik för analytiska kemister*. Undervisningskompendie, Karlstads universitet.

Rosén B., Carling M., Nilsson G. och Nilsson M. 2001. Utsläpp i samband med olyckor. Metodutveckling av provtagning vid räddningstjänst. Räddningsverket. ISBN 91-7253-136-3.

Sauck W., Atekwana E. och Nash M. 1998. High conductivities associated with an LNAPL plume imaged by integrated geophysical techniques. *J. Eng. Environ. Geo-physics*, Vol. 2. nr 3.

Schenk, G.H. 1978. Molecular fluorescence and phosphorescence. In Instrumental Analysis. Ed. Bauer, H.H., Christian G.D. och O'Reilly, J.E. Allyn och Bacon, Inc. ISBN 0-205-05922-8.

SGF. 1996. Geoteknisk fälthandbok. Allmänna råd och metodbeskrivningar. Svenska geotekniska föreningen. Rapport 1:96.

SGF. 2001. Fälthandbok: Miljötekniska markundersökningar. SGF rapport 1:2000. Svenska geotekniska föreningen. ISSN 1103-7237

SNV. 1994. Vägledning för miljötekniska markundersökningar. Del I: Strategi. Del II: Fälthandbok. Statens Naturvårdsverk rapport 4310 + 4311. ISBN 91-620-4311-0 och ISBN 91-620-4310-2.

SNV. 1999a. Förorenade områden, bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Statens Naturvårdsverk rapport 4918. ISBN 91-620-4918-6.

SNV. 1999b. Grundvatten, bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Statens Naturvårdsverk rapport 4915. ISBN 91-620-4915-1.

SNV. 2002. Handbok för miljöövervakning. <http://www.Naturvardsverket.se>. besökt september 2002.

SIS 2002. Swedish Standards Institut. <http://www.SIS.se> Besökt oktober 2002.

SS ISO 8402. 1994. Kvalitetsledning och kvalitetssäkring – terminologi. Svenskstandard. SS ISO 8402:1994.

Strangeways, I. 2000. Measuring the natural environment. Cambridge university press. ISBN0 521 57310 6.

Svanberg, S. 1993. Miljömonitoring med optisk mätteknik. Miljömetteknik, ed. Grimvall, G. och Lindgren, O. Ingenjörsvetenskapsakademien och studentlitteratur. ISBN 91-44-36901-8.

Svanberg, S. 1998. Nationalencyklopedin, Bra Böcker AB.

Svensson, M. och Möller, B. 2001. Geophysics in soil mechanics –in situ shear moduli determined by SASW-technique and more traditional geotechnical methods. Statens geotekniska institut, Sverige. Varia 508.

Ward K. 1996. A review of environmental cone penetration probes. SGI, Varia 456. Statens geotekniska institut, Linköping, Sweden.

Warfvinge P. 1997. Miljö kemi. KFS i Lund AB. ISBN 91-885558-18-5.

Wenzhöfer, F., Holby, O. och Kohls, O. 2001b. Deep penetrating benthic oxygen profiles measured *in situ* by oxygen optodes. Deep-sea Research 48: 1741-1755.

Wenzhöfer F, Adler M, Kohls O, Hensen C, Strotmann B, Boehme S, Schulz HD. 2001a. Calcite dissolution driven by benthic mineralization in the deep-sea: In situ measurements of Ca²⁺, pH, pCO₂ and O₂. Geochimica cosmochimica acta 65: 2677-2690

Winkler, L.W. (1888). Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoff. Ber. Dtsche Chem. Ges. 21: 2483-2854..

10. Förkortningar och facktermer

| | |
|------------------|---|
| Adsorption | fastnar på en yta |
| Aerosol | Partikel i gas som har en neutral svävförmåga. |
| Anjon | Negativt laddad jon |
| Anomali | avvikelse |
| Antropogen | Av människan orsakad. |
| AOX | Adsorberbart organiskt bunden halogen |
| BOD | Biological oxygen demand, biologisk syreförbrukning |
| BTEX | Bensen, Toluen, Etylbensen, Xylen |
| COD | Chemical oxygen demand, kemisk syreförbrukning |
| CPT | Spetstrycksondering |
| Diagenes | Omvandling |
| Elektronacceptor | Tar emot en elektron vid en kemisk reaktion |
| Emitterar | Avger energi |
| Empiriskt | Genom försök (erfarenhetsmässigt) |
| EOX | Extraherbart organiskt bunden halogen |
| Exciterar | tillförs energi |
| FID | Flammjonisationsdetektor |
| Foton | Elektromagnetiska fältets minsta energikvantum, ”energipartikel” |
| GC | Gaskromatograf |
| Halogen | Grupp i periodiska systemet som saknar en elektron i ”yttersta skalet” (F, Cl, Br, I och At). |
| Heterogen | Innehåller olika beståndsdelar. |
| Interferens | Inbladning, störning |
| Intermittent | Återkommande |
| IR | Infrarött |
| Joner | Laddade atomer eller molekyler |
| Katjon | Positivt laddad jon |
| Kompaktion | Sammanpackning, göra tätare. |
| Konduktivitet | Ledningsförmåga |

| | |
|-------------------|--|
| Konjugerade | återkommande |
| Kontamineras | Förorenas |
| Korskontaminering | Förorening förs över från annan nivå eller provpunkt |
| Matris | Bakgrundsmedium som omger ett ämne |
| Metabolism | Ämnesomsättning |
| Monitoring | Återkommande mätningar för övervakning. |
| MS | Masspektrometer |
| Optode | Mätmetod, använder ljusledare och fluorescens quenching |
| Oxidation | Ett ämnes oxidationstal ökar, syre sätts till eller väte tas bort. |
| PAH | Polycyaromatiska kolväten |
| PCB | Polyklorerade bifenyler |
| Permeabilitet | Genomsläpplighet |
| PID | Fotojonisationsdetektor |
| Quenching | utsläckning, fysik: när något släcker ut ett ljus |
| Reduktion | Ett ämnes oxidationstal minskar, syre tas bort eller väte sätts till |
| Resistivitet | Motstånd |
| Signifikant | Säkerställd |
| Stokastisk | Slumpmässig |
| Turbiditet | ”grumlighet” |
| Transmittans | Genomsläpplighet |
| Transmitteras | Förs igenom |
| Validering | Process som visar att något är riktigt |
| VOC | Lättflyktiga organiska kolväten |

Räddningsverket, 651 80 Karlstad
Telefon 054-13 50 00, fax 054-13 56 00. www.srv.se

Beställningsnummer P21-454/04. Fax 054-13 56 05
ISBN 91-7253-247-5