

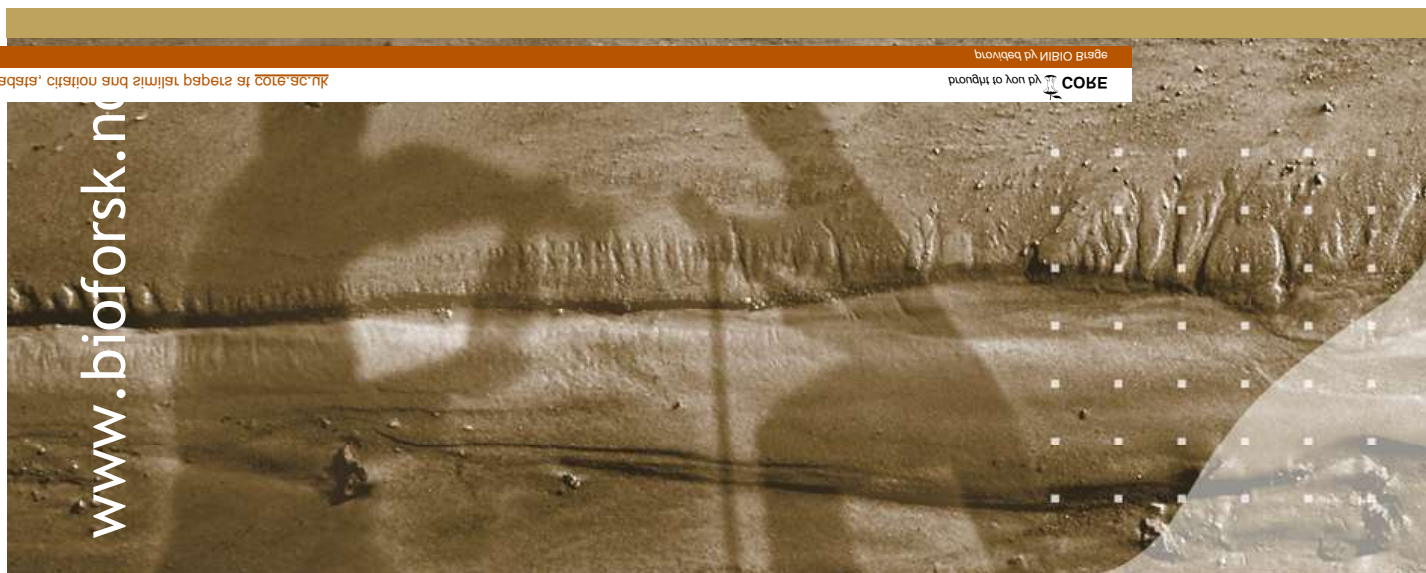
BIOFORSK RAPPORT

Vol. 1 Nr. 01/2006

Bruk av passive prøvetakere i forbindelse med risikovurdering av forurenset grunn

Praktisk veiledning til prøvetaking av hydrofobe organiske forbindelser og metaller

Thomas Hartnik, Carl Einar Amundsen
Bioforsk Jord og miljø





Senter for jord og miljø

Hovedkontor:

Fredrik A. Dahls vei 20,
1432 Ås
Tel. 64 94 70 ??
Fax 64 94 70 ??

Besøksadr.: Saghellinga (UMB campus)

Senter for jord og miljø

Avdeling Ås
Fredrik A. Dahls vei 20, 1432 Ås
Tel. 64 94 81 00
Fax 64 94 81 10

Besøksadr.: Saghellinga (UMB campus)

<i>Tittel/Title:</i> Bruk av passive prøvetakere i forbindelse med risikovurdering av forurenset grunn - Praktisk veiledning til prøvetaking av hydrofobe, organiske forbindelser og metaller Use of passive samplers in environmental risk assessment of contaminated sites - practical guide for sampling of hydrophobic organic compounds and metals
<i>Forfatter(e)/Autor(s):</i> Thomas Hartnik, Carl Einar Amundsen

<i>Dato/Date:</i> 02.01.2006	<i>Tilgjengelighet/Availability:</i> Åpen	<i>Prosjekt nr./Project No.:</i> 4244	<i>Arkiv nr./Archive No.:</i> Arkivnr
<i>Rapport nr./Report No.:</i> 01/2006	<i>ISBN-nr.:</i> 82-17-00000-X 978-82-17-00000-6	<i>Antall sider/Number of pages:</i> 22	<i>Antall vedlegg/Number of appendix:</i>

<i>Oppdragsgiver/Employer:</i> Statens Forurensningstilsyn (SFT)	<i>Kontaktperson/ Contact person:</i> Sjur Andersen
---------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------

<i>Stikkord/Keywords:</i> Passive prøvetakere, SPMD, DGT, spredning, helse- og miljøfarlige forbindelser, tungmetaller, prøvetaking, biotilgjengelighet Passive samplers, SPMD, DGT, pollutants, heavy metals, sampling, bioavailability, leaching, spreading	<i>Fagområde/Field of work:</i> Jordforurensning Soil pollution
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------

<i>Sammendrag:</i> Passive prøvetakere som SPMD (semipermeable membraner) og DGT-metallprøvetakere (Diffusive Gradients in Thin Films) prøvetar den biotilgjengelige andelen av henholdsvis hydrofobe organiske forbindelser og metaller i overflatevann, grunnvann og jord. Prøvetakerne kan brukes i forbindelse med kildesporing av forurensninger på land og i vann, spredningsundersøkelser av forurensninger i grunnen og biotilgjengelighetsstudier. Denne rapporten gir en praktisk veiledning i bruk av SPMD og DGT i vann og jord. Det presenteres aktuelle anvendelsesområder i forbindelse med risikovurdering av forurenset grunn, hvilke begrensninger som disse prøvetakingsmetodene har, samt en praktisk orientering om installasjon, prøvetaking og transport av prøvetakerne. Rapporten beskriver kun elementære prøvetakingsmetoder som utføres med kommersielt tilgjengelige standarddimensjoner av prøvetakerne.

Summary:

Passive samplers like SPMD (semipermeable membrane devices) and DGT-samplers (Diffusive Gradients in Thin Films) sample the bioavailable portion of respectively hydrophobic organic compounds and metals in surface waters, groundwater and soil. The samplers are used to identify contamination sources both on land and in water, to study spreading of pollutants in soil and to estimate bioavailable portions in soil. This report provides a practical guide for the use of SPMD and DGT in water and soil. It presents relevant areas of application that can be utilized in environmental risk assessment of contaminated soil, limitations of the presented methods, as well as a practical guide for installation, sampling, storage and transport of the samplers. The report only describes basic sampling methods that employ commercial available samplers with standard configuration.

Ansvarlig leder/Responsible leader

Prosjektleder/Project leader

.....
Roald Sørheim

.....
Thomas Hartnik

Innhold

1.	Sammendrag.....	2
2.	Innledning	3
2.1	Virkemåte av semipermeable membranprøvetaker (SPMD)	3
2.2	Virkemåte av DGT	4
2.3	Anvendelsesområder	6
2.3.1	Kildesporing	6
2.3.2	Anslag av gjennomsnittlig (tidsintegrerte) konsentrasjonen av løselig stoff i vann	6
2.3.3	Oppkonsentrering av biotilgjengelige forbindelser til etterfølgende toksisitetstesting eller TIE-prosedyrer	6
2.3.4	Hvilke forbindelser kan overvåkes med SPMD og DGT	7
2.3.5	Hvilke medier kan prøvetas	8
3.	Praktisk bruk av SPMD OG DGT	11
3.1	Prøvetaker	11
3.1.1	Metallprøvetaker (DGT)	11
3.1.2	Semipermeable membranprøvetaker (SPMD)	11
3.2	Transport og lagring	12
3.2.1	Metallprøvetaker (DGT)	12
3.2.2	Semipermeable membranprøvetakerer	12
3.3	Krysskontaminering	12
3.3.1	Metallprøvetaker (DGT)	12
3.3.2	Semipermeable membranprøvetakerer (SPMD)	13
3.4	Installasjon og prøvetaking	13
3.4.1	Overflatevann	13
3.4.2	Grunnvann	15
3.4.3	Jord	17
4.	Referanser	20
5.	Viderførende litteratur	21

1. Sammendrag

Passive prøvetakere som SPMD (semipermeable membraner) og DGT-metallprøvetakere (Diffusive Gradients in Thin Films - DGT) prøvetar den biotilgjengelige andelen av henholdsvis hydrofobe organiske forbindelser og metaller i overflatevann, grunnvann og jord. Prøvetakerne kan brukes i forbindelse med kildesporing av forurensninger på land og i vann, spredningsundersøkelser av forurensninger i grunnen og biotilgjengelighetsstudier. Denne rapporten gir en praktisk veiledning i bruk av SPMD og DGT i vann og jord. Det presenteres aktuelle anvendelsesområder i forbindelse med risikovurdering av forurenset grunn, hvilke begrensninger som disse prøvetakingsmetodene har, samt en praktisk orientering om installasjon, prøvetaking og transport av prøvetakerne. Rapporten beskriver kun elementære prøvetakingsmetoder som utføres med kommersielt tilgjengelige standarddimensjoner av prøvetakerne.

2. Innledning

2.1 Virkemåte av semipermeable membranprøvetaker (SPMD)

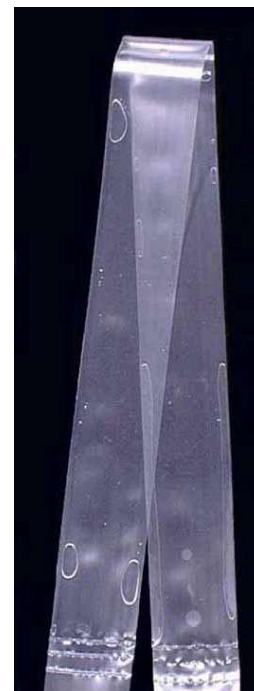
SPMD brukes som passiv prøvetaker for lite vannløslige forbindelser som har en stor affinitet til fett (upolare forbindelser) og som derfor kan oppkonsentreres i vann- og jordlevende organismer. SPMD består av en tynn slange av polyetylen som er fylt med triolein, et høymolekylært fettstoff som finnes i mange akvatiske organismer. Membranen av LD-polyetylen inneholder porer med en størrelse på 1 nm som gjør det mulig at molekyler med en molekylmasse mindre enn 600 g/mol diffunderer gjennom membranen (Huckins et al., 1993). Forbindelser som er bundet til løste organiske humusstoffer (DOC) eller partikler kan derfor ikke passere membranen. Permeabiliteten av SPMD-membranen tilsvarer den av biomembraner ($\approx 0,98$ nm) (Opperhuizen et al., 1985), dvs. SPMD tar opp forbindelser med den samme størrelsen som mange vann- og jordlevende organismer. Kapasiteten til SPMD til å ta opp organiske forbindelser øker med oktanol-vann-koeffisienten (K_{ow}). Jo mindre vannløslig en forbindelse er, desto høyere er evnen til å ta opp forbindelsen i SPMD. Dette medfører at også svært lave konsentrasjoner av en organisk forbindelse i vann (under deteksjonsgrensen for mange kjemiske analyseinstrumenter) anrikes i SPMD og kan dermed detekteres.

Opptak av hydrofobe forbindelser i SPMD kan beskrives i tre faser: en lineær startfase hvor konsentrasjonen i SPMD øker proporsjonalt med konsentrasjonen i vann og eksponeringstid; deretter en krumlinjet fase som beskriver overgangen mellom lineær og likevektsfase, og til slutt en likevektsfase der konsentrasjonen i SPMD ikke endrer seg over tid. Konsentrasjonen av en forbindelse i SPMD vil alltid være proporsjonal med konsentrasjonen av oppløst forbindelse i vannfasen. Opptak av hydrofobe forbindelser med en $\log K_{ow} > 4,9$ er vanligvis lineær ved en eksponeringstid ≤ 30 dager. Forbindelser med en $K_{ow} < 4,9$ antas å være i likevekt ved en eksponeringstid ≤ 30 dager. Konsentrasjonen av en løst organisk forbindelse i vann kan estimeres ut fra akkumulert mengde i SPMD ved hjelp av følgende ligning:

$$C_W = \frac{C_{SPMD}}{K_{SPMD/Vann}} \cdot \left(1 - e^{\frac{-R_S \cdot t}{V_{SPMD} \cdot K_{SPMD/Vann}}} \right),$$

hvor C_W og C_{SPMD} er konsentrasjonen i henholdsvis vann og SPMD (relatert til volum), R_S er volum av vann som tømmes av SPMD per dag (verdi kan hentes fra litteraturen (f.eks. Huckins et al. (, 2002)), V_{SPMD} er volum av SPMD (standard SPMD: 0,0047 L) og $K_{SPMD/Vann}$ er fordelingskoeffisient mellom vann og SPMD ved likevekt (verdi kan hentes fra litteraturen (f.eks. Huckins et al. (Huckins et al., 2002))).

Konsentrasjonen av en forbindelse i vann er i naturen sjelden konstant men vil variere avhengig av klimatiske forhold og utslippsmønstre. Vannkonsentrasjonen som bestemmes på bakgrunn av akkumulert forbindelse i SPMD er derimot en tidsvektet gjennomsnittskonsentrasjon som tar hensyn til i hvor lang tid en konsentrasjon har forekommet i vannet i løpet av eksponeringsperioden. Den anslåtte gjennomsnittskonsentrasjonen sier ikke noe om hvor lang tid en bestemt konsentrasjon har forekommet i vannfasen.



Figur 1:
semipermeabel
membran fylt med

Opptaksraten av en forbindelse i SPMD er avhengig av diffusjonen gjennom SPMD-membranen og endrer seg ikke med pH-verdi, ledningsevne eller andre kjemiske egenskaper av vannet. Ved en vannstrømning > 10 m/t påvirkes den heller ikke av strømningshastigheten. Imidlertid endrer opptaksraten seg med temperatur og påvirkes av belegg med organisk materiale eller utfellinger på membranen. Ved lav strømningshastighet < 10 m/t vil også den stillestående vannfilmen langs SPMD-membranen påvirke opptaksraten fordi forbindelsene må diffundere både gjennom vannfilmen og SPMD-membranen.

For å kompensere for endringer i opptaksraten under feltforhold er det tilsatt flere referanseforbindelser til fettfasen i SPMD som fungerer som en kalibreringsstandard under feltforhold. Disse referansestoffene er ofte deuterium-merkede forbindelser med ulik vannløselighet (log K_{OW} mellom 4,5 og 7). Referanseforbindelsene vil i løpet av eksponeringstiden diffunderer gjennom SPMD-membran og ut i vannfasen og konsentrasjonsendringen i løpet av eksponeringstiden brukes til å bestemme forsvinningsraten for referanseforbindelsen. Forsvinningsraten i felt kan være forskjellig fra den som er målt under standardiserte laboratorieforhold. Denne forskjellen brukes til å korrigere opptaksratene for de ulike forbindelsene som prøvetas med SPMD. Opptaksratene er publisert for ulike grupper forbindelser, for eksempel PAH, PCB, PCDD/F, klorerte pesticider og organofosfater.

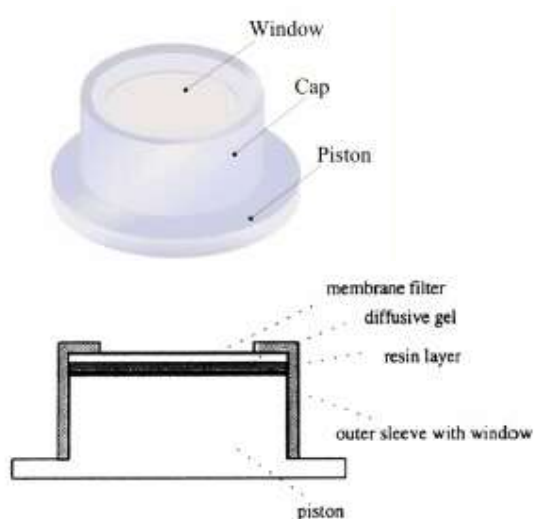
SPMD prøveta kun den andelen av organiske forbindelser som er oppløst i vannfasen. Denne andelen ansees å være den biotilgjengelige andelen som kan tas opp av jord- og vannlevende organismer. Det er derfor nærliggende å anta at opptak i SPMD gir et godt bilde på bioakkumulering i ulike organismegrupper. I laboratorieforsøk er det funnet god korrelasjon mellom opptak i SPMD og opptak i fisk og skjell, men i felt er det vanskeligere å finne en god korrelasjon mellom opptak i SPMD og organismer. Opptak av hydrofobe forbindelser via fôr, lang tid til etablering av likevekt mellom vannfase og SPMD, metabolisme av forbindelser i organismer og andre biologiske faktorer som kontrollerer akkumulering av hydrofobe forbindelser i organismer forklarer noe av forskjellen mellom opptak i SPMD og bioakkumulering. Bioakkumulering mellom ulike organismegrupper kan også i stor grad variere.

Mer detaljert informasjon om SPMD, deres virkemåte og anvendelsesområder finnes under http://wwwaux.cerc.cr.usgs.gov/SPMD/SPMD-Tech_Tutorial.htm.

2.2 Virkemåte av DGT

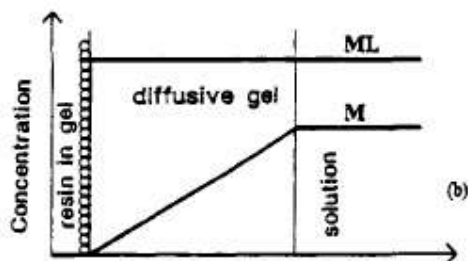
DGT står for "diffusive gradients in thin films" og er en metode for til å måle konsentrasjonen av frie metallforbindelser og labile metallkomplekser i vassdrag, grunnvann, sedimenter og jord.

Metoden bygger på prinsippet om at metallioner og labile (svakt bundete) metallkomplekser diffunderer gjennom en gel av kjent tykkelse og bindes til et ionebyttemateriale (Chelex) (se figur 2). Der blir metallionene akkumulert og kan måles med etablerte analytiske metoder som AAS eller ICP. Diffusjonsgelen som ionene diffunderer gjennom før de når ionebyttematerialet, er vanligvis 0,8 mm tykt og dette hemmer massetransport av ionene til ionebytteren. Dermed kontrolleres transporten av ionene til ionebytteren av diffusjonen gjennom diffusjonsgelen og kun i mindre grad av strømningsforholdene i strømmende vassdrag. Når metallionene når ionebytte gelen blir de øyeblikkelig kompleksert og konsentrasjonen av frie ioner ved overflaten av ionebytte



Figur 2: Skisse av metallprøvetaker (DGT)

gelen antas derfor å være null. Labile metallkomplekser kan gi fra seg metallionene som blir sterkere bundet til ionebytte gelen. På denne måten oppnås det i diffusjonsgelen en konstant konsentrasjonsgradient mellom vannfasen og ionebyttematerialet (se figur 3) som opprettholdes så lenge konsentrasjonen av frie metallioner (M) ved ionebytteroverflaten er lik 0. Stabile metallkomplekser (ML) som er løst i vannet kan også diffundere gjennom diffusjonsgelen men konsentrasjonen ved ionebytteoverflaten vil ikke avta hvis metallene ikke blir kompleksert i ionebytteren. Derfor bygges det ikke opp en gradient i diffusjonsgelen som sikrer massetransporten av stabile metallkomplekser til ionebytteren.



Figur 3: Prinsipp om virkemåte til DGT. I diffusjonsgelen opprettholdes en konsentrasjonsgradient for frie metallioner og labile metallkomplekser (M) men det bygges ikke opp en konsentrasjonsgradient for stabile metallkomplekser.

Hvis diffusjonshastigheten gjennom diffusjonsgelen er kjent, kan konsentrasjonen av labile metallforbindelser i vann (C_V) beregnes på grunnlag av konsentrasjonen i ionebytteren (M), prøvetakingsperiode (t) og diffusjonskoeffisient (D).

$$C_V = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot A \cdot t}$$

Δg : tykkelse av diffusjonsmembran

A: areal av prøvetakingsvindue

Diffusjonskoeffisienten varierer med temperatur og må derfor måles for ulike temperaturer. En oversikt over diffusjonskoeffisienter for ulike temperaturer er gitt for ulike metaller på <http://www.dgtresearch.com/>.

Opptak av metaller er uavhengig av pH-verdi i et pH-område mellom 5 og 10, den er uavhengig av ionestyrke i vann (10 nM-1M) og den er uavhengig av strømningshastighet for en strømning større enn 70 m/t. DGTen kan dermed brukes til å anslå tidsvektet gjennomsnittskonsentrasjon både i strømmende ferskvann og saltvann.

Hvis konsentrasjonen i vassdrag varierer, bestemmes det en gjennomsnittskonsentrasjon som er tidsvektet, dvs. gjennomsnittskonsentrasjonen påvirkes ikke bare av konsentrasjonsnivået i vann men også av hvor lenge nivået har vedvart.

På grunn av den høye akkumuleringen er deteksjonsgrensen av metaller i vann svært lav (10^{-12} mol/l). Den maksimale konsentrasjon som tas opp av DGT er nådd ved en vannkonsentrasjon på 30-100 mg/l (avhengig av metall) i løpet av 24 timers prøvetakingstid. Prøvetakingstiden må tilpasses den forventete konsentrasjonen i vannfasen for å unngå metning av prøvetakeren ved høye metallkonsentrasjoner i vann og akkumulering under deteksjonsgrensen ved for lave metallkonsentrasjoner. For typiske metallkonsentrasjoner målt i kystnære strøk vil DGTen være mettet med metaller etter ca. 3 måneder.

I likhet med de fleste vann- og jordlevende organismer akkumulerer DGT kun frie metallioner og labile metallkomplekser. Det antas derfor at DGT anslår den biotilgjengelige konsentrasjonen av et metall i vann og i jord. I jord er det funnet en god korrelasjon mellom den andelen som tas opp av planter og andelen som akkumuleres av DGT.

Mer detaljert informasjon om DGT, deres virkemåte og anvendelsesområder finnes under <http://www.dgtresearch.com/>, <http://www.es.lanacs.ac.uk/wdgroup/difs.htm>, <http://www.windsor-ltd.co.uk/dgt.htm> http://www.sgab.com/hem2001/pdf/Rickard_Olofsson-DGTposter.pdf

2.3 Anvendelsesområder

2.3.1 Kildesporing

SPMD og DGT kan brukes til å identifisere forurensningskilder som lekker hhv. hydrofobe forbindelser og metaller til vann. Ved å plassere prøvetakerne i et raster rundt eller i ulik avstand til en eller flere forurensningskilder, kan kildene identifiseres både med hensyn på hvilke hydrofobe stoffer og metaller som spres og hvor mye som spres fra de ulike kildene.

2.3.2 Anslag av gjennomsnittlig (tidsintegrerte) konsentrasjonen av løselig stoff i vann

For hydrofobe forbindelser som tas opp i SPMD er det utviklet metoder (se http://www.waux.cerc.cr.usgs.gov/SPMD/SPMD-Tech_Tutorial.htm) for å beregne gjennomsnittlig vannkonsentrasjon av løst forbindelse (se kap. 1.1). For metaller som tas opp i DGT, finnes tilsvarende metoder på <http://www.dgtresearch.com/>. For begge prøvetakerne bestemmes en tidsvektet gjennomsnittlig konsentrasjon, dvs. gjennomsnittskonsentrasjonen er vektet med hensyn til hvor lenge et konsentrasjonsnivå har vedvart i prøvetakingspunktet. En høy konsentrasjon over lang tid vil føre til høye konsentrasjoner av en forbindelse i SPMD eller DGT, mens en høy konsentrasjon over kort tid ikke vil øke konsentrasjonen i prøvetakerne tilsvarende. Hvis vannmengden som strømmer forbi prøvetakingspunktet er kjent, kan gjennomsnittskonsentrasjonen brukes i spredningsundersøkelser for å anslå fluksen av forbindelser løst i vannet (eller som nevnt labilt bundet til lavmolekylært organisk materiale). Mengden av partikkelbundet forbindelse som transporteres med vann, kan ikke bestemmes direkte men kan anslås indirekte ved hjelp av fordelingskoeffisient mellom partikler og vann (K_{OC} eller K_D -verdi). En skal være oppmerksom på at beregningene som foretas på grunnlag av tidsvektet gjennomsnittskonsentrasjon gir kun et grovt anslag av mengde forbindelse som transporteres med vann.

Beregning av vannkonsentrasjoner på grunnlag av akkumulert mengde i SPMD og DGT kan best foretas i strømmende vann. For SPMD kan en tidsvektet vannkonsentrasjon imidlertid også beregnes i nesten stillestående vann. For grunnvann med generelt lave strømningshastigheter kan gjennomsnittskonsentrasjonen anslås på samme måte som i overflatevann, så lenge det brukes SPMD tilsatt referanseforbindelser (se kap 1.1).

2.3.3 Oppkonsentrering av biotilgjengelige forbindelser til etterfølgende toksisitetstesting eller TIE-prosedyrer

Denne delen er kun aktuell for akkumulering av hydrofobe forbindelser i SPMD.

Miljøfarlige, organiske forbindelser finnes i vannforekomster i mange tilfeller kun i lave konsentrasjoner (<1 µg/l). Imidlertid vil disse forbindelsene med en log K_{OW} mellom 4,0 og 7,0 ofte kunne akkumuleres i organismer og føre til toksiske effekter. En rekke økotokstester (f.eks. Microtox) og bioassays (spesielt cellebaserte assays) vil ikke eller kun i liten grad fange opp bioakkumulering av forbindelser. Akkumulering av organiske

forbindelser i SPMD er en egnet metode til å etterligne bioakkumulering i forkant av en bioassay. Resultatene fra slike SPMD bioassays kan brukes som screening verktøy til å rangere giftigheten av bioakkumulerbare forbindelser ved ulike prøvetakingspunkter i forbindelse med miljøovervåking og kildesporing (Toxicity Identification Extraction procedure-TIE). Imidlertid vil det ikke være mulig å kvantifisere toksisiteten av en forurensning på bakgrunn av økotoksitetstester på SPMD-ekstrakter.

2.3.4 Hvilke forbindelser kan overvåkes med SPMD og DGT

Semipermeable membranprøvetaker (SPMD)

SPMD-metoden kan brukes til å prøveta hydrofobe forbindelser som f.eks. PAH, PCB og klorerte pesticider. Hydrofobe forbindelser er generelt lite vannløslige, men har en stor affinitet til fettstoffer. Dette er grunnen til at lave konsentrasjoner i vannfasen ofte oppkonsentreres i organismer og på denne måten kan forårsake negative effekter.

For organiske forbindelser som har $\log K_{ow}$ mindre enn 3, har SPMD ingen vesentlige fordeler i forhold til andre prøvetakingsmetoder. Ladete species av organiske og uorganiske stoff (ioner) tas ikke opp i SPMD. Dette kan være relevant når det foreligger pH-verdier i vannet der spesielle organiske forbindelser som f.eks. klorerte fenoler og N,S,O-heterosykler foreligger som ioner.

Fra litteraturen vet man at SPMD er egnet for prøvetaking av en lang rekke hydrofobe organiske forbindelser (tabell 1).

Tabell 1: Forbindelser som er godt egnet for prøvetaking med SPMD.

PAHs	PCBs	klorerte pesticider (f.eks. DDT)
Dibenzodioksiner (PCDDs)	Dibenzofuraner (PCDFs)	Pyretroider
Alkylfenoler	bromerte difenyletere (ikke dekabromodifenyletere)	hydrofobe organofosfater
hydrofobe heterosykler	upolare organometalliske forbindelser (f.eks. TBT)	klorbensener
Klorfenoler	alkylfenoler	muskforbindelser
heksabromcyclodekan		

Andre forbindelser som er hydrofobe ($\log K_{ow} > 3$) og har et molekylvekt mindre enn 600 g/mol, kan også prøvetas med SPMD, f.eks. muskforbindelser, klorerte naftalener, heksabromocyclodekan (HBCD).

Metallprøvetaker (DGT)

Alle elementer som er merket blått i figur 4 og som er positivt ladet, kan tas opp i DGT og kan således bestemmes kvalitativt og evt. kvantitativt i vann. Blant de viktigste er aluminium (Al), arsen (As), kadmium (Cd), kobalt (Co), krom (kun Cr^{3+}), kobber (Cu), jern (Fe), mangan (Mn), nikkel (Ni), bly (Pb), sink (Zn). Det er viktig å merke seg at kun metaller løst i vann tas opp i DGT. I tillegg til frie metallioner og uorganiske komplekser akkumulerer DGT også metaller fra labile metallkomplekser.

Figur 4: Metaller som kan prøvetas med DGT-metallprøvetaker har blått bakgrunn

2.3.5 Hvilke medier kan prøvetas

Overflatevann

I stillestående overflatevann bør SPMD og DGT kun brukes til kvalitative undersøkelser, dvs. identifisering av potensiell miljøfarlige, hydrofobe forbindelser og metaller. En kombinasjon av SPMD-akkumulering og biotester er også mulig (se kap. 1.3.3). Det er ikke mulig å anslå tidsvektet gjennomsnittskonsentrasjon eller foreta en rangering av ulike prøvetakingssteder i forbindelse med kildeprosporing i stillestående overflatevann. På grunn av prøvetakernes høye kapasitet til å ta opp hydrofobe forbindelser, henholdsvis metaller, kan vannfasen rundt prøvetakerne tømmes for forbindelser. I disse sammenhengene vil opptaket i SPMD og DGT ikke være begrenset av diffusjonshastigheten gjennom SPMD-membran men av diffusjon av forbindelsene i vannfasen til membranen. For DGT finnes det imidlertid avanserte metoder for å anslå tidsintegret gjennomsnittskonsentrasjon ved hjelp av flere DGT-prøvetakere med ulik gelykkelse (Zhang et al., 1995), (Harper et al., 2000).

I strømmende vann (strømningshastighet >10 m/t for SPMD, >70 m/t for DGT) kan SPMD og DGT brukes til både kvantitative og kvalitative undersøkelser. Dette innebærer at prøvetakerne kan brukes til beregning av tidsvektet gjennomsnittskonsentrasjon og til kildeprosporing. SPMD kan i tillegg brukes til oppkonsentrering av forbindelser med påfølgende toksisitetstesting.

Som nevnt prøvetar SPMD og DGT kun forbindelser som foreligger løst i vannfasen eller er labilt bundet til løst organisk materiale. Forbindelser som er sterkere bundet til DOC eller til partikler tas ikke opp i SPMD og DGT. En må være klar over at betydningen av partikulært transport av hydrofobe forbindelser øker med økende strømningshastighet.

Grunnvann

Grunnvann har i mange tilfeller en relativ lav strømningshastighet. Prøvetaking av hydrofobe forbindelser og metaller ved hjelp av SPMD og DGT kan brukes til identifisering av potensielt miljøfarlige forbindelser og til kildeprosporing.

Metallprøvetaker (DGT)

På grunn av de ofte lave strømningshastighetene er estimering av tidsintegreerte konsentrasjoner ved hjelp av DGT kun mulig når det tas avanserte metoder i bruk (Zhang et al., 1995; Harper et al., 2000). Ved høy strømningshastighet større enn 10 m/t kan konsentrasjonen bestemmes med vanlige DGT-prøvetakere i henhold til strømmende overflatevann.

Semipermeable membranprøvetaker (SPMD)

Konsentrasjonsbestemmelse av hydrofobe forbindelser ved hjelp av SPMD er mulig når SPMD er tilsatt referanseforbindelser (se kap. 1.1). Ved lav strømningshastighet i grunnvannet må forbindelsene diffundere gjennom et stillestående vannlag langs membranen og dette vil redusere opptakshastigheten av forbindelsene i SPMD. Denne reduksjonen kan estimeres ved hjelp av referanseforbindelsene i henhold til Huckins (, 2002). Korrigerte opptaksrater (også kalt in situ opptaksrater) brukes til å anslå tidsintegreert gjennomsnittskonsentrasjon.

Porevann og poreluft fra jord

Metallprøvetaker (DGT)

Det anbefales at DGT brukes i jord med tilstrekkelig mengde vann for å sikre nødvendig kapillær kontakt mellom jord og prøvetaker. Jorden skal ha et vanninnhold som tilsvarer minst feltkapasitet. For å sikre kontrollerte fuktighets- og temperaturforhold anbefales det å gjennomføre forsøkene på laboratoriet.

DGT måler den gjennomsnittlige fluksen av frie forbindelser og forbindelser som er labilt (svakt) bundet i jord. Mengden metall som diffunderer inn i prøvetakeren kan dermed brukes til å anslå gjennomsnittskonsentrasjonen av labilt metall ved grenseflaten mellom porevann og prøvetaker. Hvis frigjøring av metallioner fra jordpartikler foregår raskt, vil konsentrasjonen ved grenseflaten være lik metallkonsentrasjonen i porevann.

Gjennomsnittskonsentrasjonen ved grenseflaten kalles også effektiv konsentrasjon (Zhang et al., 2001) og korrelerer godt med andelen av metaller i jord som tas opp av planter.

Semipermeable membranprøvetaker (SPMD)

SPMD vil tømme porevann og poreluft i jord for hydrofobe forbindelser. Opptak av hydrofobe forbindelser vil derfor i stor grad være avhengig av diffusjon (både i vann og luft) til membranen, samt mobilisering fra jordpartikler. Diffusjon av forbindelse i porevann og i luft er blant annet avhengig av temperatur, kornfordeling og vanninnhold. Mobilisering av forbindelse fra partikler er en kompleks prosess som blant annet påvirkes av natur og mengde organisk materiale i jord og kontakttiden mellom forbindelse og jordpartikler.

SPMD kan med andre ord ikke brukes til å anslå porevannskonsentrasjonen i jord og dermed ikke til å bestemme utlekkingspotensialet av hydrofobe forbindelser fra jord. SPMD kan muligens brukes til å studere utlekkingspotensial i en forurensning under standardiserte laboratorieforhold med definert vanninnhold og temperatur. På samme måte som for bruk av DGT kan det anslås en konsentrasjon ved grenseflaten mellom SPMD og porevann, også kalt effektiv konsentrasjon.

I felt kan SPMD kun brukes til å anslå hvilke forbindelser som er biotilgjengelige og som eventuelt kan vaskes ut.

Prøvetaking av flyktige og moderat flyktige forbindelser i poreluft kan gjennomføres ved hjelp av SPMD. Diffusjon av flyktige forbindelser i luft foregår omtrent 10000 ganger raskere enn i vann og poreluft er dermed et viktig transportmedium for denne typen forbindelser. Jordlevende organismer eksponeres for organiske forbindelser både via porevann og poreluft.

Ved prøvetaking av poreluft er SPMDen ikke i kontakt med porevann eller jordpartikler men befinner seg i et bur som forhindrer kontakt med jordpartikler.

Et annet anvendelsesområde for SPMD i jord er å anslå bioakkumulering i jordlevende organismer. I utgangspunkt gjelder dette kun forbindelser som metaboliseres i liten grad i jordlevende organismer. For å kunne anslå bioakkumulering må metoden kalibreres for de forbindelsene, og for den aktuelle jordtypen og organismen dette gjelder. Per i dag foreligger det kun erfaringer fra laboratorieforsøk.

Begrensninger for bruk i felt:

Temperatur i overflatejord varierer i større grad enn i vassdrag. Diffusjon av forbindelser er temperaturavhengig og kan dermed påvirke akkumulert mengde forbindelse. Sammenligning av SPMD-resultater fra ulike prøvetakingsperioder kan være problematisk.

Vanninnhold i jord kan påvirke opptak av forbindelser i SPMD fordi kontaktflaten mellom SPMD og porevann kan endres med vanninnhold. I tillegg vil vanninnhold i jord også påvirke diffusjon av forbindelse i poreluft og porevann og dermed opptaket i SPMD.

Sammendrag av anvendelsesområder

Tabell 2 og 3 gir et sammendrag av anvendelsesområder for SPMD og DGT.

Tabell 2: Anvendelsesområder for SPMD i forbindelse med spredningsundersøkelser av forurenset grunn

SPMD				
Medium	Strømnings-hastighet	Bruk av referanse-forbindelser	Egnethet for kvantitative vurderinger	Egnethet for kvalitative vurderinger
Overflatevann (sjø-, ferskvann), grunnvann	> 10 m/t	Fordel	Svært god	Svært god
	0,0001 < v < 10 m/t	Nødvendig	God-brukbart	God
	< 0,0001	Nødvendig	Dårlig	Brukbart
Jordvann		Nødvendig	Dårlig	God
Jordluft		Nødvendig	Brukbart	God

Tabell 3: Anvendelsesområder for DGT i forbindelse med spredningsundersøkelser av forurenset grunn

DGT			
Medium	Strømnings-hastighet	Egnethet for kvantitative vurderinger	Egnethet for kvalitative vurderinger
Overflatevann (sjø-, ferskvann), grunnvann	> 70 m/t	Svært god	Svært god
	< 70 m/t	Dårlig ¹	God
Jordvann		Dårlig ¹	God

¹ Det finnes avanserte metoder som gjør det mulig å estimere konsentrasjoner

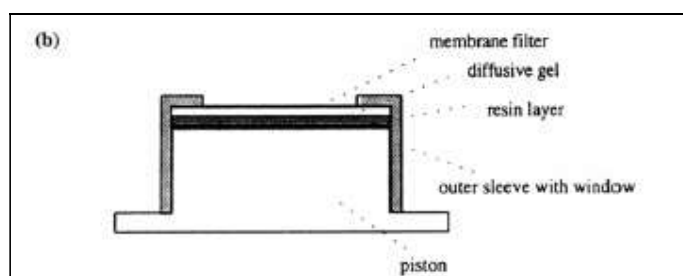
3. Praktisk bruk av SPMD OG DGT

3.1 Prøvetaker

3.1.1 Metallprøvetaker (DGT)

Standard DGT-prøvetakere består av en rund plastsylinder med en diameter på 2,5 cm der et stempel presser et Chelex gel, et diffusjons gel og et membranfilter mot et vindu på 2 cm diameter (figur 5). For metallprøvetaking brukes et Chelex gel med en tykkelse på 0,4 mm, men også andre typer diffusjonsgeler kan brukes. For vannprøvetaking er det vanlig å bruke et diffusjonsgel med en tykkelse på 0,8 mm som finnes i to utgaver: en som tillater diffusjon av labile organiske metallkomplekser til resin gel og en som tillater kun diffusjon av frie ioner og labile uorganiske metallkomplekser. For prøvetaking i jord er standardtykkelsen på diffusjonsgelen 0,8 mm men det finnes også utgaver med 0,4 og 2,0 mm.

Det anbefales å bruke prefabrikerte DGT-enheter. Holdbarheten er minst 6 måneder.



Figur 5: Oppbygning av DGT.

3.1.2 Semipermeable membranprøvetaker (SPMD)

Standard SPMD som er kommersielt tilgjengelig, er 91,4 cm lang og 2,5 cm bred og består av en LDPE-slange med en tykkelse på 70-95 μm . Slangen er fylt med 1,0 ml triolein (95 % renhet). Opptakrater og fordelingskoeffisienter som er tilgjengelig i publisert litteratur og brukes til beregning av tidsvektet konsentrasjon av oppløst forbindelse i vann, baserer seg på disse standardmålene. Hvis det brukes andre mål er det viktig å opprettholde forholdet mellom membran og fettfasen på 460 cm^2/ml triolein.

Det finnes SPMDer med og uten tilsatt referanseforbindelser. Som det fremgår av tabell 2 er det alltid en fordel og noen ganger en nødvendighet å bruke SPMD tilsatt referanseforbindelser. Unntak er hvis det måles toksisitet i SPMD.

SPMD kan bestilles via Exposmeter AB, Trehörningen 34, 922 66 TavelSJö, Sverige, Tel: +46-706441166, E-mail: info@exposmeter.se, webside: <http://www.exposmeter.se/>

3.2 Transport og lagring

3.2.1 Metallprøvetaker (DGT)

Prøvetakerne er sveiset inn i plast og er tilsatt noen dråper 0,01 M NaNO₃-løsning. På denne måten kan prøvetakerne oppbevares ved 4 °C i 6 måneder. Forpakningen åpnes først ved utsetting.

Prøvetakerne som er tørket ut eller som er eldre enn seks måneder, skal kondisjoneres på nytt etter følgende prosedyre:

- En syrevasket plastskål fylles med ca. 0,5 liter av en 0,01 NaNO₃-løsning.
- 5g Chelex-100 gel tilsettes og røres over natt
- DGT-enhetene settes i deionisert vann for 4-6 timer
- deretter overføres enhetene til NaNO₃-løsning og inkuberes for 24 timer
- DGT-enhetene skal brukes med det samme etter kondisjonering.

Etter prøvetaking skal DGT-enheten transporteres i en ren plastpose og lagres ved 4 °C i kjøleskap.

3.2.2 Semipermeable membranprøvetakerer

Før bruk skal SPMD lagres ved minst -15 °C i gasstett og ren blikkboks fylt med ren argon som kan bestilles fra leverandøren Exposmeter AB. SPMD skal transporteres ved lave temperaturer (< 0 °C) på tørris eller kjøleelementer i isoporkasse eller frysebag for å unngå tap av referanseforbindelser som er tilsatt SPMD. SPMDene skal tas ut av blikkboksene rett før installering og overføres til blikkboksene rett etter prøvetaking.

Etter prøvetaking skal membranene transporteres enkeltvis i rene blikkbokser ved lave temperaturer (< 0 °C) for å unngå tap av akkumulerte forbindelser. Hvis transporten forsinkes mer enn 6 timer, skal membranene lagres ved minst -15 °C før transport. Lagringen av membranene skjer ved minst -15 °C i de samme blikkboksene som brukes ved transporten. Spesielt for flyktige forbindelser som f.eks. naftalen må en regne med signifikant tap av forbindelse hvis membranene transporteres og lagres ved høyere temperaturer enn anbefalt.

3.3 Krysskontaminering

3.3.1 Metallprøvetaker (DGT)

Hvis forpakningen av DGT-enheten åpnes først umiddelbart før utsetting og prøvetakeren transporteres i en ren plastpose etter prøvetaking, er det lite sannsynlighet for krysskontaminering under lagring og transport.

Det må sikres at utstyr som brukes under installering og prøvetaking ikke gir fra seg metaller. Det kan for eksempel være en risiko for at SPMD-holdere som vanligvis består av syrefast rustfritt stål, gir fra seg metaller som kan akkumuleres av DGT-enheten. Dette kan kontrolleres på laboratoriet ved å eksponere en DGT-enhet for SPMD-holderen i demineralisert vann under røring. Eksponeringen skjer over en periode som tilsvarer prøvetakingsperioden i felt.

3.3.2 Semipermeable membranprøvetakerer (SPMD)

SPMD tar opp hydrofobe forbindelser fra alle vann- og gassfaser den kommer i kontakt med. Det må tas spesielle hensyn til dette ved håndtering og prøveopparbeidelse av SPMD. Opptak fra gassfasen skjer omtrent like raskt som fra væskefasen, men volumet som prøvetas er mye større i gassfasen som i væskefasen. Per minutt tar for eksempel SPMD opp all fenantren fra 2,5 ml vann, mens tilsvarende tall for luft er 1400 ml. Eksponering av SPMD for eksos, sigarettøyk, maling, asfaltarbeider, bensin, løsningsmidler, impregnert tre etc. før utsetning må unngås. Konsentrasjoner av flyktige forbindelser fra kilder som ikke skal prøvetas kan i noen tilfeller være høyere enn konsentrasjoner i prøvetakingsmedium. Hvis eksponering til flyktige forbindelser ikke kan unngås, skal dette noteres i prøvetakingskjemaet.

I arbeidet med SPMD skal det brukes pudderfrie hansker.

Krysskontaminering kan oppdages ved å bruke SPMD-blindprøver som behandles på samme måte som SPMDene som brukes i prøvetakingen, men som legges tilbake i boksen i stedet for å settes ut i vann eller jord.

SPMD-holdere skal ikke bestå av materiale som avgir hydrofobe forbindelser. Dette gjelder spesielt bruk av skjæreolje på SPMD-holderen.

Hvis SPMD-holderen senkes ned i en grunnvannsbrønn med tau eller festes i vassdrag med tau, er det viktig at tauet ikke gir fra seg eller selv akkumulerer forbindelser som tas opp av SPMD. Der det er mulig bør det brukes metallkjetting.

3.4 Installasjon og prøvetaking

3.4.1 Overflatevann

Nødvendig utstyr

SPMD-holdere

Det finnes kommersielt tilgjengelige systemer som kan leies fra Exposmeter AB (www.exposmeter.se). En som rommer 2 SPMD og er 15 cm høy med en diameter på 16 cm og en som rommer opp til 5 SPMD og er 30 cm høy med en diameter på 16 cm.



Alternativt kan det brukes andre systemer som tilfredsstillende følgende krav:

- metalleder skal være fri for skjæreolje og andre organiske forurensninger. De skal bestå av syrefast stål.
- bruk av plast skal unngås så langt som mulig (Teflon er et unntak).
- prøvetakeren skal være utformet slik at slitasje og punktering av SPMD-membranen unngås
- SPMD-membranen skal verken berøre veggen til holderen eller klistre sammen når den er tvunnet opp i holderen.
- hvis det ikke brukes referanseforbindelser er det en fordel å ha en perforert beskyttelse rundt SPMD holderen for å sikre jevnere strømning langs membranen.

Øvrig utstyr

Metallprøvetaker (DGT), semipermeable membranprøvetaker (SPMD), termometer eller temperaturlogger, pH-meter, ledningsevne-måler, overflatebøye med bunnlodd eller 2 pinner til fortøyning av SPMD-holderen, stabilt tau, målebånd eller dybdemåler, GPS eller kart, strømningsmåler, engangshansker

Installasjon

Valg av prøvetakssted og -dybde

Det velges egnete prøvetakssteder i overflatevann ut i fra studiets formål. Der det er mulig og formålstjenlig, skal det velges prøvetakssteder med synlig vannstrømning. Turbulent strømning skal imidlertid unngås. Hvis formålet er å studere utlekkingen fra land, er det hensiktsmessig å plassere prøvetakerne nær land. Imidlertid skal man være oppmerksom på at strømningen nær land kan være relativt lav og at vannmengden det tas prøve av kan være mindre enn ved plassering lenger ut i vassdraget. Prøvetaksstedet skal ha en vanddybde på minst 40 cm slik at membranene ikke står tørt hvis vannstanden i vassdraget forandrer seg. Det er viktig at prøvetakerne ikke tørker ut fordi prøvetakingen da ikke skjer utelukkende fra vann og prøvetakerne (spesielt DGT) ikke tar opp forbindelser med samme opptaksraten som før uttørkingen.

Dybde av prøvetakingen avhenger av om det skal prøvetas den frie vannfasen eller områder der utlekking fra sediment eller land foregår. Ved prøvetaking av den frie vannfasen installeres SPMD-holderen og DGTen i den frie vannfasen minst 0,2 meter og helst en meter over bunnen og helst mer enn en meter under vannoverflaten. Det skal unngås at prøvetakerne står tørre i deler av prøvetaksperioden. Der formålet med prøvetakingen er å studere utlekking fra sediment installerer man prøvetakeren nærmest mulig sediment. Imidlertid skal man passe på at prøvetakeren ikke begraves i sedimentet i løpet av prøvetaksperioden.

Prøvetakssted skal stedfestes på kart eller ved hjelp av GPS, dybden skal bestemmes ved hjelp av målebånd eller dybdemåler.

Montering av prøvetakerne

Ved montering av prøvetakerne skal det brukes pudderfrie engangshansker. Det skal unngås å berøre prøvetakingsvinduet til DGT-enheten.

I dypt vann anbefales det å feste SPMD-beholderen og DGT-enheten på en overflatebøye med et stabilt tau (6-8 mm) i den ønskete dybden (se ovenfor). Tauet er festet på bunn til et lodd som forhindrer flytting av bøya. I grunt vann kan prøvetakerne også spennes mellom to pinner som er slått ned i sediment. Pinnene skal ikke være behandlet med (impregnerings)kjemikalier.

For å unngå fotolytisk nedbrytning av organiske forbindelser i SPMD skal membranene ikke være utsatt for direkte sollys. En beskyttelse rundt membranen som tillater vanngjennomstrømning, vil hindre både sollystilgang og fysisk ødeleggelse.

DGT-enheten festes sammen med SPMD-holderen til tauet mellom bøye og bunnlodd. Det er en fordel å ha en avstand mellom SPMD og DGT på 30-40 cm. På denne måten minimeres sannsynligheten for at plasten på DGT-enheten tømmer vannfasen i nærheten av SPMDen for hydrofobe forbindelser og at DGT-enheten akkumulerer metaller som frigjøres fra SPMD-holderen.

Hvis det brukes en temperaturlogger skal den installeres i samme dybden som prøvetakerne.

Før utsetting av prøvetakerne måles temperatur, pH-verdi og ledningsevne i vannet.

Prøvetaking

Prøvetakingsperiode

Prøvetaking foregår vanligvis over en periode på 21-28 dager. Imidlertid kan prøvetakingsperioden variere mellom to dager og flere måneder avhengig av forbindelsene som skal prøvetas og målet med undersøkelsen. En lang prøvetakingsperiode sikrer at også forbindelser som diffunderer langsomt gjennom membranen kan kvantifiseres. Samtidig kan en for lang prøvetakingsperiode føre til at prøvetakerne blir mettet med den aktuelle forbindelsen.

Spesielt for metallprøvetakeren (DGT) kan det være aktuelt å redusere prøvetakingsperiode for å unngå metning av Chelex-gelen. Hvis vannet inneholder høye konsentrasjoner av akkumulerbare forbindelser (f.eks. i vann med lav oksygenmetning nær bunnsedimenter) anbefales det en prøvetakingstid på 1-5 dager.

I en forurensning der en forventer lave konsentrasjoner av oppløste forbindelser i vannfasen kan det være en fordel å prøveta vannet over lengre tid enn 4 uker, for forurensninger med høye konsentrasjoner av metallkationer eller fri fase av organiske forbindelser vil prøvetakingsperioden kortes ned til 1-2 uker for SPMD eller 1-5 dager for DGT.

Innhenting av prøvetakerne

Etter prøvetakingsperioden måles temperatur, ledningsevne og pH-verdi før prøvetakerne forsiktig dras opp til vannoverflaten. Grad og farge av biologisk vekst og utfellinger, samt fysiske skader noteres (ingen, lite, middels, mye, svært mye). Deretter renses SPMDen grovt med en fuktig papirklut og legges i en ren blikkboks som lukkes umiddelbart. SPMDen lagres og transporteres som angitt under punkt 3.2.

DGT-enheten skylles med demineralisert vann, biologisk vekst fjernes med en fuktig papirklut og prøvetakeren oppbevares ved 4 °C i en ren plastpose.

3.4.2 Grunnvann

Nødvendig utstyr

SPMD-holdere

Det finnes kommersielt tilgjengelige systemer som også kan leies fra Exposmeter AB (www.exposmeter.se). Holderen er 73 cm lang og har en diameter på 4,5 cm. Det er mulig å montere 2 SPMD i denne holderen.



Alternativt kan det brukes andre systemer som skal tilfredsstillere kravene som er formulert i kap. 2.4.1. For grunnvann er det for eksempel mulig å feste en rustfri sjakkel på hver av endene til membranen og henge denne i en grunnvannsbrønn. Så lenge brønnen er boret vertikalt i bakken, forventes det ingen slitasje av membranen ved installasjon.

Øvrig utstyr

Semipermeable membraner (SPMD), metallprøvetaker (DGT), nivåmåler for grunnvann, termometer, evt. datalogger med temperatur- og trykksensor, pH-meter, ledningsevne-måler, vannpumpe, ren blikkboks, spruteflaske med demineralisert vann, papirklut, ståltråd eller kjetting.

Installasjon

Grunnvannsbrønn som er best egnet til overvåkning med SPMD og DGT er brønn uten foring. Miljøbrønner som består av filter- og stigerør av polyetylen er egnet til prøvetaking med SPMD tidligst 6 måneder etter etableringen av brønnen. Dette skyldes at PE-rør har høy affinitet for de samme forbindelsene som ofte prøvetas med SPMD. Brønn med jernforing kan føre til høye jernkonsentrasjoner i DGT-enheten. Der det brukes brønn med foring, skal det brukes filterrør en meter ovenfor og en meter nedenfor den dybden som prøvetakerne (SPMD, DGT) senkes ned i.

Det er en fordel å ha kunnskap om strømningsforholdene i bakken, dvs.

- i hvilken dybde transporteres forurensningen som skal overvåkes,
- vanntilslutning til brønnen i ulik dybde
- grunnvannets strømningshastighet
- vannvolum i brønnen

Før installasjon av de passive prøvetakerne skal temperatur, pH-verdi, ledningsevne og grunnvannsnivå måles. Hvis det brukes loggere til å overvåke grunnvannnivå og temperatur, senkes temperatur- og trykksensor ned i brønnen før prøvetakerne.

Det er en fordel å skifte ut vannet i grunnvannsbrønnen før nedsetting av prøvetakerne. Generelt skal det pumpes ca. 3 brønnvolumer med vann før SPMD og DGT settes ned.

Til installering av prøvetakerne skal puddefrie engangshansker brukes.

SPMDen tas ut av lagrings- og transportbeholderen og monteres på SPMD-holderen. Det skal kun brukes en SPMD per prøvetaker hvis strømningshastighet er mindre enn 10 m/t for å unngå tømning av vannfasen for forbindelse.

Metallprøvetakeren (DGT) tas ut av emballasjen og monteres med fiskesnøre på SPMD-holderen slik at DGT-enheten henger ca. 30-40 cm under SPMD-holderen.

Prøvetakerne senkes ned i ønsket dybde som skal være minst 50 cm under forventet minimal grunnvannsnivå i prøvetakingsperioden. Membranen skal ikke berøre brønnveggen, loggerkabel eller lignende.

Tauet eller kjettingen som er festet til SPMD-holder festes godt på toppen av brønnen. Dybden der SPMD og DGT er plassert i grunnvannsbrønnen noteres.

Prøvetaking

Prøvetakingsperiode

Prøvetaking foregår vanligvis over en periode på 21-28 dager. Imidlertid kan prøvetakingsperioden variere mellom to dager og flere måneder avhengig av forbindelsene som skal prøvetas og formålet med undersøkelsen.

En lang prøvetakingsperiode sikrer at også forbindelser som diffunderer langsomt gjennom membranen kan detekteres over deteksjonsgrensen. Samtidig kan en for lang prøvetakingsperiode føre til at prøvetakerne er mettet med forbindelse (noe som gjør at kvantitative beregninger ikke kan gjennomføres).

Spesielt for metallprøvetakeren kan det være aktuelt å redusere prøvetakingsperiode for å unngå metning av prøvetakeren. Hvis grunnvannet inneholder mye løst jern og mangan (30 - 100 mg/l) anbefales det en prøvetakingstid på kun en dag.

I en forurensning der en forventer lave konsentrasjoner av oppløste forbindelser i vannfasen kan det dermed være en fordel å prøveta vannet over lengre tid, for forurensninger med høye konsentrasjoner av metallkationer eller fri fase av organiske forbindelser vil prøvetakingsperioden kortes ned.

Innhenting av prøvetakerne

Etter prøvetakingsperioden blir SPMD-holderen og DGT-enheten forsiktig dratt opp fra grunnvannsbrønnen slik at prøvetakerne ikke blir skadet. Grad og farge av biologisk vekst og utfellinger noteres (ingen, lite, middels, mye, svært mye). Deretter renses SPMDen grovt med en fuktig papirklut og legges i en ren blikkboks som lukkes umiddelbart. SPMDen lagres og transporteres som angitt under punkt 3.2. DGT-enheten skylles med demineralisert vann, biologisk vekst fjernes med en fuktig papirklut og prøvetakeren oppbevares ved 4 °C i en ren plastpose.

Etter fjerning av SPMDen måles grunnvannstemperatur og grunnvannsnivå.

3.4.3 Jord

Nødvendig utstyr

SPMD-holdere

For prøvetaking av poreluft er det nødvendig å bruke en SPMD-holder som hindrer direkte kontakt mellom jord og SPMD. Det finnes kommersielt tilgjengelige systemer som også kan leies fra Exposmeter AB (www.exposmeter.se). Holderen er 73 cm lang og har en diameter på 4,5 cm.

For prøvetaking av porevann skal det ikke brukes SPMD-holdere. SPMD legges direkte i jord uten beskyttelse.



Øvrig utstyr

Semipermeable membranprøvetaker (SPMD), metallprøvetakere (DGT), stor og liten spade, sikt, datalogger med temperatursensor, spade, ren blikkboks, spruteflaske med demineralisert vann, papirklut, tau med kjennemerke, engangshansker.

Undersøkelse på laboratoriet: Beholder av rustfritt stål (ca. 0,3 x 0,2 x 0,2 m)

Installasjon

Installasjon for prøvetaking av porevann

Det frarådes å installere SPMD eller DGT i leirejord.

Til installering av SPMD og DGT i jord skal det brukes puddefrie engangshansker.

Semipermeable prøvetaker (SPMD)

I felt frarådes det å installere semipermeable membraner (SPMD) i dypere jordlag (> 50 cm) fordi nødvendig sjakting eller graving vil forstyrre jordprofilen i for stor grad.

På jordoverflaten skal det graves en ca. 1,2 m lang, 0,15 m bred og 0,3 m dyp grop. Hvis det graves gjennom flere jordhorisonter skal jorden fra de ulike horisonter lagres separat. Jorden fra den dypest utgravde horisonten i gropen siktes ved 4 mm slik at ca. 30 % av den totale jorden er siktet. Den siktede jorden skal ikke inneholde spisse stein som kan skade SPMD-membranen på SPMD. Den siktede jorden brukes til å legge et 5 cm tykk lag på bunnen av gropen. SPMDen legges utstrakt på dette laget og dekkes med resten av den siktete jorden. Det festes tau med markering på SPMDen som føres til jordoverflaten slik at membranen finnes igjen etter prøvetaking. Jorden presses godt slik at det blir god kontakt mellom jord og SPMD. Temperatursensoren legges i samme dybde som SPMDen med en avstand på ca. 30 cm fra membranen. Den usiktede resten av jorden legges på topp i samme horisontrekkefølgen som opprinnelig.

Hvis opptak av hydrofobe forbindelser undersøkes på laboratoriet, siktes det 8 kg av den aktuelle jorden ved minst 4 mm og helst ved 2 mm. Det kan være nødvendig å tørke jorden noe ved romtemperatur til den kan siktes. Jorden fuktes opp med demineralisert vann til en vannholdningskapasitet på 80% og legges i en beholder av rustfritt stål. SPMDen legges i jorda slik at den er fordelt over hele jorden og har en minste avstand fra beholderveggen på 3 cm. Jorden presses godt slik at det blir god kontakt mellom jord og SPMD. Det holdes en konstant temperatur mellom 10 og 20 °C.

Metallprøvetaker (DGT)

I felt brukes den samme installasjonsprosedyren som ved SPMD. Imidlertid kan metallprøvetakeren installeres både på jordoverflaten og til en dybde på 30 cm. DGTen presses med gelsiden ned i jorda slik at det oppnås god kontakt mellom prøvetakeren og porevann. Temperatursensoren legges i samme dybde som prøvetakeren ca. 30 cm ved siden av prøvetakeren. En pinne eller tilsvarende brukes for å lokalisere prøvetakeren.

På laboratoriet undersøkes opptak av frie eller labilt bundete metaller ved å sikte minst 1 kg av den aktuelle jorden ved 4 mm. Det kan være nødvendig å tørke jorden ved romtemperatur før den siktes. Jorden fuktes opp med demineralisert vann til 80% vannholdningskapasitet og legges i en beholder av plast slik at jordlaget har en mektighet på minst 10 cm. Den fuktige jorden står i 24 timer før prøvetakerne presses forsiktig med gelen ned i jorden. Temperaturen holdes konstant mellom 10 og 20 °C.

Installasjon for prøvetaking av poreluft

I felt frarådes det å installere semipermeable membraner (SPMD) i dypere jordlag (> 50 cm) fordi nødvendig sjakting eller graving vil forstyrre jordprofilen i for stor grad.

På jordoverflaten skal det graves en ca. 1,0 m lang, 0,15 m bred og 0,3 m dyp grop. Hvis det graves gjennom flere jordhorisonter skal jorden fra de ulike horisonter lagres separat. En SPMD monteres på SPMD-holderen og legges i gropen. Eventuell kan det legges et lag med kvartsull over prøvetakeren for å hindre at små jordpartikler faller gjennom hullene i SPMD-holderen. Det festes tau med markering på SPMDen som føres til jordoverflaten slik at membranen finnes igjen etter prøvetaking. Temperatursensoren legges i samme dybde som SPMDen med en avstand på ca. 30 cm fra membranen. Den utgravde jorden legges på topp i samme horisontrekkefølgen som opprinnelig.

Prøvetaking

Prøvetakingsperiode

For SPMD foregår prøvetaking vanligvis over en periode på 28 til 42 dager. Denne perioden kan imidlertid variere fra to dager til flere måneder avhengig av forbindelsene som skal prøvetas, jordtypen og målet med undersøkelsen.

En lang prøvetakingsperiode sikrer at også forbindelser som diffunderer langsomt gjennom membranen kan detekteres over deteksjonsgrensen. Samtidig kan en for lang prøvetakingsperiode føre til at jorden blir tømt for forbindelse.

For metallprøvetakeren (DGT) velges en prøvetakingsperiode mellom en og fem dager avhengig av forventet konsentrasjon.

Innhenting av prøvetakerne

Etter prøvetakingsperioden graves membranen eller SPMD-holderen forsiktig opp og renses med en fuktig papirklut. Membranen undersøkes grundig for mulige skader og legges i en ren blikkboks som lukkes umiddelbart. SPMDen lagres og transporteres som angitt under punkt 3.2.

DGT-enheten skylles med demineralisert vann, biologisk vekst fjernes med en fuktig papirklut og prøvetakeren oppbevares ved 4 °C i en ren plastpose.

4. Referanser

1. Harper, M. P., Davison, W., and Tych, W., 2000. Difs - a Modelling and Simulation Tool for DGT Induced Trace Metal Remobilisation in Sediments and Soils. *Environmental Modelling & Software*. 15(1): 55-66.
2. Huckins, J. N., Manuweera, G. K., Petty, J. D., Mackay, D., and Lebo, J. A., 1993. Lipid-containing Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Environmental Science & Technology*. 27(12):2489-2496
3. Huckins, J. N.; Petty, J. D.; Prest, H. F.; Clark, R. C.; Alvarez, D. A.; Orazio, C. E.; Lebo, J. A.; Cranor, W. L., and Johnson, B. T., 2002. A Guide for the Use of Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) as Samplers of Waterborne Hydrophobic Organic Contaminants. Publication Nr. 4690. American Petroleum Institute. Washington.
4. Opperhuizen, A., van der Velde, E. W., Gobas, F. A. P. C., Liem, D. A. K., and van der Steen, J. M. D., 1985. Relationship between Bioconcentration in Fish and Steric Factors of Hydrophobic Chemicals. *Chemosphere*. 14: 1871-1896.
5. Zhang, H., Davison, W., Miller, S., and Tych, W., 1995 In-Situ High-Resolution Measurements of Fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and Concentrations of Zn and Cd in Porewaters by DGT. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 59(20): 4181-4192.
6. Zhang, H. , Zhao, F. J., Sun, B., Davison, W., and Mcgrath, S. P., 2001. A New Method to Measure Effective Soil Solution Concentration Predicts Copper Availability to Plants. *Environmental Science & Technology*. 35(12): 2602-2607.

5. Viderførende litteratur

1. Booij, K., Hofmans, H. E., Fischer, C. V., and Van Weerlee, E. M., 2003. Temperature-Dependent Uptake Rates of Nonpolar Organic Compounds by Semipermeable Membrane Devices and Low-Density Polyethylene Membranes. *Environmental Science & Technology*. 37(2): 361-366.
2. Booij, K., Sleiderink, H. M., and Smedes, F., 1998. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 17(7): 1236-1245.
3. Denney, S., Sherwood, J., and Leyden, J., 1999. In Situ Measurements of Labile Cu, Cd and Mn in River Waters Using DGT. *Science of the Total Environment*. 239(1-3): 71-80.
4. Ernstberger, H., Davison, W., Zhang, H., Tye, A., and Young, S., 2002. Measurement and Dynamic Modeling of Trace Metal Mobilization in Soils Using DGT and Difs. *Environmental Science & Technology*. 36(3): 349-354.
5. Gimpel, J., Zhang, H., Hutchinson, W., and Davison, W., 2001. Effect of Solution Composition, Flow and Deployment Time on the Measurement of Trace Metals by the Diffusive Gradient in Thin Films Technique. *Analytica Chimica Acta*. 448(1-2): 93-103.
6. Gustavson, K. E. and Harkin, J. M., 2000. Comparison of Sampling Techniques and Evaluation of Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Monitoring Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Groundwater. *Environmental Science & Technology*. 34(20): 4445-4451.
7. Harper, M. P., Davison, W., and Tych, W., 2000. DIFS - a Modelling and Simulation Tool for DGT Induced Trace Metal Remobilisation in Sediments and Soils. *Environmental Modelling & Software*. 15(1): 55-66.
8. Hooda, P. S., Zhang, H., Davison, W., and Edwards, A. C., 1999. Measuring Bioavailable Trace Metals by Diffusive Gradients in Thin Films (DGT): Soil Moisture Effects on Its Performance in Soils. *European Journal of Soil Science*. 50(2): 285-294.
9. Huckins, J. N., Manuweera, G. K., Petty, J. D., Mackay, D., and Lebo, J. A., 1993. Lipid-containing Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Environmental Science & Technology*. 27(12):2489-2496
10. Huckins, J. N.; Petty, J. D.; Lebo, J. A.; Orazio, C. E.; Clark, R. C., and Gibson, V. L., 2002. SPMD Technology - A Tutorial [Web Page].; Accessed 2005. Available at: http://www.ecrc.usgs.gov/spmd/spmd_tutorial.htm.
11. Huckins, J. N., Petty, J. D., Orazio, C. E., Lebo, J. A., Clark, R. C., Gibson, V. L., Gala, W. R., and Echols, K. R., 1999. Determination of Uptake Kinetics (Sampling Rates) by Lipid-Containing Hydrocarbons (PAHs) in Water. *Environmental Science & Technology*. 33(21): 3918-3923.
12. Macrae, J. D. and Hall, K. J., 1998. Comparison of Methods Used to Determine the Availability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Sediment. *Environmental Science & Technology*. 32(23): 3809-3815.
13. Peters, A. J., Zhang, H., and Davison, W., 2003. Performance of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique for Measurement of Trace Metals in Low Ionic Strength Freshwaters. *Analytica Chimica Acta*. 478(2): 237-244.
14. Petty, J. D., Orazio, C. E., Huckins, J. N., Gale, R. W., Lebo, J. A., Meadows, J. C., Echols, K. R., and Cranor, W. L., 2000. Considerations Involved With the Use of Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Environmental Contaminants. *Journal of Chromatography A*. 879(1): 83-95.
15. Sabaliunas, D., Lazutka, J. R., and Sabaliuniene, I., 2000. Acute Toxicity and Genotoxicity of Aquatic Hydrophobic Pollutants Sampled With Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Pollution*. 109(2): 251-265.

16. Strandberg, B., Wagman, N., Bergqvist, P. A., Haglund, P., and Rappe, C., 1997. Semipermeable Membrane Devices as Passive Samplers to Determine Organochlorine Pollutants in Compost. *Environmental Science & Technology*. 31(10): 2960-2965.
17. Twiss, M. R. and Moffett, J. W., 2002. Comparison of Copper Speciation in Coastal Marine Waters Measured Using Analytical Voltammetry and Diffusion Gradient in Thin-Film Techniques. *Environmental Science & Technology*. 36(5): 1061-1068.
18. Zhang, H. and Davison, W., 1995. Performance-Characteristics of Diffusion Gradients in Thin-Films for the in-Situ Measurement of Trace-Metals in Aqueous-Solution. *Analytical Chemistry*. 67(19): 3391-3400.
19. Zhang, H., Davison, W., Knight, B., and Mcgrath, S., 1998. In Situ Measurements of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT. *Environmental Science & Technology*. 32(5): 704-710.
20. Zhang, H., Davison, W., Miller, S., and Tych, W., 1995. In-Situ High-Resolution Measurements of Fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and Concentrations of Zn and Cd in Porewaters by DGT. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 59(20): 4181-4192.
21. Zhang, H., Zhao, F. J., Sun, B., Davison, W., and Mcgrath, S. P., 2001. A New Method to Measure Effective Soil Solution Concentration Predicts Copper Availability to Plants. *Environmental Science & Technology*. 35(12): 2602-2607.