



STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT
SWEDISH GEOTECHNICAL INSTITUTE



Vidareutveckling av FFD-sonden

Laboratorieundersökning av mätosäkerheter
och detekterbara ämnen

SÖREN NILSSON-PÅLEDAL

PETER STARZEC

PERNILLA KARLSSON

Varia 525

LINKÖPING 2003



STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT
SWEDISH GEOTECHNICAL INSTITUTE

Varia **525**

Vidareutveckling av FFD-sonden
Laboratorieundersökning av mätosäkerheter
och detekterbara ämnen

SÖREN NILSSON-PÅLEDAL

PETER STARZEC

PERNILLA KARLSSON

Varia	Statens geotekniska institut (SGI) 581 93 Linköping
Beställning	SGI Litteraturtjänsten Tel: 013-20 18 04 Fax: 013-20 19 09 E-post: info@swedgeo.se Internet: www.swedgeo.se
ISSN	1100-6692
ISRN	SGI-VARIA--03/525--SE
Projektnummer SGI	10960
Dnr SGI	1-0105-0336
©	Statens geotekniska institut

FÖRORD

Detta projekt är en fortsättning på projektet ”miljösonder för miljögeotekniska markundersökningar” som genomfördes 1998 – 2000 vid SGI. Syftet med detta projekt har varit att vidare studera FFD-sondens möjligheter och begränsningar vid miljögeotekniska markundersökningar, bland annat att undersöka detektionsgränser och detekterbara ämnen noggrannare än i föregående projekt. En stor del av detta arbete har genomförts som ett 20-poängs examensarbete inom civilingenjörsprogrammet av Pernilla Karlsson.

Linköping i maj 2003

Sören Nilsson Påledal, projektledare

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Förord	
Summary	6
Sammanfattning	8
1. Inledning	10
1.1 Syfte	11
2. Fuel fluorescence detector (FFD-sonden)	11
2.1 Princip	11
2.2 Teknisk beskrivning av använd sond	12
2.3 Användbarhet	13
2.3.1 Fluorescerande organiska ämnen	13
2.3.2 Litteraturstudie om jordmatrisens inverkan på mätresultatet	15
3. Laboratorieförsök	17
3.1 Möjlighet att detektera klorerade kolväten	17
3.1.1 Försöksplanering	17
3.1.2 Utförande	17
3.1.3 Resultat och diskussion	18
3.2 Jordmatrisens inverkan på resultatet	19
3.2.1 Förtest	19
3.2.2 Utförande	22
3.2.3 Resultat	24
3.2.4 Diskussion	29
3.3 Slutsatser av laboratorieanalyserna	32
4. Fältarbeten och metodutveckling	34
4.1 Undersökning med FFD-sond vid Holmsborg, Lagan	35
4.1.1 Resultat från sondering	35
4.2 Metodutveckling av FFD-sonden	38
4.3 Test av ny datainsamlingsutrustning	39
5. Fortsatta studier kring FFD-sonden	41
5.1 Integrering av FFD- och CPT-sonderingar	41
5.2 Framtagning av ett mät- och utvärderingssystem för identifiering, visualisering och kvantifiering av föroreningsutbredning i mark/grundvatten	41
5.3 Betydelse av dynamiskt arbetskoncept för kvalitet på undersökningen	41
6. Referenser	43
Bilagor	44

SUMMARY

This report presents a study on measurement uncertainties and applicability of Fuel Fluorescence Detector (FFD) probe as a screening tool for identification of hydrocarbon-based compounds in contaminated soils. The work was done at the Environmental Division at Swedish Geotechnical Institute (SGI). The prime objectives of the project were to investigate the effect of varying soil matrix properties on FFD response at different concentrations of contaminating medium (diesel). Another goal with the study was to determine if the chlorinated hydrocarbons *pentachlorophenol*, *tetrachloroethylene* and *trichloroethylene* could be detected with the FFD-system. The large part of the laboratory work and data evaluation was conducted as Master Thesis in conjunction with Uppsala University, Dept. of Earth Sciences.

One of the restrictions with using FFD-system is that the probe response depends on how the contaminating compound is distributed within a soil matrix and how sensitive is the probe's response to variation in matrix's properties vs. variations in contaminant's concentration. A series of laboratory experiments were performed to determine the effect of soil type (mineral composition and grain shape), different grain size, and soil moisture, on the observed sensor response. The fluorescence measurements on sand and glacial till samples contaminated with three different diesel concentration were performed with FFD to test how differences in soil type affect the probe's response. Subsequently, two different grain size fractions were extracted from glacial sand sample and the "size-effect" on FFD output was examined at varying diesel contamination. At last, both sand and till were saturated with 3 % and 11 % water and contaminated with two different diesel concentrations to study if moisture would affect FFD response.

The results showed that the fluorescent response was significantly stronger in coarse sand than in the finer sand and in glacial till. This could be explained by the fact that smaller grains have higher surface area than bigger ones, which results in different thickness of the contaminating layer on a grain, for a given amount of contamination. This effect can be especially profound in till as it contains some proportion of very small particles in the clay-range. The addition of water caused FFD probe to give higher response at a given concentration diesel. The explanation can be that when more water is added it will coat the grains and fill up the smallest pore spaces, which are "invisible" for the detector. The outer surfaces are all that remains so the layer of contaminant available to the detector becomes progressively thicker. It turned out that the FFD sensitivity to variation in water content at the same concentration diesel was higher for contaminated till than for contaminated sand. This implies that in the areas with contaminated till the "water-effect" may be stronger than concentration contrasts and in turn without data on soil moisture the interpretation of local contaminant anomalies may be incorrect.

For all the experimental results the analysis of variance (ANOVA) was performed in order to test their statistical significance or lack of it. ANOVA confirmed that the soil type and grain size were the dominating matrix properties which had most effect on FFD response at constant concentration diesel.

In addition, the contents of diesel, and some of the contaminated soil samples were analysed in a laboratory. The result of this analysis showed a much lower concentration of diesel in the soil samples than it was prepared for the FFD experiments. As the labo-

ratory analysis is often seen as the reliable measure, the lowest detection levels for contaminated till and sand found with FFD probe (1500ppm and 500ppm respectively) may in reality be even lower. Another important observation is that the variation of the fluorescent response of diesel is large. It is therefore important to obtain many replicas to reduce uncertainty in estimation of the mean FFD response.

It was determined that the FFD-system can not be used to detect *pentachlorophenol*, *tetrachloroethylene* or *trichloroethylene*. The reason is that the chlorine atom is very electronegative and therefore it stabilises the molecule and prevents it to fluoresce.

Also a number of field investigations have been performed during this project, where both petroleum and creosote were detected. The results from one field investigation are presented in this report to show how the FFD-system works and the possibilities to use the FFD-system to delineate a contaminated area.

SAMMANFATTNING

Målet med detta projekt var att vidare studera FFD-sondens möjligheter och begränsningar vid miljögeotekniska markundersökningar omfattande bl a vilka ämnen som kan detekteras och mätosäkerheter vid fältundersökningar.

Projektet har omfattat en laboratoriestudie av jordmatrisens inverkan på responsen från FFD-sonden samt förmågan hos sonden att detektera vissa klorerade kolväten. Dessa två laboratoriestudier har utförts i form av ett examensarbete examinerat vid Uppsala Universitet, Institutionen för geovetenskaper. FFD-sonden har även använts/testats i fält vid ett antal tillfällen inom ramen för projektet. Den har också utvecklats ytterligare för ökad fältmässighet genom att en ny datainsamlingsenhet har införskaffats och att en CPT-spets har monterats på sonden.

Det är sedan tidigare känt att jordmatrisen kan inverka på responsen från FFD-sonden vilket ger upphov till en begränsning i sondens användbarhet. I detta projekt utfördes en serie av laboratorieförsök för att bestämma inverkan av jordart, kornstorlek och fukthalt på mätvärdena. En sand (< 2 mm), en finare fraktion av sand (< 1 mm) och en mycket fin morän (< 2 mm) fuktades och förorenades med svensk miljödiesel till förutbestämda halter.

Laboratorieförsöken visade att responsen från FFD-sonden minskar med minskande kornstorlek, vilket var väntat. Detta beror på att ett finare material har större yta vilket leder till att en vid en viss koncentration diesel kommer föroreningslagret bli tunnare i det finare materialet. Kornstorleken kan vara avgörande för möjligheten att detektera en förorening.

Fukthalten har också inverkan på resultatet. När både vatten och diesel tillsätts ökar responsen med ökande vattenhalt. Detta kan förklaras med att då vattenhalten ökar kommer mer och mer vatten att uppta de minsta porutrymmena närmast partikelytorna och dieseln får hålla till godo med de större och mer lättillgängliga porutrymmena i jorden. I och med detta borde högre mätvärden erhållas eftersom mindre andel av dieseln är uppbunden i småutrymmen som skymms vid mätningen. Resultatet visade att sonden är mer känslig för variation i vattenhalt i morän än i sand vid samma koncentration diesel.

Resultaten har verifierats med hjälp av variansanalys (ANOVA) och för en del av jordproverna, och även för dieseln, har innehållet analyserats på laboratorium. Resultatet av analysen gav en mycket lägre koncentration diesel än vad som vägts in vid tillredningen av proverna. Detta kan innebära att detektionsgränsen för miljödiesel är lägre än vad som framkommit i denna undersökning (500ppm för sand och 1500ppm för morän), eftersom analysresultatet ofta ses som det "sanna" värdet. En annan viktig iakttagelse är att spridningen är stor både i mätdata och i analysresultat. För att närma sig det verkliga värdet finns således ett stort behov av att upprepade mätningar.

FFD-sonden förmåga att detektera de klorerade kolvätena *pentaklorfenol*, *trikloretylen* och *tetrakloretylen* undersöktes också i laboratoriet. Härav framgick att sonden inte kan användas för detektering av något av de ovanstående ämnena. Anledningen tycks vara kloratomens elektrondragande förmåga som stabiliserar molekylerna och hindrar ämnet från att fluorescera.

Under projektets gång har FFD-sonden även använts vid flera miljögeotekniska markundersökningar där både petroleumprodukter och kreosot detekterats. En av dessa undersökningar redovisas för att visa hur sonden arbetar och möjligheterna att kunna avgränsa en förorening med FFD-sonden.

Under hösten 2002 införskaffades ny datalagringsutrustning från den amerikanska tillverkaren ARA. FFD-sonden utrustades även med en CPT-spets vilket ger möjlighet att registrera spetstryck, portryck och friktion parallellt med FFD-sondering. CPT-spetsen har ännu inte testats i fält men det finns en potential att kunna använda sig av resultaten för att utvärdera jordart och lagerföljd.

1 INLEDNING

Under det senaste decenniet har miljöproblemen med förorenade markområden uppmärksammas allt mer. Det finns ett stort antal förorenade platser i Sverige, t ex gamla bensinstationer, industritomter, deponier och gamla impregneringsplatser. Sanering av sådana områden är prioriterat av staten men innebär ofta höga kostnader. Det är därför viktigt att kunna fastställa föroreningens tredimensionella utbredning för att noggrant kvantifiera den jordvolym som måste åtgärdas. För att minimera osäkerheter kring bestämningen av föroreningens utbredning och ge bättre beslutsunderlag vid åtgärdsplanering finns ett behov av kostnadseffektiva mätmetoder *in situ* (på plats) som resulterar i en stor mängd data på relativt kort tid. En metod som har potential att uppfylla sådana kriterier är sondering med Fuel Fluorescence Detector, FFD-sonden.

Hittills har i Sverige oftast konventionella miljögeotekniska undersökningsmetoder, bestående av provtagning och laboratorieanalys, använts för att kartlägga förorenade områden och bedöma deras utsträckning. Men laboratorieundersökningar är dyra och ofta analyseras endast ett fåtal prover från olika punkter och djupnivåer inom ett område. Laboratorieanalyser från dessa prover kan uppvisa stor variation och är sällan representativa för ett stort område på grund av geologins heterogenitet (Aplitz et al., 1992). Den sedan bedömda föroreningens utbredning blir därför ofta osäker. Dessutom ändras de kemiska och fysikaliska förhållandena (tryck, temperatur, tillgång till syre osv.) vid provtagningen vilket kan förändra upptagna prover. Provtagning av jord och vatten innebär också ett arbetsmiljöproblem för fält- och laboratoriepersonal vilket kan medföra höga kostnader för arbetarskydd.

Sondering är en kostnadseffektiv metod för att studera markområden som på senare år har utvecklats för att kunna användas vid miljögeotekniska markundersökningar. Undersökningarna genomförs med sondspetsar försedda med olika typer av givare som kan registrera skillnader (anomalier) i olika kemiska och fysikaliska egenskaper hos förorenad jord gentemot icke-förorenad jord. Miljösonder kan därför användas för att detektera deponerat avfall, förorenad jord och förorenat grundvatten, bedöma utbredningen av förorenade områden samt att ge underlag för val av provtagningspunkter.

I detta projekt har en FFD-sond studerats. Den används för att detektera vissa kolvätebaserade föroreningar som bensin, diesel och kreosot. Sonden trycks ned i marken med hjälp av en borrhandsvagn och samtidigt registreras en profil med djupet av förekommande kolväten i en datalogger. Sondering innebär att man bestämmer jordens egenskaper *in situ* dvs. direkt i marken. *In situ* mätningar tillåter en snabb tolkning av omfattningen och utbredningen av föroreningar, täta mätningar och en grundlig kartläggning av förorenade områden. Spridningen av föroreningar i grundvattensystem kan följas och förutsägas, och saneringsoperationer kan dirigeras och planeras effektivt. Den höga datadensiteten som genereras krävs för att få fram den tredimensionella föroreningens bilden och dessutom är dessa data nödvändiga för att med hjälp av geostatistiska modeller kvantifiera tolkningsosäkerheter.

1.1 Syfte

FFD-sonden som använts i detta projekt är utvecklad och introducerad av Applied Research Associates (ARA), USA. I ett tidigare projekt av Holby et al. (2000) har denna sond undersökts och vidareutvecklats till att bli mer praktiskt hanterbar, anpassad till skandinaviska bränsletyper, ge stabilare signal, lägre detektionsnivå och därmed ett bredare användningsområde.

Syftet med projektet var att klargöra FFD-sondens förmåga och begränsningar genom att undersöka jordmatrixens inverkan på FFD-responsen. Det var viktigt att få en uppfattning om vilka lägsta halter av vanliga kolväteföreningar som krävs i olika matriser för att FFD-sonden ska ge mätbara utslag. De parametrar som varierades var koncentrationen av förening, kornstorlek och mineralsammansättning samt vattenhalt. Det var önskvärt att identifiera dessa faktorer och deras inverkan på FFD-responsen och om möjligt även kvantifiera dem, dvs. bestämma vilka som har störst inverkan på mätresultatet. En mindre del av projektet ägnades åt att undersöka FFD-sondens förmåga att detektera vissa klorerade kolväten. De klorerade kolväten som FFD-sonden testades för var *pentaklorfenol*, *tetrakloretylen* och *trikloretylen*. Syftet var även att öka sondens fältmässighet dvs. öka tillförlitligheten till mätdata samt förbättra den praktiska hanterbarheten i fält.

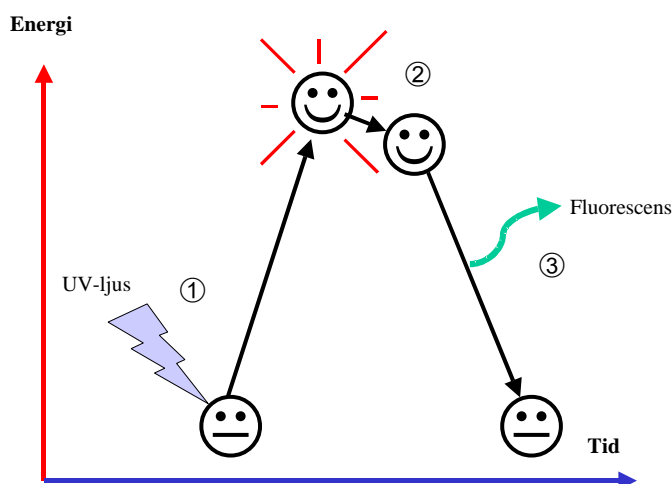
Projektet omfattade en laboratoriestudie av jordmatrixens inverkan på responsen från FFD-sonden samt sondens förmåga att detektera vissa klorerade kolväten. Dessa två laboratoriestudier utfördes inom ramen för ett examensarbete, examinerat vid Uppsala Universitet, Institutionen för geovetenskaper. FFD-sonden har även använts/testats i fält vid ett antal tillfällen.

2 FUEL FLUORESCENCE DETECTOR (FFD-SONDEN)

2.1 Princip

FFD-sonden bygger på det väl kända fenomenet *fluorescens*. Fluorescens, som innebär att ett ämne avger ljus, är en egenskap som endast vissa molekyler har när de blir belysta, t ex polyaromatiska kolväten (PAH¹). I FFD-sonden finns en kvicksilverlampa som sänder ut energi i form av ultraviolett ljus. Detta ljus *exciterar* (för upp till en högre energinivå) elektroner i molekylens bindningsstruktur. Det exciterande ljuset måste inneha energi över en viss miniminivå för att elektronen i molekylen skall kunna exciteras. Fluorescens innebär att när den exciterade elektronen faller tillbaka till sitt normala tillstånd så utsänder (*emitterar*) den ljus med lägre energi än det exciterande ljuset (Bauer, 1978). Det emitterade ljuset har en specifik våglängd beroende på både vilket ämne som exciterats och vilken våglängd det exciterande ljuset har. En förenklad bild av principen för fluorescens finns i Figur 1.

¹ PAH = Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, dvs. kolväten bestående av flera aromatiska ringar. Aromatiska kolväten är samlingsnamnet för vissa kolväten med ringstruktur.

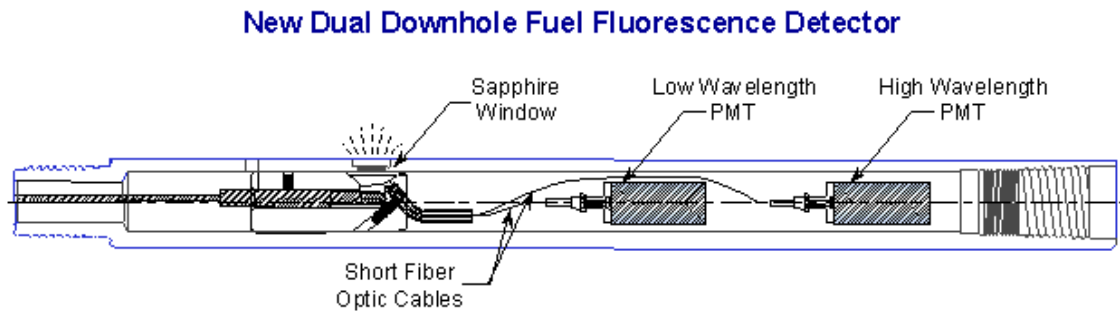


Figur 1. *Fluorescens: 1. Molekylen tillförs överskottsenergi t ex genom UV-ljus. 2. Små energiförluster genom t ex värme, vibrationer osv. 3. Molekylen "faller" tillbaka till grundtillstånd och avger ljus av specifik våglängd. (Holby et al 2000)*

Spektrat av ljus som avges från kvicksilverlampan i sonden filtreras så att enbart ljus med våglängden 254 nm används som exciterande ljus. Ljus av denna våglängd ligger i det ultraviolette våglängdsområdet och är mycket energirikt. Det är känt att vissa organiska ämnen kan ta upp just denna energimängd, varvid vissa typer av bindningar i molekylen, främst *omättade bindningar*, svarar med att emittera andra molekylspecifika våglängder (Bauer, 1978). Detta fenomen gör sonden användbar för detektering av just organiska föroreningar t ex bensen, diesel och kresot. Sonden detekterar intensiteten på det ljus som föroreningmolekylerna emitterar och en hög intensitet betyder hög halt av fluorescerande ämnen. Sonden kan inte mäta vilken specifik våglängd ljuset har och därmed inte visa exakt vilket ämne som fluorescerar. Det fluorescerande ljuset registreras dock inom två våglängdsområden, 280 - 450 nm samt 450nm och längre, vilket gör det möjligt att avgöra om det är lätta eller tunga kolväten som fluorescerar. 280 - 450 nm är typiskt våglängdsområde för fluorescens från lättare fraktioner av kolväten som finns i bl a bensen, diesel och andra bränslen. Våglängder över 450 nm är typiska för tyngre fraktioner av kolväten som t ex kresot som till stor del består av polyaromatiska kolväten (PAH) (Holby et al 2000).

2.2 Teknisk beskrivning av använd sond

Figur 2 visar en ritning av sonden i genomskärning. I sonden är en kvicksilverlampa installerad bakom ett fönster av safirglas. Detta fönster är 13 mm i diameter och placerat 23 cm ovanför sondens spets (i en sond med integrerad CPT- och FFD-mätning är fönstret placerat något längre från spetsen). I sondspetsen finns även en sensor för registrering av temperaturen och en fotodiod för registrering av lampintensiteten. Sonden har en spetsyta på 15 cm² och är gjord för att kunna tryckas ned med tryck motsvarande upp till 20 ton.



Figur 2. Genomsnitt av FFD-sond (informationsblad från ARA).

Det emitterade ljuset från föroreningen transporteras från safirglasfönstret, genom en optokabel till två fotomultiplikatorer (PMT) där ljusintensiteten registreras och omvandlas till spänningssignaler. Innan ljuset når fotomultiplikatorn förs det genom ett filter där vissa våglängder filtreras bort. Till den ena PMTn (kanal 1) kommer emitterat ljus med våglängd 280-450 nm vilket som nämnts är typiska våglängder för lättare kolväten. Till den andra fotomultiplikatorn (kanal 2) filtreras alla våglängder under 450 nm bort och endast tyngre kolväten registreras. Fördelen med att ha två kanaler är att lättare och tyngre fraktioner av kolväten kan detekteras samtidigt. Nämnas bör att synligt ljus finns inom våglängdsområdet 400-800 nm vilket gör sonden känslig för dagsljus eller ströljus.

Från fotomultiplikatorerna sänds en elektrisk signal, motsvarande den ljusintensitet som registrerats, till en elektronikbox. Ju större ljusintensitet från den emitterande föroreningen, desto starkare spänningssignal fås, som sedan visas på en digital display på elektronikboxen. Ljusintensiteten bestäms av flera olika faktorer (se kap 2.3) bl. a. koncentrationen fluorescerande kolväten. För att kunna avläsa temperaturen i sondspetsen och kvicksilverlampans intensitet måste elektronikboxen dessutom kopplas upp mot en PC.

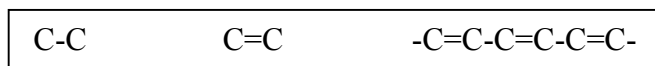
2.3 Användbarhet

FFD-sonden registrerar alltså ljusintensiteten från fluorescerande organiska ämnen. Intensiteten av ljuset ökar med ökande koncentrationen fluorescerande organiska ämnen och sonden ger därför större respons ju mer förorenad jorden är. Men även andra faktorer kan påverka responsen från FFD-sonden. Som nämnts tidigare fluorescerar endast vissa organiska ämnen och dessutom fluorescerar de olika starkt och inom olika våglängdsområden. Förmågan att fluorescera beror även på intensiteten och våglängden hos det exciterande ljuset, vilket gör att energikällan som används, i det här fallet en kvicksilverlampa, är av stor betydelse. Även tiden föroreningen belyses (ju längre tid desto större potential för reduktion av responsen) och fotodetektorns känslighet för olika våglängder har betydelse. En annan viktig faktor som påverkar responsen är vilken blandning eller omgivning ämnena föreligger, dvs. jordmatrisens utseende. Dessa faktorer behandlas närmare i detta kapitel.

2.3.1 Fluorescerande organiska ämnen

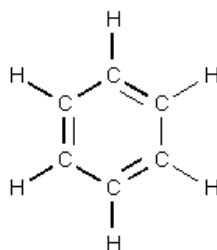
Fluorescens är en egenskap som endast vissa organiska molekyler har när de blir belysta. Det belysande ljuset måste inneha energi över en viss miniminivå för att absorberas av bindningselektronen, tillräcklig för att elektronen i molekylen skall kunna exciteras. Hos organiska ämnen finns bindningselektroner som exciteras av energin i UV- eller synligt ljus endast i dub-

belbindningar, s.k. omättade bindningar, där elektronerna är mer rörliga och lättare exciteras. Generellt krävs konjugerade dubbelbindningar (Figur 3) för att UV- eller synligt ljus ska kunna absorberas (Hart, 1999). Detta innebär att omättade molekyler med endast en dubbelbindning generellt inte fluorescerar.



Figur 3. Illustration av enkelbindning, dubbelbindning och konjugerade dubbelbindningar mellan kolatomer.

De flesta fluorescerande organiska ämnen innehåller aromatiska ringar. Aromatringen består i princip av tre konjugerade dubbelbindningar i en ring (Figur 4) och kan därmed fluorescera. Vanliga organiska föroreningar som petroleumkolväten² och kreosot³ innehåller aromatiska ämnen bestående av en eller fler aromatiska ringar. Polyaromatiska kolväten (PAH) består av två eller fler aromatiska ringar och ger hög fluorescens. Ju fler ringar en PAH består av desto längre våglängder emitterar den.



Figur 4. Aromatringens struktur (bensen, C₆H₆).

Ämnena fluorescerar olika starkt beroende på energin hos det exciterande ljuset. Detta beror på att olika molekylers elektroner är olika mottagliga för ljusets olika energi. Utöver detta fluorescerar olika molekyler olika starkt vid belysning med konstant energi under alla våglängder, de har olika kvantumutbyte (betecknas ϕ). Kvantumutbytet är antalet fotoner (beståndsdelar i ljus) som emitteras från molekylen per tidsenhet i förhållande till antalet fotoner som absorberas av molekylen per tidsenhet. Tyngre PAH har högre kvantumutbyte än lättare PAH och ger därför avsevärt starkare respons (Eaton, 1988).

Vad gäller petroleumprodukter bör diesel ge något högre respons med FFD-sonden än bensen då den är sammansatt av något tyngre produkter. Detta kan inte sägas gälla generellt eftersom innehållet kan variera starkt. Däremot bör en kreosotförening, som till stor del består av PAH, ge högre respons än en dieselförening vid samma föroreningshalt. Detta under förutsättning att de olika produkterna är fördelade till det förorenade materialet på liknande sätt. En förening kan fördelas på olika sätt i mark t ex kan föroreningen vara bunden till mineralens ytor, finnas i vattenlösning eller som klumpar. En annan slutsats som kan dras av ovanstående är att FFD-sonden inte kan ge ett absolut kvantitativt svar på föroreningshalter. Resultat från FFD-sonden bör därför kalibreras mot analysresultat av prover från det undersökta området och

² Petroleumkolväten är t ex diesel och bensen. Kolväten är föreningar som uteslutande består av kol och väte.

³ Kreosot är ett organiskt, tjärliknande ämne som använts för att impregnera telefonstolpar och slippers mm. Består till stor del av PAH.

därigenom kan man göra en semikvantitativ bestämning av föroreningshalterna. Detta förutsätter att föroreningen i området är likartat sammansatt (Holby et al 2000).

Även vissa mineral kan fluorescera vilket kan utgöra en felkälla vid mätning. Ett mineral, som alltid fluorescerar är scheelit. Mineraliet har rapporterats från 39 platser i Sverige. Ett annat mineral, som även det alltid fluorescerar är svabiten. Svabiten är globalt sett tämligen sällsynt, men finns på minst 8 platser i Sverige. Även om kalcit inte alltid fluorescerar förekommer mineraliet på så många platser att det säkerligen är det vanligaste fluorescensmineralet i Sverige (Sandström, 1999).

Grovt sett kan följande slutsatser dras med avseende på FFD-sondens möjlighet att detektera olika organiska föreningar (Holby et al 2000):

- Ju fler ringar en aromat består av desto större chans för FFD-detektion.
- PAH fluorescerar med längre våglängder ju fler aromatiska ringar de består av.
- FFD-sonden kan inte användas för detektering av t ex klorerade alifater, däremot bör potential föreligga för FFD-sonden att kunna detektera vissa klorerade aromater, exempelvis PCB. Detta är dock ännu ej verifierat.
- Teoretiskt föreligger viss potential att FFD-sonden skulle kunna detektera sprängmedel av typen nitrotoluen t ex TNT. Detta är dock ännu inte verifierat.

2.3.2 Litteraturstudie om jordmatrixens inverkan på mätresultatet

I en undersökning av Apitz et al. (1992) utreds jordmatrixens påverkan på mätresultatet för en fluorescenssond, utrustad med en laser istället för en kvicksilverlampa. Undersökningen visar bl.a. att endast föroreningarna i det första lagret av korn närmast glasfönstret bidrar till mätutslaget. Detta faktum styr hur responsen för föroreningar varierar som funktion av jordart och andra förhållanden.

Eftersom endast föroreningarna närmast glasfönstret detekteras så påverkas fluorescenssignalen starkt av de faktorer som kontrollerar tjockleken eller den optiska tillgängligheten av detta föroreningslager. En sådan faktor är relativ yta⁴. Illit (som är ett lermineral) har upp till 500 ggr större yta än kvartssand. Skillnaden i relativ yta resulterar i väldigt olika tjocklek på föroreningslagret på partikelytorna vid samma koncentration förorening. Föroreningar i en sand ger alltså mycket större respons än i en lera. En viss skillnad finns även mellan olika typer av lera men den skillnaden är jämförelsevis liten. Även en liten tillsats (1 viktprocent) av lera till sand ger en signifikant skillnad på fluorescensresponsen enligt Apitz et al. (1992). Detta tyder på att "ler-effekten" på fluorescens dominerar över "sand-effekten".

Olika kornstorlek bidrar till skillnader i respons men även andra faktorer kan påverka responsen. För att kunna separera effekten av kornstorlek från mineralogiska och andra effekter, mättes responsen för tre olika sandfraktioner i undersökningen av Apitz et al. (1992). Samma effekt kunde ses, dvs. störst respons i det grövsta materialet, men effekten av olika kornstorlek inom sandområdet var mycket mindre än effekten av lerinblandning. Detta försök utfördes även för tre fraktioner av lera vilket visade på en signifikant större skillnad mellan olika fraktioner av lera jämfört med sand.

⁴ Relativ yta är partikelns yta (dm^2 eller m^2/l) dividerat med partikelns densitet eller specifika vikt (kg/l), vilket ger att enheten för relativa ytan är m^2/kg .

Även en förorenings ålder kan ha stor betydelse för förmågan att fluorescera. Resultatet blev mycket annorlunda då samma mätningar gjordes på 5 månader gamla prover. Fluorescensen var mycket lägre för alla kornstorlekar och hade minskat mest för de grövre fraktionerna. Skillnaden i fluorescens mellan de grövre och finare fraktionerna blev alltså mindre med tiden (Apitz et al., 1992).

Denna minskande skillnad mellan olika fraktioner kan förklaras med hur föroreningen föreligger i jordmaterialet. Det tycks finnas två olika residenser för föroreningen i lera. Initialt finns föroreningen på utsidan av partiklarna samtidigt som mikroporerna i mineralpartiklarna börjar fyllas. Partikelytorna döljer effektivt den del av föroreningen som finns i mikroporerna från den optiska sensorn, eftersom den inte kan "se" genom partiklar. Detta resulterar initialt i en mycket låg respons i lera relativt sand och i fin lera relativt grövre lera. Med tiden sjunker föroreningen ännu djupare in i porerna även för grövre material vilket leder till att fluorescensresponsen minskar till en nästan lika låg nivå som i de finare jordarna (Apitz et al., 1992).

Egenskaper som specifik yta ger bra förståelse för interaktioner mellan föroreningar och partiklar i labmiljö men de är inte praktiska mått att använda för ett fältmätningssinstrument. Den bästa metoden för sensorkalibrering i fält är relativa responskurvor för åldrade, naturliga material. Ovanstående resultat kombinerat med förståelsen för kontrollerande variabler ger möjlighet att generalisera: sand ger hög respons, blandade material ger en lägre mellanliggande signal, finare material ger mycket lägre respons. Det är dock viktigt att inse att osäkerheter relaterade till den absoluta kalibreringen av den uppmätta fluorescenssignalen inte påverkar användbarheten av fluorescensbaserade sensorer som ett "screening"-verktyg.

En annan faktor som kan påverka responsen är vattenhalten. I detta projekt utförs laboratorietesterna med diesel, en NAPL (Non-Aqueous Phase Liquid). När vatten och NAPL förekommer samtidigt i en jord så har det stor betydelse vilken av faserna, vattnet eller oljan, som är vätande mot jordpartiklarna, dvs. lägger sig i de allra minsta porutrymmena vid partikelytan och som en hinna runt partiklarna. I de flesta fall är vattnet vätande (detta kan förändras över tiden och beror även på vilka mineral som förekommer i jorden). Vattnet kommer då att uppta de minsta porutrymmena närmast partikelytorna i första hand. Om vattenhalten är låg blir det ändå en viss andel små porutrymmen över till NAPL. På så sätt kommer NAPL att "fastna" vid partikelytorna pga. kapilläreffekter och ytfenomen. Om däremot vattenhalten är högre kommer dessa utrymmen att upptas av vatten och NAPL får hålla till godo med de större och mer lättillgängliga porutrymmena i jorden (Domenico et al., 1990).

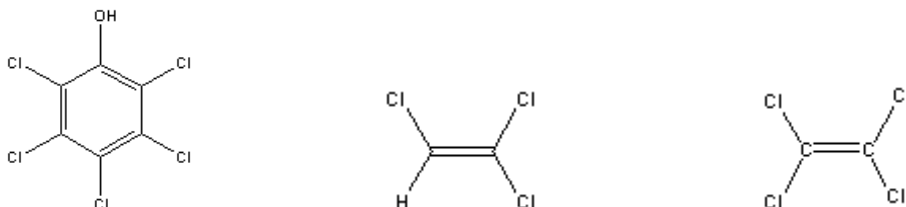
Ytterligare en viktig aspekt är i vilken ordning vattnet respektive oljan hamnade i jorden. Om oljan hamnar i jorden vid låg vattenhalt och vattenhalten sedan ökar kommer mer olja att bindas upp i små porutrymmen än om samma vattenhalt uppnås innan NAPL tillsätts. Slutsatsen är att man kan få olika mätresultat vid samma vattenhalt och samma jord beroende på hur tillförseln av olja respektive vatten skett. Denna hysteres-effekt är väl känd från teorierna om hur olja rör sig i jord (Domenico et al., 1990).

3 LABORATORIEFÖRSÖK

3.1 Möjlighet att detektera klorerade kolväten

3.1.1 Försöksplanering

Tre olika klorerade kolväten, pentaklorfenol, trikloretylen och tetrakloretylen (Figur 5), undersöktes i laboratoriet för att ta reda på om FFD-sonden kan användas för att detektera dessa. Pentaklorfenol ingår i träimpregneringsmedel och tetrakloretylen samt trikloretylen är avfettningsmedel som förekommer vid kemtvätt och inom elektronikindustrin. Detekterbarheten av hade tidigare testats på laboratoriet i samband med en fältundersökning våren 2002. Då löstes pentaklorfenol i metanol och etanol till olika koncentrationer. Sonden gav inget utslag för löst pentaklorfenol, men det misstänktes då att lösningsmedlet kunde störa mätningen på grund av att dess molekyler är polära. Polaritet är en betydelsefull egenskap hos ett lösningsmedel och innebär en fördelning av laddning till olika delar av molekylen vilket leder till att de olika delarna har positiv eller negativ laddning. Polära ämnen löser andra polära ämnen genom att elektriskt binda t ex en negativ ände till en positiv ände på en annan molekyl. När två ämnen binder till varandra påverkas elektronfördelningen och därmed stabiliteten hos molekylen vilket kan påverka t ex förmågan att fluorescera.



Figur 5. Molekylstrukturer för pentaklorfenol, trikloretylen och tetrakloretylen. C=kol, H=väte, O=syre.

I detta försök testades därför andra lösningsmedel, nämligen hexan och pentan, vilka har andra egenskaper i och med att de inte är polära. Trikloretylen och tetrakloretylen löstes enbart i pentan, eftersom pentan och hexan har liknande egenskaper som lösningsmedel och ingen skillnad sågs mellan de två vid mätningen med pentaklorfenol.

3.1.2 Utförande

Möjligheten för sonden att detektera pentaklorfenol, tetrakloretylen och trikloretylen undersöktes i laboratoriet. Dessa ämnen testades inte i jord utan mätningarna utfördes på ämnena i löst fas. För mätningar på ämnen i vätskefas finns en kyvett, en liten glasbehållare, till sonden som läggs ovanpå safirglasfönstret vid mätning. För att minska effekten av ströljus så konstruerades en låda där sonden placerades när mätningarna utfördes. Lådan hindrar ströljus att störa mätningarna och ser till att sonden ligger still. Mätningarna utfördes även i ett mörklagt rum.

Pentaklorfenol är ett pulver i rumstemperatur medan de två andra är vätskor. Den första mätningen gjordes på ursprungsmaterialet för tri- och tetrakloretylen, dvs. 99 % lösning, utan tillsats av pentan. Den mättade koncentrationen av pentaklorfenol tillreddes genom att tillsätta pulver till lösningsmedlet tills det ej gick att lösa mer. För övriga tillredningar användes en analysvåg för uppvägning av föroreningarna och lösningsmedlen. De koncentrationer som tillreddes för mätningar med FFD-sonden återfinns i Tabell 1. Dessa koncentrationer valdes med tanke på sondens teoretiska detektionsgräns, som tidigare satts till 100 - 200 ppm (Holby

et al., 2000). Mätningar utfördes även på 99 % tri- och tetrakloretylen, utan inblandning av pentan. För varje koncentration upprepades mätningarna två gånger.

Tabell 1. Koncentrationer som användes vid mätning av detekterbarheten för pentaklorfenol, tetrakloretylen och trikloretylen.

Ämne	Konc. 1 [ppm]	Konc. 2 [ppm]	Konc. 3 [ppm]	Konc. 4 [ppm]
Pentaklorfenol i hexan	Mättad lösn.	1659	759	492
Pentaklorfenol i pentan	Mättad lösn.	1295	250	166
Trikloretylen i pentan	99%*	4149	1644	-
Tetrakloretylen i pentan	99%*	4217	-	-

* ursprungsmaterialet, utan tillsats av pentan.

Sonden sattes alltid på minst 30 minuter innan kalibrering utfördes för att kvicksilverlampans intensitet skulle hinna stabiliseras. Vid kalibrering används ett papperskort där den ena sidan är svart och ger ”låg” fluorescens och den andra sidan är vit och ger ”hög” fluorescens. Skillnaden i respons mellan svart och vit sida ställs in till förutbestämda värden för kanal 1 och 2 genom att ändra på förstärkningen. Genom att ställa in samma förstärkning varje gång sonden används kan mätvärden från olika mätningar vid olika tidpunkter jämföras.

Kontroll av kalibreringen upprepades sedan med jämna mellanrum för att se till att kalibreringsvärdena inte ändrades för mycket. Ändras värdena kan det till exempel betyda att kvicksilverlampans intensitet har förändrats. Mätningar utfördes även på rent lösningsmedel, pentan respektive hexan, för att undersöka det rena lösningsmedlets respons vid mätning med FFD-sonden.

3.1.3 Resultat och diskussion

Resultatet visar att inget av de tre ämnena kan detekteras med FFD-sonden. Man kan inte se någon trend att responsen ökar eller minskar med koncentrationen av förorening (Tabell 2). Responsen blev till och med större för lösningsmedlet, pentan och hexan, jämfört med då pentaklorfenol, tri- och tetrakloretylen blandades i respektive lösningsmedel (Tabell 2).

Tabell 2. Resultat av undersökningen om detekterbarhet av pentaklorfenol (PCP), tri-kloretylen och tetrakloretylen.

Lösningsmedel	Ämne	Koncentration [ppm]	Medelvärdet Kanal 1 [V]	Medelvärdet Kanal 2 [V]
Hexan	-	-	0,368	0,258
Hexan	PCP	1659	0,252	0,187
Hexan	PCP	759	0,247	0,247
Hexan	PCP	492	0,255	0,255
Pentan	-	-	0,396	0,260
Pentan	PCP	1295	0,297	0,189
Pentan	PCP	250	0,278	0,188
Pentan	PCP	166	0,291	0,188
	Triklöretylen	99%	0,245	0,184
	Tetrakloretylen	99%	0,246	0,184
Pentan	-	-	0,386	0,245
Pentan	Triklöretylen	4149	0,361	0,190
Pentan	Triklöretylen	1664	0,344	0,191
Pentan	Tetrakloretylen	4217	0,269	0,180

Att varken triklöretylen eller tetrakloretylen fluorescerar syns på dessa molekylers struktur (Figur 5, kap. 3.1.1). Organiska molekyler med endast en dubbelbindning fluorescerar normalt inte enligt teorin (se kap. 2.3.1).

Pentaklorfenol har däremot potential att fluorescera eftersom det är känt att grundstrukturen fenol fluorescerar på grund av sina tre konjugerade dubbelbindningar (Figur 5, kap. 3.1.1). Det borde alltså vara kloratomerna som hindrar molekylerna från att fluorescera. En teori till varför pentaklorfenol inte fluorescerar är att klor stabiliserar molekylerna på grund av att kloratomen är mycket elektrondragande. Ett ämnes förmåga att fluorescera är beroende av att elektronerna i de omättade bindningarna kan röra på sig. Elektronerna förflyttar sig nämligen till ett annat läge när de tar upp energi, och faller sedan tillbaka till ursprungsläget samtidigt som de fluorescerar. I pentaklorfenol sitter 5 kloratomer i en ring runt fenolmolekylerna vilket stabiliserar elektronerna i fenolmolekylernas dubbelbindningar och gör dem mindre rörliga. Detta påverkar fluorescensen och i det här fallet elimineras fluorescensförmågan helt.

3.2 Jordmatrixens inverkan på resultatet

3.2.1 Förtest

För att ta reda på hur jordmatrixens egenskaper kan påverka resultatet vid mätning med FFD-sonden planerades ett antal försök. Jordmatrixen kan variera med avseende på kornstorlek, mineralsammansättning och vattenhalt. Det är önskvärt att ta reda på hur stor inverkan dessa faktorer har vid mätning med sonden och jämföra det med hur stor respons man får för olika koncentrationer av organiska föroreningar. På så sätt kan man se vilka av jordmatrixens egenskaper som inverkar mest vid mätning och om deras inverkan är så stor att man måste ta hänsyn till detta vid utvärdering av mätresultatet.

För att försöken skulle ge svar på de frågor som ställts så krävdes en noggrann planering av utförandet. Ett antal förtest utfördes med olika blandningar av jord, vatten och förorening för

att bestämma vilka jordarter och vilken förorening (bensin eller diesel) som kunde användas och inom vilka koncentrationsintervall, av förorening och vatten, mätningarna skulle utföras.

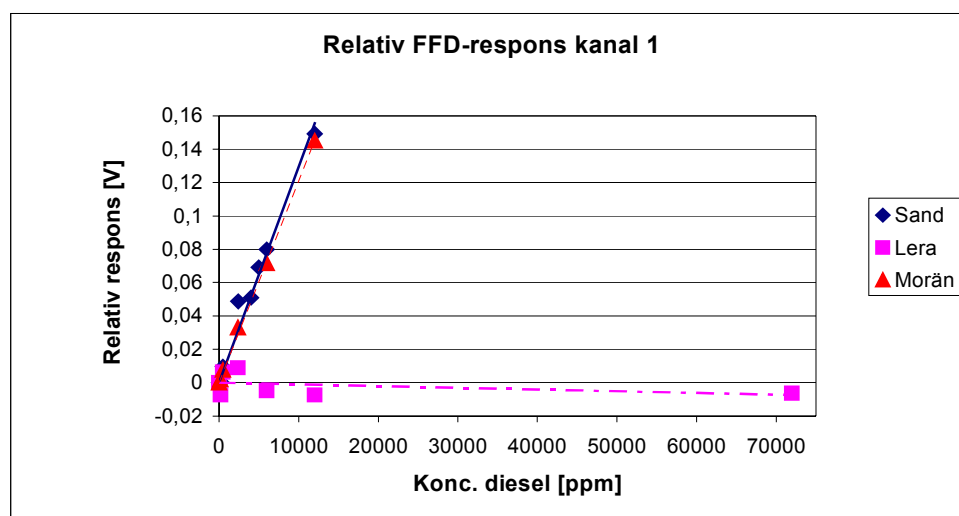
De jordarter som undersöktes var en lera, en morän och en sand och alla tre var naturliga jordarter. Jordarnas kornkurvor var kända och skiljer sig signifikant åt vad gäller medianvärdet (Tabell 3). Först undersöktes de olika jordarternas vattenhållande förmåga för att ta reda på vilka vattenhalter som kunde användas vid försöken. Mättnadshalten varierar mellan jordarterna beroende på materialens porositet och därmed vattenhållande förmåga. Högst vattenhållande förmåga hade leran, sedan sanden och sist moränen.

Tabell 3. Medianvärden för de olika jordarterna (enhet mm).

	Lera	Morän	Sand
	[mm]	[mm]	[mm]
d₅₀=median	0,004	0,60	0,47

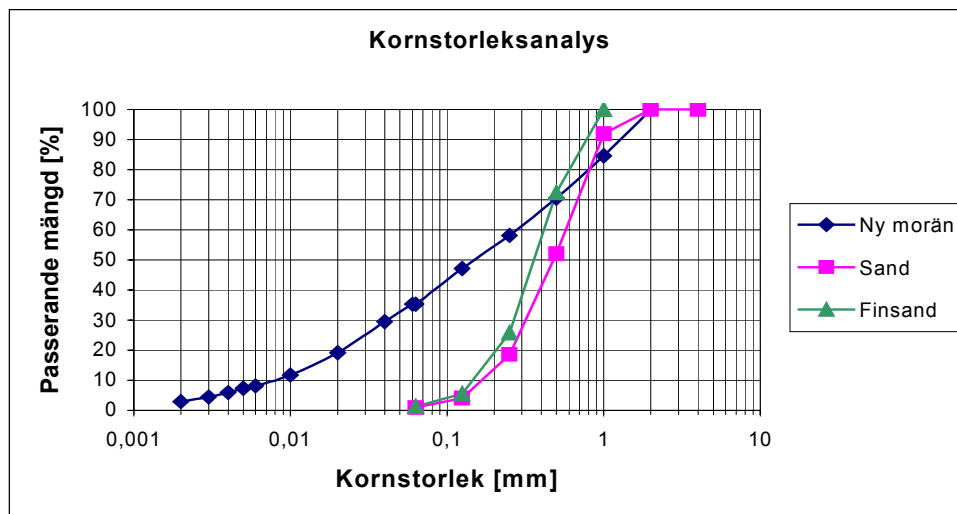
Mätningar utfördes för bensin och diesel i kyvett för att se vilket av ämnena som gav störst respons och på vilken kanal de gav respons. Det visade sig att båda ämnena gav respons på kanal 1 och att bensin gav något större respons än diesel. Trots detta bestämdes att diesel skulle användas i försöken vilket grundades på att diesel är mindre flyktig än bensin och därmed minskar risken för fel pga. avdunstning. Intressant vore även att kunna göra samma mätningar för bensin, men sådana studier rymdes inte inom de tillgängliga tidsramarna för det här projektet.

För att kunna bestämma vilka koncentrationer som skulle användas vid försöken bestämdes FFD-sondens respons för olika koncentrationer av diesel för de tre jordarterna vid en konstant gemensam vattenhalt (nio viktprocent), se Figur 6. Detta gav en uppfattning om hur stor responsen blir och gav även underlag för att bestämma den lägsta detektionsgränsen för diesel i de olika jordarterna. Vid valet av koncentrationer spelade även Naturvårdsverkets riktvärden för förorenad mark in (Naturvårdsverket, 1995), då det är intressant att se om FFD-sonden kan detektera koncentrationer ned till de lägsta riktvärdena.



Figur 6. Relativ FFD-respons (dvs. skillnaden i respons mellan förorenad jord och ren jord) för lera, sand och morän, kanal 1, förtest.

Inblandningen av diesel i leran gav ingen respons alls jämfört med ren lera, inte ens för koncentrationer upp till 70 000 ppm (Figur 6). Eftersom ingen respons kunde fås med sonden inom rimliga koncentrationsgränser valdes leran bort. För sanden och moränen gav dock FFD-sonden respons, men problemet här var att sanden och moränen gav ungefär samma utslag, se Figur 6. För att skilja de två jordarterna åt så siktades det grövsta materialet, >2 mm, i moränen bort och på så sätt fick man en finare morän. Kornkurvorna för sanden och den nya moränen syns i Figur 7. Här syns även kornkurvan för en finare fraktion av sanden, vilken användes i ett av försöken. Den finare sanden framställdes genom att sikta bort allt material >1 mm och även 50 % av det material som stannade på 0,5 mm sikten. Den enda skillnaden mellan den finare fraktionen av sand och hela sanden är alltså kornstorleken, vilket utnyttjades i ett av försöken. Dessa tre jordarter, sand, (ny) morän och finsand, skiljer sig åt vad gäller medianen av kornstorleken (Tabell 4) och blev de som användes i de fortsatta försöken.



Figur 7. Kornkurvor för sand, morän och finsand.

Tabell 4. Medianvärden för kornstorleken, sand, morän och finsand.

	Morän [mm]	Sand [mm]	Finsand [mm]
d₅₀=median	0,15	0,47	0,35

Återigen utfördes ett test för att bestämma vilken gemensam vattenhalt som kunde användas, åter blev den nio viktprocent. Den lägsta detektionsgränsen för diesel bestämdes för sanden och moränen vid vattenhalten nio viktprocent. Detektionsgränsen bestämdes genom att mäta med FFD-sonden för lägre och lägre koncentrationer diesel, och sedan statistiskt testa om sonden gav lägre respons för minskande koncentration. Bestämningen av detektionsgränsen grundades på ett t-test (Davis, 1986) där medelvärden för responsen i ren jord jämfördes med medelvärden för jord med diesel inblandat. t-testet säger om medelvärdena signifikant skiljer sig åt eller inte (Bilaga 1). Detektionsgränserna för diesel finns i Tabell 5 och blev lägre för sand än för morän. För att kunna jämföra FFD-responsen för sand med FFD-responsen för morän antogs 1500 ppm vara den lägsta detekterbara koncentrationen för bägge jordarterna i de fortsatta försöken.

Tabell 5. *Detektionsgräns för diesel i sand och morän.*

Detektionsgräns [ppm diesel]	
Sand	500
Morän	1500

3.2.2 Utförande

Utifrån resultaten i förtesten utformades en mätserie. Mätserien utgjordes av tre separata försök där olika variabler varierades:

1. olika jordarter
2. olika kornstorlek
3. olika vattenhalter

Det första försöket gick ut på att mäta med sonden på olika koncentrationer av diesel i sand och morän, för att få reda på hur utslaget varierar med koncentrationen av diesel och med olika jordart. De egenskaper som skiljer jordarterna åt är kornstorlek, mineralsammansättning och partiklarnas geometri. Vattenhalten hölls konstant under mätningarna och var lika för bägge jordarterna.

I det andra försöket gjordes mätningar på två olika fraktioner av sand från samma ursprungsmaterial, en grövre och en finare fraktion. Vattenhalten var lika i de båda sandjordarna.

I det tredje försöket varierades vattenhalten i sand och morän med konstant koncentration av diesel. Detta försök utfördes för två olika koncentrationer diesel. Mer om försöken finns nedan i detta kapitel under separata rubriker.

Innan mätning värmdes sonden upp och kalibrerades som beskrivits i kapitel 3.1.2. Vid mätningarna placerades jordprovet i en trälåda, som hindrar ströljus att påverka mätningarna, och sonden lades ovanpå jordprovet med safirglaset i direkt kontakt med jorden. Resultatet avlästes inom 30 sekunder, när värdet stabiliserat sig. Fönstret på sonden rengjordes mellan mätningarna genom avtorkning med papper.

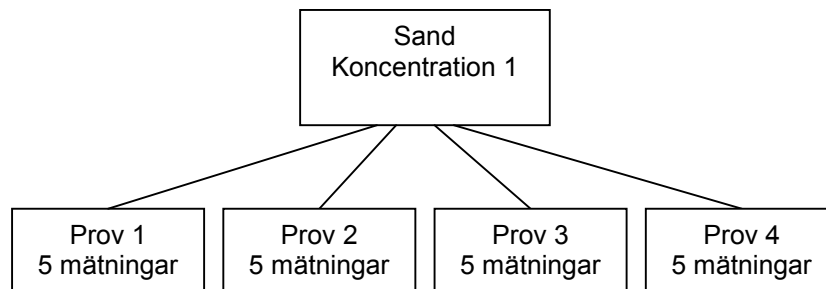
Försök: Olika jordarter

Diesel och vatten blandades in i sand och morän. För respektive jordart bereddades tre olika prover med olika koncentration diesel medan vattenhalten hölls konstant (nio viktprocent) i samtliga prover. Koncentrationerna visas i Tabell 6.

Tabell 6. *I försök 1 hölls vattenhalten konstant (9 viktprocent) medan koncentrationen diesel varierades.*

Jordart	Halt vatten [%]	Konc. 1 [ppm]	Konc. 2 [ppm]	Konc. 3 [ppm]
Sand	9	1 500	6 000	10 000
Morän	9	1 500	6 000	10 000

Jord, diesel och vatten vägdes upp vid tillredningen. För att eventuella fel vid uppvägningen skulle bli så små som möjligt användes stora mängder jord, ca två kg, vid tillredningen av proverna. Ett stort prov blandades alltså för varje jordart och koncentration diesel och från detta större prov togs slumpmässigt fyra mindre prover ut (à ca 200 g) för mätningar med FFD-sonden. På varje litet prov upprepades mätningarna med FFD-sonden fem gånger med omblandning av provet mellan mätningarna (Figur 8). Antalet mätningar för varje jordart och koncentration diesel blev alltså fyra prover * fem mätningar = 20 st, vilket ger ett relativt bra underlag för statistisk bearbetning av resultaten.



Figur 8. För varje koncentration och jordart togs fyra prover ut och för varje prov upprepades mätningarna med FFD-sonden fem gånger.

Mätningarna utfördes dagen efter att proven tillretts för att ett visst jämviktstillstånd skulle uppnås. Proverna förvarades i rumstemperatur i diffusionstäta påsar över natten.

För att se hur stor respons sonden ger för en viss koncentration av diesel gjordes mätningar även på ren jord med samma vattenhalt, nio viktprocent. Detta ger möjlighet att studera den relativa responsen, dvs. skillnaden mellan responsen för förorenad jord och responsen för ren jord.

Från det stora provet som tillreddes för varje koncentration togs även fler prover ut. För den lägsta och den högsta koncentrationen, dvs. 1500 ppm respektive 10 000 ppm, togs tre prover ut för att analyseras på laboratorium. Detta för att kunna kontrollera noggrannheten vid beredning av proverna dvs. för att kunna bestämma noggrannheten i koncentrationen av diesel. Analysen gav svar på innehållet av olika alifater och aromater i jordprovet (Bilaga 2). Tidigare hade ren diesel analyserats på laboratoriet så innehållet av de olika ämnena i dieseln var känt (Bilaga 3). Utifrån vetskapen om innehållet i ren diesel samt innehållet i jordproverna kunde halten diesel i proverna bestämmas. Samtliga laboratorieanalyser utfördes av AnalyCen AB i Lidköping.

Försök: Olika kornstorlek

För att bestämma inverkan av varierande kornstorlek gjordes här ett försök där enbart kornstorleken skiljer jordproverna åt. Sanden som använts tidigare siktades och allt material > 1 mm togs bort och dessutom togs 50 % av materialet mellan 0,5 och 1 mm bort. Denna finare sand och den ursprungliga sanden användes i detta försök. Tillredningen av proverna gick till på samma sätt som beskrivits för föregående försök. Ett prov blandades för varje koncentration och jordart, fyra prover togs ut och mätningarna upprepades fem gånger. Även här gjordes mätningar för tre olika koncentrationer av diesel per jordart medan vattenhalten var konstant nio viktprocent (Tabell 7).

Tabell 7. I försök 2 varierades endast koncentrationen av diesel för de två sandfraktionerna. Vattenhalten var 9 viktprocent.

Jordart	Halt vatten [%]	Konc. 1 [ppm]	Konc. 2 [ppm]	Konc. 3 [ppm]
Fin sand < 1 mm	9	1 500	6 000	10 000
Sand < 2 mm	9	1 500	6 000	10 000

Försök: Olika vattenhalter

Försök med olika vattenhalt utfördes både på prover utan dieseltillsats och på prover med tillsats av diesel. Här användes jordarterna sand och morän.

Diesel i två koncentrationer tillsattes i sand och morän och för varje koncentration tillsattes vatten i två olika halter (3 och 11 vikt%), se Tabell 8. Här bereddes alltså ett prov för varje jordart, koncentration diesel och vattenhalt, varifrån fyra prover togs ut och fem mätningar utfördes per prov, på samma sätt som ovan.

Tabell 8. I försök 3 varierades både vattenhalten och koncentrationen av diesel.

Jordart	Halt vatten [%]	Konc. 1 [ppm]	Konc. 2 [ppm]
Sand	3	1 500	10 000
Morän	3	1 500	10 000
Sand	11	1 500	10 000
Morän	11	1 500	10 000

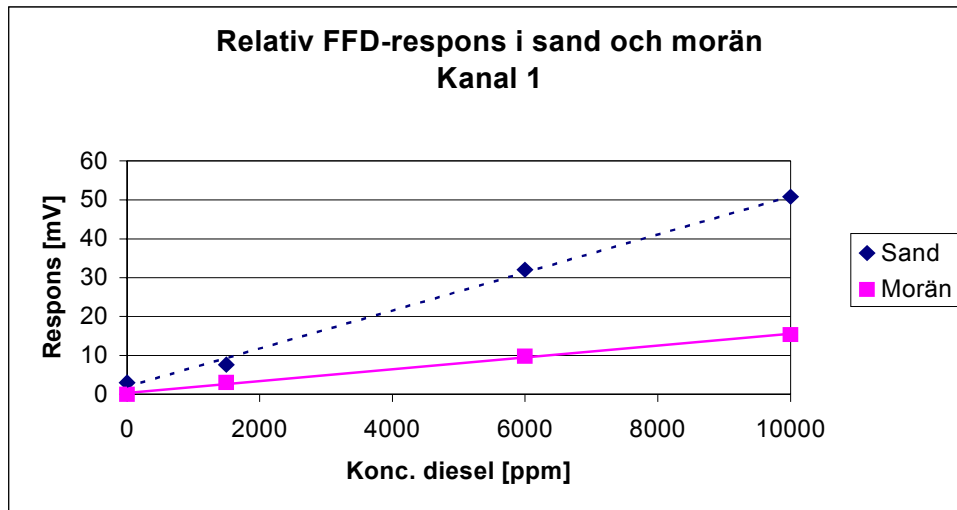
3.2.3 Resultat

Jordart

Försöken visar att FFD-sondens respons ökar med ökande koncentration av diesel för både morän och sand (Figur 9). Responsökningen syns endast på kanal 1 (se kap 2.1) så härnå efter behandlas endast mätvärden för kanal 1. Responsökningen i sand och morän med koncentration diesel är relativt liten (50 resp. 15 mV/10 000 ppm), och spridningen av mätdata är relativt stor (Figur 10 och Figur 11). En visuell tolkning av mätdata för 6000 ppm och 10000 ppm diesel i morän (Figur 10) visar att samtliga mätvärden för 6000 ppm ryms inom intervallet för mätvärden vid 10 000 ppm, pga. den stora spridningen av mätdata. För att undersöka om det föreligger en risk att skillnader i FFD-responsen för olika koncentrationer diesel ”maskeras” av spridningen inom varje koncentrationsgrupp utfördes ANOVA-test.

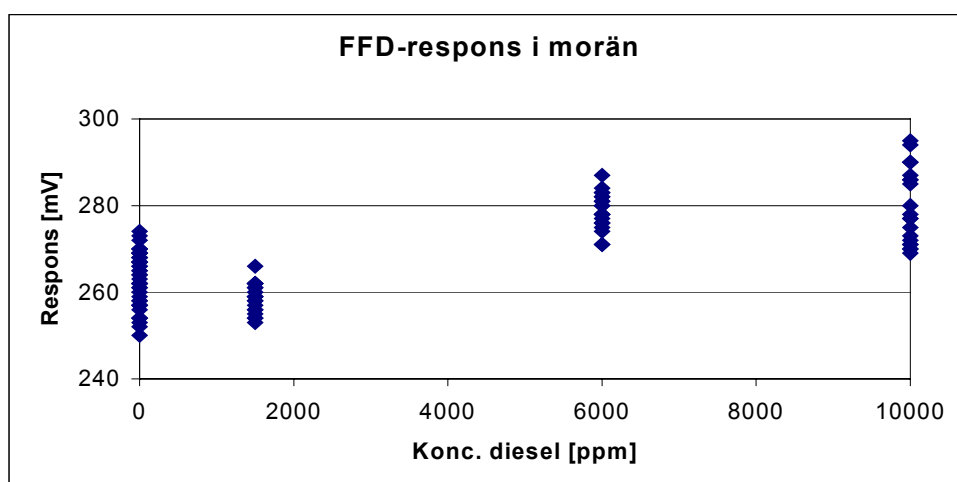
Alla statistiska test utfördes för värden på *relativa responsen* dvs. responsen för diesel-förorenad jord minus responsen för ren jord. Teorin om statistiska hypotestest återfinns i Bilaga 1. Först testades mätvärdena för normalfördelning och det visade att samtliga mätvärden var normalfördelade. ANOVA användes vid samtliga försök (jordart, kornstorlek, vattenhalt) för att bestämma om en observerad skillnad mellan medelvärden för olika grupper, beror på de olika behandlingarna eller på experimentella fel. Med andra ord undersöktes om variansen pga. behandling (t ex olika koncentrationer diesel, olika vattenhalter eller olika kornstorlekar) bidrar mer till den totala variansen än variansen på grund av experimentella fel.

För respektive jordart utfördes ett ANOVA-test vilket visade att minst ett medelvärde av FFD-responsen för de 3 olika koncentrationerna diesel skiljer sig från de andra två, dvs. nollhypotesen om ingen skillnad mellan medelvärdena kunde förkastas. För att kunna bestämma vilket eller vilka medelvärden som avviker användes Tukey-kramer testet (Bilaga 4 och Bilaga 5). Detta visar att variansen pga. behandling (olika koncentration diesel) bidrar till den totala variansen betydligt mer än variansen som uppstår som ett resultat av provberedning.

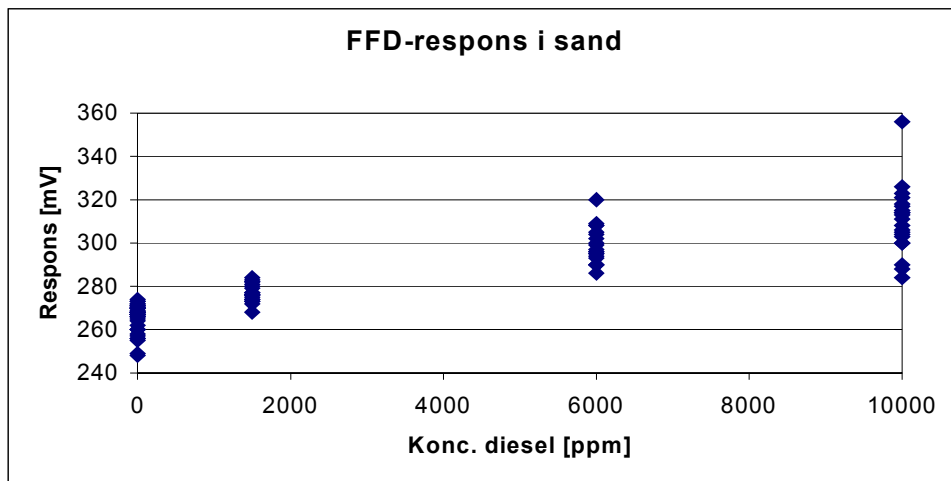


Figur 9. Medelvärdet av relativa FFD-responsen, dvs. responskillnaden mellan ren jord och förorenad jord, för sand och morän, kanal 1. Vattenhalten var 9 % i både sand och morän.

Resultaten visar också att responsen från FFD-sonden är större i sanden än i moränen vid samma koncentration diesel (Figur 9). Responskillnaden ökar med ökande koncentration diesel och vid 10 000 ppm diesel är responsen ca 3,3 ggr större i sanden än i moränen. För varje koncentration kördes ett ANOVA-test för att se på skillnader mellan jordarterna (Bilaga 6). Detta verifierade att responsen är betydligt högre för sand än för morän vid samma koncentration diesel.



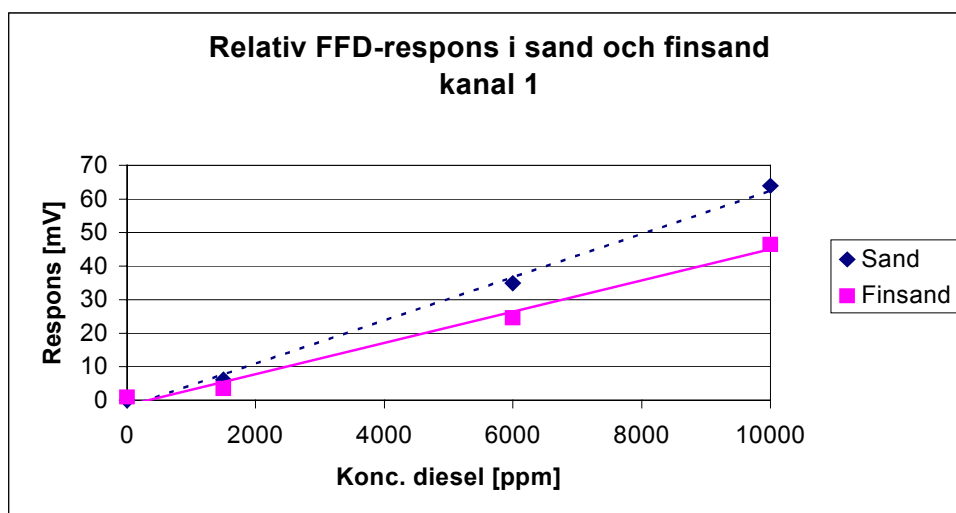
Figur 10. FFD-respons i morän, samtliga mätvärden kanal 1.



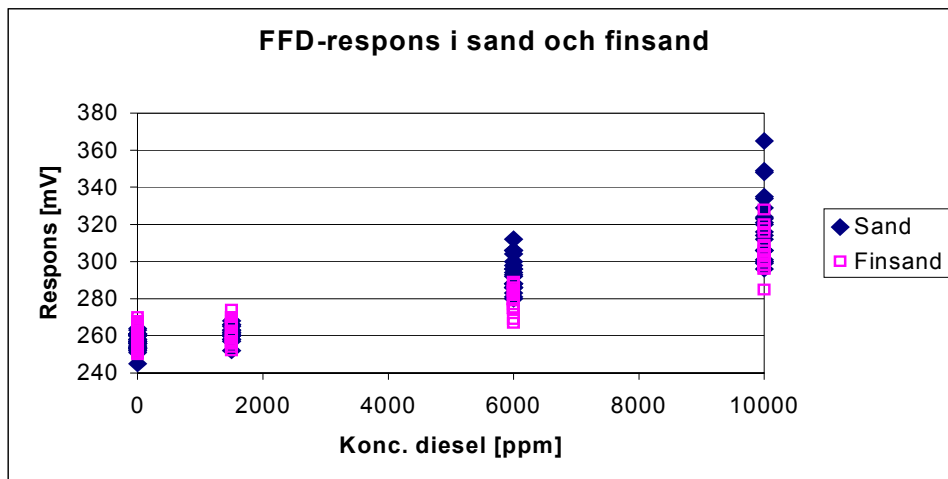
Figur 11. FFD-respons i sand, samtliga mätvärden kanal 1.

Kornstorlek

Även här ökar responsen med ökande koncentration diesel (Figur 12), men ökningen är åter liten (62 resp. 44 mV / 10 000 ppm diesel) och spridningen stor (Figur 13).



Figur 12. Medelvärde av relativa FFD-responsen för sand och finsand, kanal 1. Linjerna är linjära funktioner anpassade till mätpunkterna.

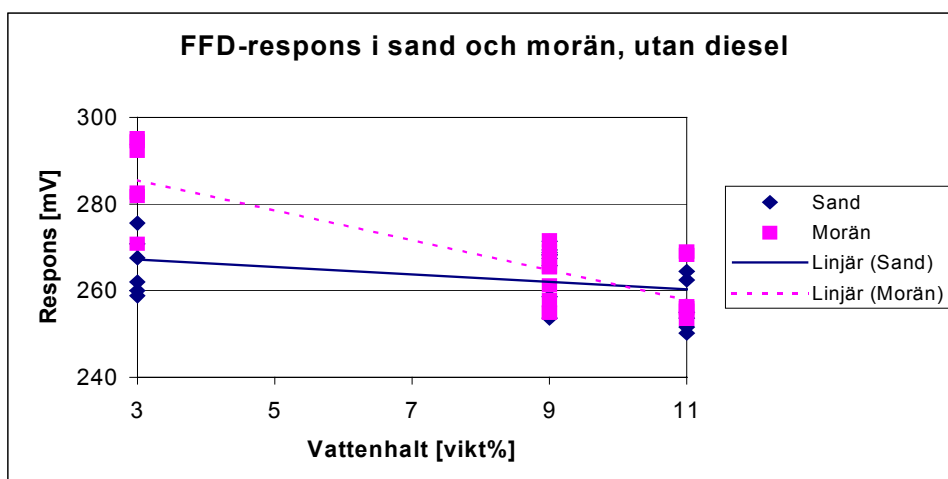


Figur 13. FFD-responsen i sand och finsand, samtliga mätvärden kanal 1. Diagrammet visar att spridningen i mätdata är relativt stor.

Sonden ger högre respons i den grövre sanden (Figur 12) och vid 10 000 ppm är responsen ca 1,4 ggr större i sanden än i finsanden. I det här fallet utfördes ANOVA för varje koncentration för att visa skillnaden mellan responsen i sanden och i finsanden (Bilaga 7). Även här kunde nollhypotesen om ingen skillnad mellan medelvärdena förkastas i samtliga fall. ANOVA visar att variansbidraget från behandlingen (olika kornstorlek) till den totala variansen är betydligt större än variansen pga. provberedning. Det innebär att FFD-responsen ökar med ökande kornstorlek.

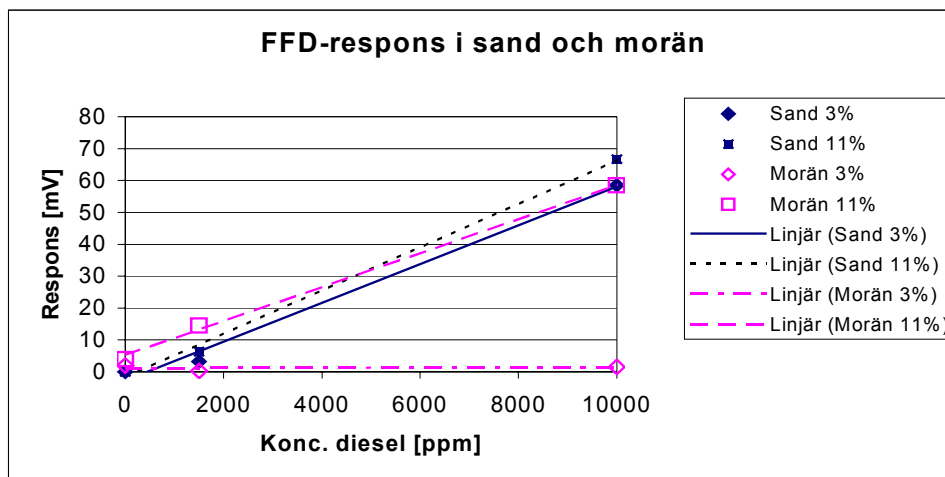
Vattenhalt

Resultaten från mätningarna med olika vattenhalt i *ren jord* (utan diesel) visar att sondens respons minskar med ökande vattenhalt (Figur 14). Störst minskning fås för morän (27 mV) medan minskningen är mindre för sanden (8 mV). I moränen var mätnadshalten runt 12 vikt% och i sanden något högre.



Figur 14. FFD-respons i ren sand och morän, samtliga mätvärden för kanal 1. Linjerna är linjära funktioner anpassade till mätvärdena.

För mätningarna med både varierande diesel- och vattenhalt visar resultatet att responsen blir större med ökande vattenhalt i både moränen och sanden vid konstant koncentration diesel (Figur 15). ANOVA visar att variansbidraget från behandling (i detta fall varierande vattenhalt) till den totala variansen är betydligt större än variansen pga. provberedning (Bilaga 8). Skillnaden i respons beror alltså på skillnaden i vattenhalt och slutsatsen är att responsen ökar med ökande vattenhalt.



Figur 15. Medelvärde av FFD-responsen i sand och morän, kanal 1, vid varierande vattenhalt samt dieselhalt. Linjerna är linjära funktioner anpassade till mätvärdena.

Liksom i försöket med olika vattenhalt i ren jord ger vattnet en större effekt i moränen än i sanden. Vid 10 000 ppm diesel är skillnaden i respons mellan 3 % vatten och 11 % vatten i sanden 8 mV. Motsvarande skillnad i moränen är 57 mV, det vill säga ca 7 gånger större. ANOVA visar (Tabell 9) att vid 10 000 ppm avviker medelvärdet för FFD-responsen för morän med 3 % vattenhalt från medelvärdet för 11 % vattenhalt med en hög statistisk signifikans. Observera att i Tabell 9 ligger det 95 % konfidensintervallet för medelresponsen vid 3 % vatten långt ifrån motsvarande konfidensintervall för 11 % vatten. Samtidigt är skillnaden för sand vid samma koncentration diesel och samma vattenbehandling inte lika stor, men även här är skillnaden signifikant för 5 % signifikansnivå, se Tabell 10.

Tabell 9. ANOVA för morän förorenad med 10000 ppm diesel och behandlad med 3 % resp. 11 % vatten.

Analysis of Variance for morän 10000 ppm diesel

Source	DF	SS	MS	F	P
Water	1	0.032262	0.032262	120.65	0.000
Error	38	0.010161	0.000267		
Total	39	0.042424			

Level	N	Mean	StDev
3%	20	0.00185	0.00420
11%	20	0.05865	0.02274

Individual 95% Confidence Intervals For Mean
Based on Pooled Standard Deviation

Level	Lower CI	Upper CI
3%	0.00000	0.00370
11%	0.05400	0.06330

Pooled StDev = 0.01635

Tabell 10. ANOVA för sand förorenad med 10000 ppm diesel och behandlad med 3 % resp. 11 % vatten.

Analysis of Variance for sand 10000 ppm diesel

Source	DF	SS	MS	F	P
vatten	1	0.000672	0.000672	4.54	0.040
Error	38	0.005630	0.000148		
Total	39	0.006303			

Level	N	Mean	StDev
3%	20	0.05855	0.00854
11%	20	0.06675	0.01495

Pooled StDev = 0.01217

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

Level	Lower CI	Upper CI
3%	0.0540	0.0600
11%	0.0660	0.0720

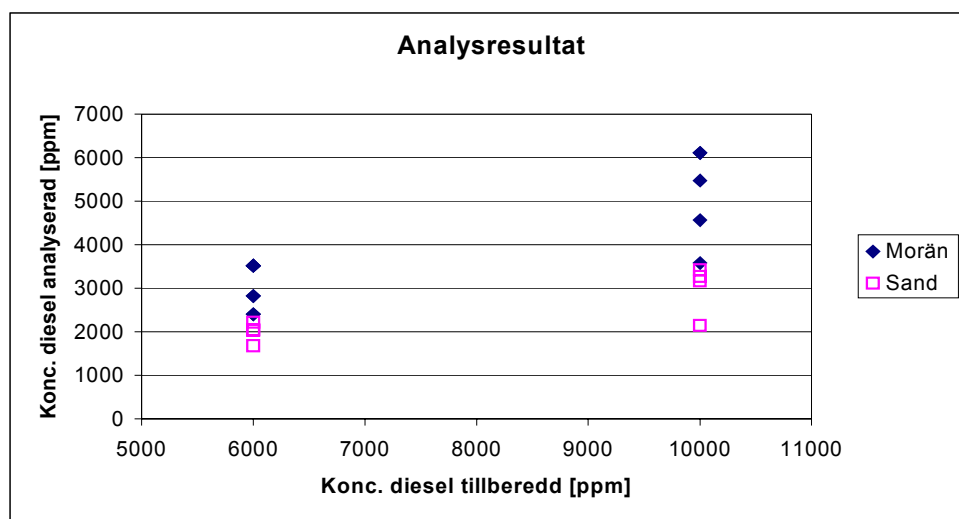
Resultat av laboratorieanalys

Resultatet av laboratorieanalysen av den rena dieselprodukten återfinns i Bilaga 3. Resultatet av laboratorieanalysen av dieselinnehållet i jordproverna visas i Bilaga 2. Från analysresultaten kan man räkna ut koncentrationen diesel som finns i proven enligt:

$$\text{Konc. diesel i jordprovet} = \text{Konc. ämne i jordprovet} / \text{Andelen ämne i diesel}$$

$$[\text{mg/kg TS alt. ppm}] = [\text{mg/kg TS alt. ppm}] / [\text{vikt-\%}]$$

Detta visar att analysresultatet ligger mellan 30 och 80 % under det uppmätta värdet vid tillredningen av jordproverna och att spridningen är ganska stor (Figur 16). Analysresultatet ligger också lägre för sanden än för moränen.



Figur 16. Jämförelse av analyserad och uppmätt (tillberedd) koncentration diesel.

3.2.4 Diskussion

Jordart

Sanden ger högre respons än moränen vid samma koncentration diesel, ca 3,3 ggr större vid 10 000 ppm. Som beskrivits i kapitel 2.3.2 har kornstorleken betydelse för fluorescensen. En jord med fint material har stor relativ yta och ju större relativ yta en jord har desto större yta finns det för en förorening att täcka. Lagret av förorening blir således tunnare på en stor yta

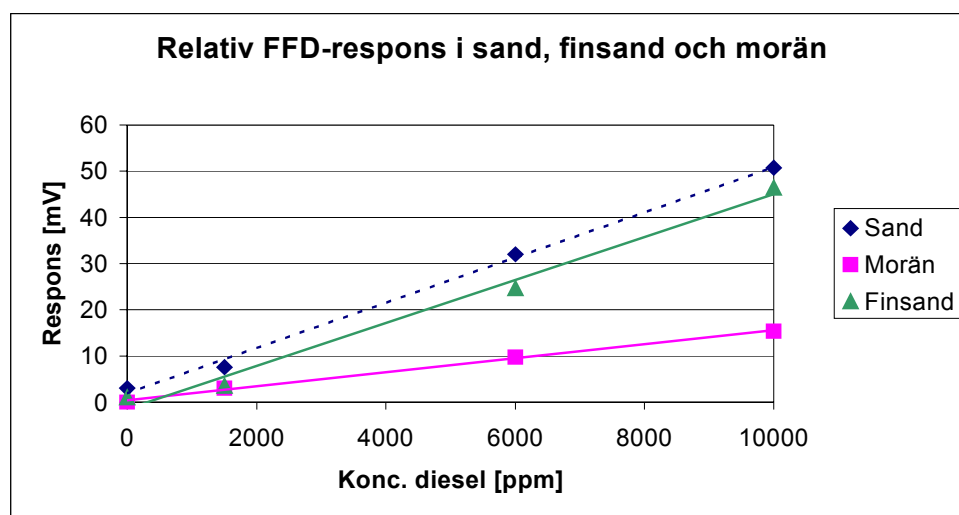
och fluorescensen blir lägre. Sanden har högre medianvärde för kornstorleken än moränen (Tabell 4 i kap. 3.2.1) vilket innebär större relativ yta för moränen och lägre respons.

Medianvärdet av kornstorleken är för sanden 0,47 mm och moränen 0,15 mm. Båda innehåller endast material < 2 mm men moränen innehåller mer fint material, bl. a. 2 viktprocent lermineral. I sanden finns ingen lera. Denna skillnad kan verka liten men ger stor effekt, responsen blir 3 ggr större i sanden vid 10 000 ppm. I artikeln av Apitz et al. (1992) har effekten av lerinblandning studerats och där har man kommit fram till att även en liten tillsats av lera (ner till 1 viktprocent) ger signifikant effekt på resultatet.

Kornstorlek

Även detta test bekräftar teorin att ju större korn desto större respons från FFD-sonden. Skillnaden mellan sand och finsand vid 10 000 ppm är 18 mV vilket kan jämföras med att motsvarande skillnad mellan sand och morän är 35 mV. Medianvärdet för kornstorleksfördelningen är störst för sanden (0,47 mm), sen kommer finsanden (0,35 mm) och lägst median har moränen (0,15 mm). Responsen sjunker alltså med minskande medianvärde för kornstorleken (Figur 17).

Om man antar att kornstorleken är den dominerande effekten då FFD-responsen för en jordart (t ex sand) jämförs, kan ett enkelt empiriskt samband konstateras mellan medianen för kornstorlek och FFD-responsen i mV. Kvoten mellan kornstorleksmedianen för sand respektive finsand var $0,47/0,35 = 1,34$. Samtidigt var kvoten mellan FFD-responsen för sand resp. finsand vid 1500 ppm diesel 1,76, vid 6000 ppm var kvoten 1,4 och vid 10000 ppm var kvoten 1,38. Detta leder till slutsatsen att i en jordart ökar FFD-responsen linjärt med kornstorleksmedianen. Således är det viktigt att ha en uppfattning om hur partikelstorleken varierar inom ett förorenat område. Är variationen stor kan FFD reagera i större utsträckning på kontraster i kornstorlekens spatiala fördelning än på kontraster i föroreningens koncentration.



Figur 17. Medelvärde av FFD-responsen för sand, finsand och morän, kanal 1.

Vattenhalt

När jorden förorenats med diesel ökar responsen med ökande vattenhalt. Effekten är störst i moränen men är signifikant även i sanden.

I kapitel 2.3.2 beskrivs hur olja (NAPL) och vatten samverkar i jord. I det här fallet kan det antas att vattnet är vätande mot partikelytorna. Detta innebär att när vattenhalten ökar så kommer en mindre andel av oljan gömmas i mikroporer och FFD-responsen ökar, vilket stämmer med mätresultaten. Vattnets effekt är större i moränen. När vattenhalten är bara 3% så ökade inte utslaget i moränen med ökande dieselhalt, vilket det gjorde i sanden. Detta kan förklaras med att det i moränen finns mer mikroporer och vid 3% vatten ryms både vatten och olja i dessa porer. Effekten av detta samband är att skillnaden i FFD-respons mellan sand och morän minskar när vattenhalten ökar, i alla fall då vattnet är vätande.

Responsen för diesel

Resultaten här är entydiga, responsen från FFD-sonden ökar med ökande koncentration diesel. ANOVA visar att behandlingen, dvs. olika koncentration diesel, ger upphov till den absolut största delen av variationen i respons (Bilaga 4 och Bilaga 5). Detta innebär att ett snävare koncentrationsintervall kunde ha använts vid försöken för att närmare undersöka FFD-sondens känslighet.

Trots detta är den relativa ökningen av responsen med koncentration diesel mycket liten, endast 0,05 resp. 0,015 V / 10 000 ppm diesel för morän respektive sand, och 10 000 ppm diesel är en väldigt hög koncentration. Men FFD-sonden ger endast respons för fluorescerande ämnen i diesel och inte för hela mängden. Innehållet i dieseln analyserades på laboratoriet. Utifrån det resultatet kan man räkna ut hur stor del av den totala mängden diesel som fluorescerar. Räkna sedan ut hur stor koncentration fluorescerande ämnen som finns i jordprovet kommer man fram till att det bara är en bråkdel.

Man kan även titta på vilka av de i dieseln ingående ämnena som hamnar över Naturvårdsverkets gränsvärden för förorenad mark, vid den lägsta koncentrationen eller detektionsgränsen. De ämnen som sonden kan detektera är TEX, aromater och PAH. Alla dessa ämnen ligger under riktvärdet för "mindre känslig markanvändning" (MKM) vid 1500 ppm diesel (Tabell 11) men TEX och aromater C8-C10 ligger över riktvärdet för "känslig markanvändning" (KM). Tittar man på övriga ämnen ligger de flesta över riktvärdet för "mindre känslig markanvändning" vilket visar att 1500 ppm ändå är en relativt hög koncentration i detta sammanhang.

Tabell 11. Halter av ingående ämnen i diesel i ett jordprov med 1500 ppm diesel. Riktvärden kommer från SNVs rapport 4889 (1998).

Ämne	Halt ämne i jordprovet [mg/kg TS]	Riktvärden [mg/kg TS] (MKM)	Riktvärden [mg/kg TS] (KM)	
Aromater				
Bensen	16,01	0,04	0,01	över
S:a TEX	16,01	25	10	under/över
C8-C10	16,10	30	8	under/över
C10-C35	9,39	40	20	under
S:a canc PAH	0,0110	8	0,3	under
S:a övriga PAH	0,1104	40	20	under
Alifater				

C5-C8	16,01	200	50	under
C8-C10	57,98	35	10	över
C10-C12	323,70	120	35	över
C12-C16	1050,00	500	100	över
C16-C35	208,38	1000	100	under/över

Felkällor

Varje grupp av mätvärden har en viss spridning och för de flesta grupperna är spridningen stor. Detta kan till stor del bero på att jordproverna inte är helt homogent blandade med diesel men även på felmätningar, fel vid uppvägningen eller olika mycket avdunstning av lättflyktiga ämnen. Spridningen i data kan också bero på jordmatrisens heterogenitet och det faktum att sonden endast ”ser” en liten del av den förorenade jordvolymen vid varje mätning. Med andra ord reagerar sonden på lokala ansamlingar av förorening eller lokal avsaknad av förorening inom en liten jordvolym närmast sensorn. Därför är det viktigt att tolka avvikande mätningar på ett korrekt sätt, dvs. undersöka om mätningarna varierar efter ett mönster som kan förklaras med naturlig variation och jordens heterogenitet eller om variationen beror på skillnader i föroreningskoncentration.

Även resultatet från laboratorieanalysen visar stor spridning av mätvärden. Jämförelsen mellan analyserad koncentration diesel och uppvägd koncentration visar att analysresultatet ligger mellan 30 och 80 % under det uppmätta värdet (Figur 16). Analysresultatet ligger också lägre för sanden än för moränen. Detta tros bero på avdunstning, men studerar man analysresultaten så finns ingen trend att mer lättflyktiga ämnen minskat mest i jordproverna. Skillnaden mellan tillsatt och uppmätt halt kan även bero på att man använder två helt olika mätmetodiker. Tillsatt mängd vägs in gravimetriskt och laboratorieanalys sker med GC-FID⁵. Även om det finns enstaka analys av dieseln sammansättning för att kalibrera de två olika mätteknikerna mot varandra skiljer sig analysförutsättningarna så kraftigt åt att jämförelsen inte blir rättvisande.

Värdet från laboratorieanalysen ses ofta som det ”sanna” värdet vid utvärdering av ett förorenat område. I och med att analysvärdet för koncentrationen diesel är lägre kan det innebära att sondens detektionsgräns ligger lägre än vad vi kommit fram till i undersökningen. Spridningen av data, både vid FFD-mätning och analys, visar att behovet av att göra många upprepade mätningar är stort för att kunna närma sig det ”sanna” värdet. Denna observation visar också att mätresultat och analysresultat kan ligga långt ifrån verkligheten vilket är något att ha i åtanke i sammanhanget.

3.3 Slutsatser av laboratorieanalyserna

Syftet med detta projekt var att ta reda på mer om FFD-sondens användbarhet och begränsningar. Det har visat sig att jordarten kan vara helt avgörande för sondens förmåga att detektera en förorening vilket gör att det är mycket viktigt att ha koll på jordarten vid användning av FFD-sonden. Vattenhalten kan ha betydelse i finkornigare jordar men är enligt resultaten ovan inget problem i sand.

⁵ GC-FID = Gas Chromatography - Flame Ionization Detector. Denna teknik förbränner substanserna i en vätskegasflamma och mäter sedan mängden joner som bildas i flaman. Detektorn är generell för ämnen som innehåller kol och har ett mycket stort linearitetsområde. Däremot är denna teknik varken särskilt känslig eller specifik (www.analycen.se).

En annan begränsning är att sonden inte kan detektera något av de undersökta klorerade kolvätena. Detta har dock gett större kunskap om att utifrån vetskap om ämnets molekylstruktur och ingående atomers elektrondragande förmåga, kunna bestämma ett ämnes förmåga att fluorescera.

Meningen med att analysera innehållet i dieseln och i jordproverna var ju att säkerställa noggrannheten vid tillredningen av proverna. Detta visade sig inte vara möjligt eftersom skillnaden mellan analyserad och uppmätt koncentration var stor. Det är en viktig iakttagelse att laboratorieanalysen, som ses som det ”sanna” värdet, kan ligga långt ifrån verkligheten. Att spridningen är stor visar betydelsen av att göra många replikerade mätningar för att kunna minska mätosäkerheten.

4 FÄLTARBETEN OCH METODUTVECKLING

FFD-sonden har fram till och med januari 2003 totalt använts vid 11 miljötekniska markundersökningar där både petroleumprodukter och kreosot detekterats, se

Tabell 12.

Tabell 12. Utförda miljötekniska markundersökningar med FFD-sonden vid SGI.

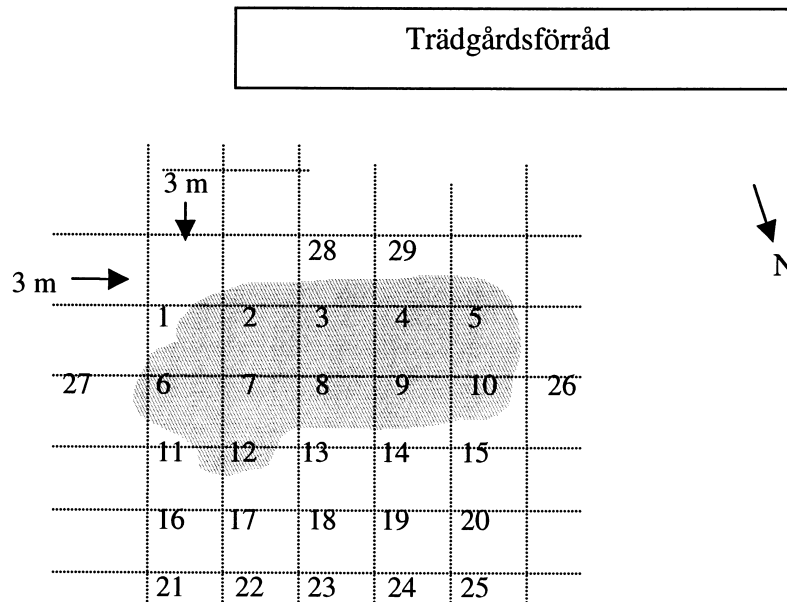
Plats	SGI:s diariennr.	Uppdragsgivare	Misstänkt förorening	Anmärkning
Brånshult	2-9810-0577	SGI – funktionstest av FFD-sonden	Petroleum (bensin, diesel etc)	
Sturefors	2-9909-0517	SPIMFAB	Petroleum (bensin, diesel etc)	
Ängdalen	2-9909-525	SPIMFAB	Petroleum (bensin, diesel etc)	
Limmared	2-0004-0290	Banverket	Kreosot, petroleum	
Holmsborg, Lagan	2-0011-0778	Ljungby kommun	Petroleum (bensin, diesel etc)	
Eskadern (kålgården), Jönköping	2-0011-0803	Vatten & samhällsteknik	PAH	
Platensgatan 25, Motala	2-0108-0481	SPIMFAB	Petroleum (bensin, diesel etc)	
Nynäshamns raffinaderi	2-0108-0452	Nynäs refining AB	Petroleumprodukter	
Elnaryd	2-0112-0692	Swedpower AB	PAH	
Rimforsa	2-0111-0664	Geoinnova AB	Pentaklorfenol (PCP)	FFD kunde ej detektera PCP
Gillberga, Sollentuna	2-0206-0346	Sweco Viak	Eldningsolja (diesel)	

I denna rapport redovisas resultaten från markundersökningen vid Holmsborg, Lagan för att visa hur sonden arbetar och möjligheterna att avgränsa en förorening med FFD-sonden.

4.1 Undersökning med FFD-sond vid Holmsborg, Lagan

Undersökningen utfördes i december 2000 på uppdrag av Ljungby kommun och omfattade att avgränsa ett petroleumförorenat område vid ett bostadsområde i yt- och djupled.

Sonderingen med FFD-sond utfördes i ett rutnät på det ca 200 m² stora området i totalt 21 punkter, se Figur 18.



Figur 18. Skiss över provtagningspunkter och bedömd utbredning av förorening. Den grå ytan markerar den bedömda utbredningen av föroreningen.

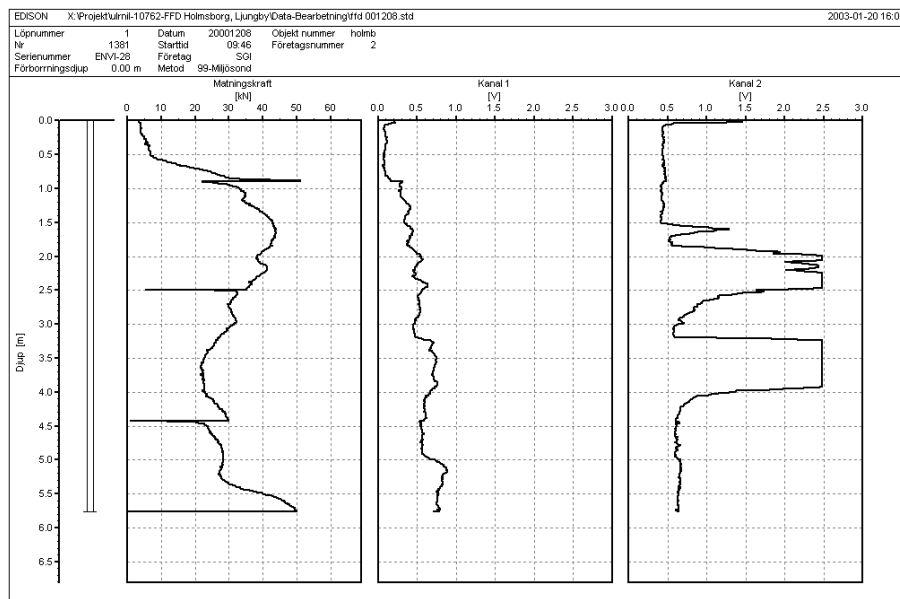
Mellan punkt 7 och 8 punkt togs en profil med skruvborr för att kontrollera jordart och eventuell grundvattennivå. Jordarten bestod av sand ned till ca 3 m under markytan och finsand/silt mellan 3 och 4 m där skruvborrningen avslutades. Grundvattenytan påträffades ej och låg således mer än 4 m under markytan. Jordprov togs samtidigt ut för eventuella analyser eftersom sonden endast ger relativa värden på förorening.

4.1.1 Resultat från sondering

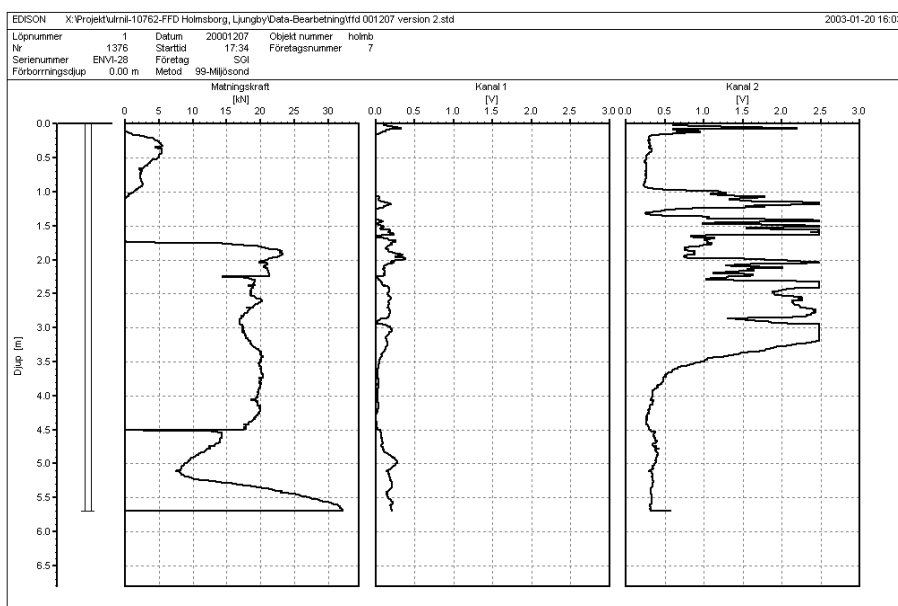
I Tabell 13 redovisas i vilka punkter FFD-sonden indikerat förorening av kolväten. För punkterna 2, 7, och 12 redovisas resultaten även i diagramform, se Figur 19 - Figur 21. Flera av punkterna bedömdes att ej behöva undersökas på grund av resultaten från angränsande punkter (inga utslag). Det bedömda förorenade området är inritat i Figur 18.

Tabell 13 Detekterade kolväten vid FFD-sondering Holmsborg, Lagan.

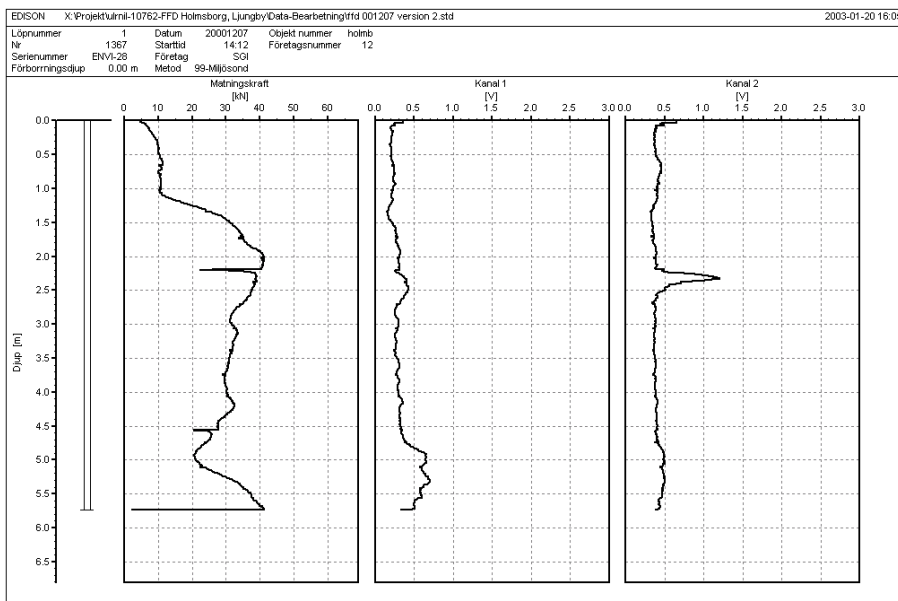
Punkt	Förorening (m under markyta)	Kommentar	Punkt	Förorening (m under markyta)	Kommentar
1	0		16		ej undersökt
2	1,5-4,5		17		ej undersökt
3	ca 1-5	små toppar ner till ca 7 m	18		ej undersökt
4	2,3-3,5		19		ej undersökt
5	2,8-3,3	en topp	20		ej undersökt
6	2,3-2,7	en topp	21	0	
7	0,9-4	småtoppar även på 4,5-5,5 m	22		ej undersökt
8	0,9-4		23	0	
9	1,7-4		24		ej undersökt
10	2,6-3,3	en topp	25	0	
11		ej undersökt	26	0	
12	2,2-2,5	en topp	27	0	
13	0		28	0	
14	0		29	0	
15	0				



Figur 19. Sondering i punkt 2. Förorening av tyngre kolväten kan ses på kanal 2 från ca 1,5 m till ca 4 m.



Figur 20. Sondring i punkt 7. Förorening av tyngre kolväten kan ses på kanal 2 från ca 1 m till 3,5 m.



Figur 21. Sondring i punkt 12. Förorening av tyngre kolväten kan ses på kanal 2 från ca 2,2 m till 2,5 m.

De största utslagen återfanns främst på kanal 2 (tyngre kolväten) vilket kan tyda på en kreo-sotförorening. Sondringen med FFD-sond visade att föroreningen låg mellan ungefär 0,9 m ner till ca 5 m under markytan inom ett begränsat område.

I punkterna 7 och 8 var stålet svart av tjockflytande förorening och det luktade kraftigt av kreosot. Kraftigast utslag gav FFD-sonden, förutom i punkterna 7 och 8, i punkterna 2, 3, 4, 6 och 9.

Föroreningen avtog snabbt i horisontalled och det tycktes även gälla i vertikalled. På ungefär 5-5,5 m under markytan ökade matningskraften varmed sonden trycks ner, vilket antyder att lagerföljden ändras och ett tätare lager tar vid. Detta kan ha förhindrat att föroreningen spridit sig djupare ner i marken.

4.2 Metodutveckling av FFD-sonden

Under senare delen av 2001 observerades att sonden generellt sätt gav lägre utslag vid kallt väder och/ eller fuktigt väder än vid rumstemperatur. Detta innebar svårighet att kalibrera sonden till samma nivåer som innan vid fältmätning i kallt väder.

Vid en enkel undersökning av sondens och elektronikboxens känslighet för olika temperatur och fukthalt konstaterades att temperaturen vid sonden påverkar utslaget, medan övriga faktorer (fukt kring sonden, temperatur eller fukt kring elektronikbox) inte påverkar utslaget. En enkel litteraturstudie indikerade att även elektronikens åldrande kan ha effekt på utslaget. Framst gäller det kvicksilverlampan , men även i viss mån fotomultiplikatorerna (Holby et al., 2000).

På grund av svårigheten att kalibrera sonden till samma värden som innan och att sonden i princip var begränsad till att kunna användas av borrhandsvagnar med anpassad geoprinter inriktades en del av projektet under 2002 på att införskaffa ny datalagringsutrustning till FFD-sonden. Under hösten 2002 köptes ny datalagringsutrustning in från den amerikanska tillverkaren ARA.

Datalagringsutrustningen består av en elektronikenhet med strömförsörjning till FFD-sonden, ingång för djupmätare och FFD-sond och utgång till PC, se Figur 22. Utrustningen drivs som tidigare av 12 V likström för att underlätta användandet i fält och ge en stabil signal. Då FFD-sonden även har utrustats med en CPT-spets kommer det finnas möjlighet att registrera spetstryck, portryck och friktion parallellt med FFD-sondering. Användbarhet av mätdata och mätkvalitet från FFD-sondens CPT-spets har ännu inte testats av SGI i fält, men det finns potential att kunna använda sig av resultaten för att utvärdera jordarter och lagerföljder.

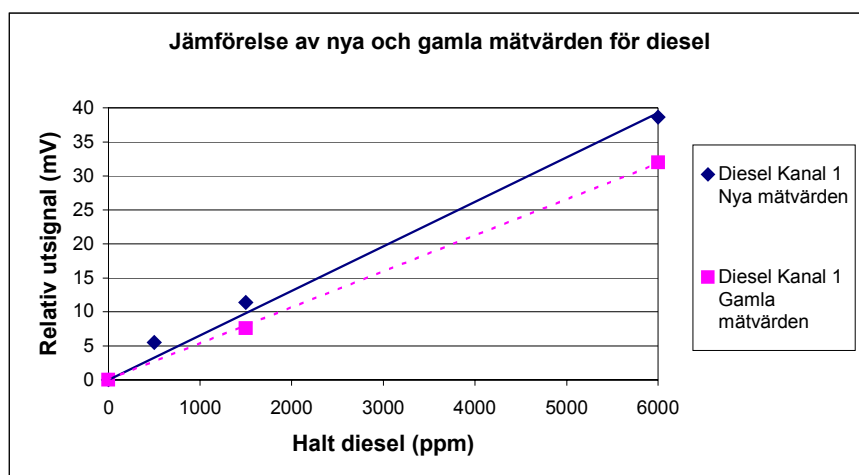


Figur 22. FFD-sond med CPT-spets och ny datainsamlingsutrustning, Datapack 2000.

4.3 Test av ny datainsamlingsutrustning

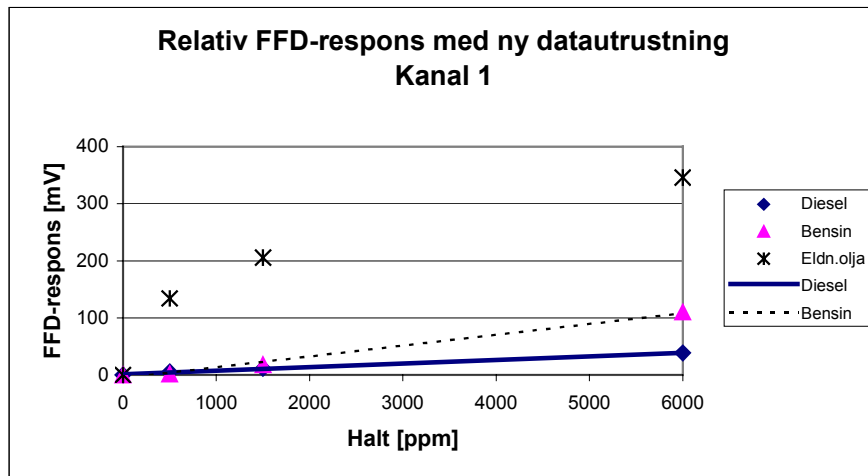
För att testa om signalen från FFD-sonden var den samma med den nya datalagringsutrustningen utfördes ett litet test i laboratoriet. Mätningar gjordes för sand med nio viktprocent vatten samt 0, 500, 1500 respektive 6000 ppm diesel. För varje koncentration diesel utfördes 15 upprepade mätningar.

Resultatet kan jämföras med motsvarande mätningar för sand i kapitel 3.2.3 (samma vattenhalt och jordart) för att studera skillnader mellan de olika datainsamlingsutrustningarna. Resultatet visas i Figur 23. Medelvärdet av den relativa responsen på kanal 1 blev något större (ca 20%) med den nya datainsamlingsutrustningen. Spridningen av data var lika stor som med den gamla utrustningen. Som väntat var det ingen större skillnad i signalen från sonden före och efter utbytet av datalagringsutrustningen.



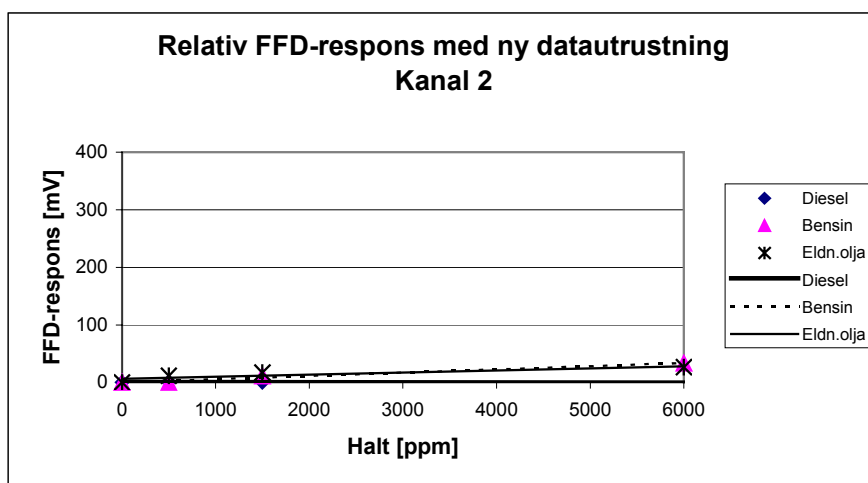
Figur 23. Jämförelse av FFD-responsen med gamla resp. nya datalagringsutrustningen, medelvärden kanal 1.

Två andra föroreningar testades också i sand, bensin (95 okt) och en eldningsolja, för att kunna jämföras med responsen för dieseln som använts i laboratorieförsöken. Resultatet för kanal 1 återfinns i Figur 24. Eldningsoljan gav högst respons, hela 9 ggr större än för dieseln. Även bensinen gav större respons än dieseln, ca 3 ggr större. Dessa olika bränslen är sammansatta på olika sätt vad gäller alifater och aromater, vilket har stor effekt på FFD-responsen. Eldningsoljan innehåller alltså mer fluorescerande kolväten än bensinen och dieseln.



Figur 24. Relativ FFD-respons för diesel, bensin och eldningsolja, med nya datalagringsutrustningen, kanal 1.

Jämför man responsen på kanal 1 med kanal 2 (Figur 25) så fås den största responsen på kanal 1 för samtliga föroreningar. Detta var väntat eftersom dessa ämnen till stor del består av lättare fraktioner av kolväten. Dieseln gav som tidigare ingen respons på kanal 2. Det gjorde däremot bensinen och eldningsoljan vilket tyder på att de innehåller mer av tyngre kolväten t ex PAH.



Figur 25. Relativ FFD-respons för diesel, bensin och eldningsolja, med nya datalagringsutrustningen, kanal 2.

5 FORTSATTA STUDIER KRING FFD-SONDEN

Under 2003 kommer SGIs fortsatta arbete kring FFD-sonden att handla om att integrera FFD-sonden i en dynamisk undersökningsmetodik för kolväteförorenad mark. Arbetet kommer att genomföras i två steg:

1. Integrering av FFD- och CPT2-sonderingar.
2. Framtagning av ett mät- och utvärderingssystem för identifiering, visualisering och kvantifiering av föroreningsutbredning i mark/grundvatten.

5.1 Integrering av FFD- och CPT-sonderingar

Syftet med detta steg att utvärdera SGI:s integrerade FFD/CPT-system avseende funktionalitet och fältmässighet, genom att utföra ett fullskaleförsök. Eftersom mätningarna utförs för att utvärdera det nya mätsystemets kapacitet och identifiera eventuella instrumentfelkällor, kommer ett testområde väljas där både geologi och föroreningssituation är kända från tidigare undersökningar.

5.2 Framtagning av ett mät- och utvärderingssystem för identifiering, visualisering och kvantifiering av föroreningsutbredning i mark/grundvatten

Nästa steg i implementeringen av CPT och FFD är att utveckla en komplett förundersökningsstrategi för inventering av områden förorenade med kolväteföroreningar. Tyngdpunkten kommer att läggas på implementering av ett *dynamiskt arbetskoncept* dvs. att tolkning och preliminär utvärdering av mätdata kan ske kontinuerligt i fält. Resultatet ligger till grund för beslut om lokalisering av nya provpunkter samt mätningarnas osäkerhet och optimeras med hänsyn till rådande fältförhållanden. Konceptet kan symboliskt representeras av en trekant med tre samverkande delmoment: (1) systematisk planering, (2) på plats mätmetodik och (3) iterativ utvärdering. Huvudprinciperna bakom det dynamiska arbetskonceptet är att:

- data styr fältaktiviteter i realtid
- en konceptuell geologisk modell används för att bedöma förutsättningar för förorenings-spridning
- *risk-baserad platsbeskrivning* appliceras för att hjälpa till med direkt provtagning
- preliminära beslut fattas i samråd med kunden direkt i fält

Arbetet förväntas resultera i en färdig metodik för snabb och kostnadseffektiv inventering av mark förorenad med kolvätebaserade produkter. Den utvecklade metodiken kan implementeras som en delkomponent i riskklassning och efterföljande förenklad riskbedömning av nedlagda impregneringsverk och industritomter. Vidare kan framtagandet av en tredimensionell bild av föroreningen direkt i fält göra det möjligt att snabbt lägga upp en provtagningsstrategi för kommande beräkning av platsspecifika riktvärden.

5.3 Betydelse av dynamiskt arbetskoncept för kvalitet på undersökningen

Att arbeta efter en dynamisk arbetsprincip innebär att, till skillnad från en ”traditionell” undersökning, den modellerade föroreningsbilden uppdateras kontinuerligt i den takt nya data tillkommer under pågående platsundersökning. Genom en snabb bedömning och visualisering av den tredimensionella utbredningen av föroreningen kan beslut om eventuella komplette-

rande mätningar tas direkt i fält. Avvikande och onaturliga resultat kan identifieras omgående och utvärderas med kvalitetskontroll. Genom att sammanföra mätdata om geologi med mätdata om föroreningshalter kan strukturen i den rumsliga föroreningsspridningen relateras till geologiska och hydrogeologiska förhållanden.

6 REFERENSER

Apitz, SE, Borbridge, LM, Theriault, GA, Lieberman, SH, 1992. "Remote *in situ* determination of fuel products in soils: field results and laboratory investigations" *Analisis*, 20, 461-474, Elsevier, Paris.

Bauer, Henry, H., 1978. Instrumental analysis, Boston Mass. Sid 228-255 "Molecular fluorescence and phosphorescence." ISBN 0-205-05922-8.

Davis, 1986. Statistics and Data Analysis in Geology, Willey & Sons, New York.

Domenico, Patrick A, Schwartz, Franklin W, 1990. Physical and Chemical Hydrogeology, John Wiley & Sons, New York.

Eaton, D, 1988. "Pure and Applied Chemistry", vol. 60, sid. 1107.

Hart H., Craine L. E., Hart D. J., 1999. Organic Chemistry, A short course, 10th ed., Houghton Mifflin Company, Boston, New York. ISBN 0-395-90225-8.

Holby, O., Larsson, L., Möller, B., Tremblay, M., 2000. "Miljösonder för miljögeotekniska undersökningar. Provning, utvärdering och anpassning till svenska förhållanden.", Rapport 1-9803-193, Statens geotekniska institut, Linköping.

Levine, D M., Ramsey, P P., Smidt, R K., 2001. Applied statistics for engineers and scientists: using Microsoft Excel and Minitab, Prentice Hall, London. ISBN: 0-13-488801-4.

Naturvårdsverket, 1995. "Branschkartläggningen – En översiktlig kartläggning av efterbehandlingsbehovet i Sverige." Rapport 4393, Stockholm.

Naturvårdsverket, 1998. "Förslag till riktvärden för förorenade bensinstationer." Rapport 4889, Stockholm.

Schenk, 1978. "Molecular fluorescence and phosphorescence." I *Instrumental Analysis*, Bauer, Christian och O'Reilly Eds. pp. 228-255 ISBN 0-205-05922-8.

Internet

AnalyCen Nordic AB, Analysmetoder, <http://www.analycen.se/pdf/miljo/analysmetoder.pdf> besökt 2003-02-05.

Sandström, Frej, 1999. "Katalog över fluorescens svenska mineral", http://www.geonord.org/fluorescens/sv_fluorb.html besökt 2002-12-10, GeoNord.

7 BILAGOR

Bilaga 1. Grundläggande teori bakom statistiska hypotestest.

För att säkerställa och utvärdera resultaten av mätningarna med FFD-sonden användes olika statistiska metoder för test av hypoteser. Syftet med mätningarna var att ta reda på om responsen från FFD-sonden ändrades på grund av olika *behandlings*, som koncentration diesel, jordart och vattenhalt. Jordprov med en viss behandling bildar en *grupp*. Vid tillredningen av proverna och vid mätningarna uppstår alltid ett visst *experimentellt fel*, som även kan ge upphov till skillnader i respons. De statistiska testen ger svar på om skillnaden i respons mellan olika grupper beror på experimentella fel eller på skillnader i behandling.

Allmänt om hypotestest

Hypotestest börjar med en teori om en viss parameter hos en population, till exempel att medelvärdet av responsen med FFD-sonden ökar med ökande koncentration diesel. Hypotesen att ingen förändring av värdet sker kallas *nollhypotes*. En nollhypotes är i flesta fall en hypotes om att ingen förändring sker hos parametern i fråga. Nollhypotesen skulle alltså kunna vara att medelvärdet för responsen från FFD-sonden är konstant för alla koncentrationer av diesel.

$$H_0: \mu = \text{konstant}$$

Hypotestest utförs för medelvärdet av de mätningar som gjorts, men dessa mätningar är endast ett urval (ett stickprov) av den totala populationen. Ett medelvärde från ett stickprov är en uppskattning av motsvarande medelvärde för hela populationen från vilken stickprovet tagits. Även om nollhypotesen är sann så kommer den skattade parametern troligen skilja sig från populationsparametern pga. slumpen eller felbehandlig av provet. Men om H_0 är sann väntar vi oss att skattningen ligger nära den sanna parametern, och då finns inte tillräckliga bevis för att förkasta H_0 . Om skillnaden å andra sidan är stor, är det troligt att nollhypotesen kan förkastas.

Hypotestest sätter upp tydliga kriterier för beslutstagandet genom att kvantifiera sannolikheten att förkasta en given nollhypotes när den är sann. Detta uppnås genom att först bestämma *fördelningen* för stickprovets medelvärde och sen beräkna en *testparameter* baserat på det givna provresultatet. Fördelningen av stickprovsparemetern följer ofta en känd statistisk fördelning som normal- eller t-fördelning, och dessa fördelningar kan användas för att bestämma sannolikheten att nollhypotesen är sann. Fördelningen delas in i två regioner, en region för förkastning av H_0 och en för icke-förkastning av H_0 . *Det kritiska värdet* skiljer regionerna åt.

När en testparameter skattas utifrån ett stickprov och sedan används för att ta ett beslut om en populationsparameter finns det en risk att ett felaktigt beslut tas. Det finns två typer av fel som kan uppkomma vid hypotestester:

Ett **typ 1 fel** innebär att nollhypotesen förkastas när den är sann. Sannolikheten att detta sker är α .

Ett **typ 2 fel** innebär att nollhypotesen inte förkastas när den är felaktig och borde förkastas. Sannolikheten att detta sker är β .

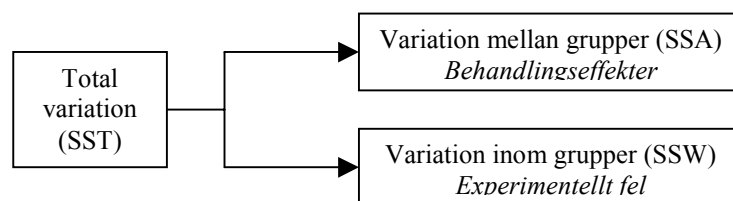
Sannolikheten att begå ett typ 1 fel benämns *signifikansnivå* och betecknas α . Man kontrollerar typ 1 felet genom att bestämma den risknivå α som kan tolereras för att förkasta nollhypotesen när den verkligen är sann. Traditionellt sätts α till 0,05 eller mindre inom vetenskapen.

Risken att begå ett typ 2 fel beror på skillnaden mellan det verkliga värdet och den antagna i hypotesen. En stor avvikelse från det verkliga värdet hittas enklare och om så är fallet är sannolikheten liten att begå ett typ 2 fel, och tvärtom blir risken stor om skillnaden är liten. Ett sätt att komma tillrätta med typ 2 fel är att öka antalet observationer, vilket minskar skillnaden mellan hypotesvärdet och populationsparametern. Om däremot signifikansnivån α minskar så ökar β .

Variansanalys (ANOVA en faktor)

För att jämföra fler än två medelvärden från flera olika grupper användes *variansanalys* (ANOVA) (Levine et al., 2001).

Genom analys av variansen både *inom* och *mellan* olika grupper kan man dra slutsatser om möjliga skillnader i gruppernas medelvärden. Inom variansanalys delas den totala variansen upp i en del som härrör från skillnader mellan grupperna av mätvärden och en del som beror på slumpen eller härrör från variation inom grupperna. Variation inom grupper av värden kallas *experimentellt fel* och variation mellan grupper kallas *behandlingseffekter* (Figur B1).



Figur B1. Den totala variationen (SST) delas upp i en variation mellan grupper (SSA) som kallas *behandlingseffekter* och en variation inom grupper (SSW) som kallas *experimentellt fel*. Förhållandet blir $SST = SSA + SSW$.

Den totala variationen delas alltså upp i en variation mellan grupper och en variation inom grupper. Den totala variationen representeras av "the sum of squares total" (SST) eller den *totala kvadratsumman*. Variationen mellan grupper kallas "the sum of squares among groups" eller SSA och variationen inom en grupp kallas "the sum of squares within groups" eller SSW. Kvadratsummorna beräknas enligt:

$$SST = \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^{n_j} (X_{ij} - \bar{X})^2 \qquad SSA = \sum_{j=1}^c n_j (\bar{X}_j - \bar{X})^2$$

$$SSW = \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^{n_j} (X_{ij} - \bar{X}_j)^2$$

där

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^{n_j} X_{ij}}{n} \text{ kallas det totala medelvärdet, baseras på samtliga observationer i alla grupper}$$

X_{ij} = den i 'te observationen i grupp j

n_j = antal observationer i grupp j

n = det totala antalet observationer i alla grupper ($n = n_1 + n_2 + \dots + n_c$)

c = det totala antalet grupper

\bar{X}_j = stickprovets medelvärde i grupp j

Eftersom att c grupper jämförs finns det $c-1$ frihetsgrader för SSA. Varje grupp bidrar med n_j-1 frihetsgrader vilket ger att det finns $n-c$ frihetsgrader för SSW. För den totala variationen finns det $n-1$ frihetsgrader, eftersom varje observation X_{ij} jämförs med det totala medelvärdet $\bar{\bar{X}}$ baserad på alla n observationer.

Om varje kvadratsumma divideras med respektive antal frihetsgrader uppnås tre varianser eller *medelkvadratsummor* – MSA, MSW och MST, enligt:

$$MSA = \frac{SSA}{c-1} \quad MSW = \frac{SSW}{n-c} \quad MST = \frac{SST}{n-1}$$

Målet med variansanalysen är att jämföra medelvärdena för de c grupperna och bestämma om det finns behandlingseffekter som kan skilja dem åt. ANOVA får sitt namn ifrån att jämförandet av medelvärdena görs genom att analysera varianserna. Om nollhypotesen är sann och det inte finns några skillnader mellan gruppernas medelvärden så är varianserna MSW, MSA och MST en uppskattning av den verkliga variansen σ^2 för populationerna. För att testa nollhypotesen att alla medelvärden är lika

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_c$$

beräknas testvariabeln F som förhållandet mellan två av varianserna, MSA och MSW.

$$F = \frac{MSA}{MSW}$$

Testvariabeln F följer en F -fördelning med $c-1$ frihetsgrader i täljaren och $n-c$ frihetsgrader i nämnaren. För en given signifikansnivå α förkastas nollhypotesen om den beräknade testvariabeln F överskrider den övre kritiska gränsen F_u i F -fördelningen med $c-1$ frihetsgrader i täljaren och $n-c$ frihetsgrader i nämnaren. Den övre kritiska gränsen finns i tabeller över kritiska värden för F -fördelning (Levine et al., 2001).

Om nollhypotesen är sann kommer testvariabeln F att ligga nära 1, därför att både täljaren och nämnaren är skattningar av den sanna variansen σ^2 för datamängden. Men om nollhypotesen är falsk väntas F vara mycket större än 1 därför att täljaren, MSA, är en skattning av behandlingseffekter eller skillnader mellan grupper medan nämnaren endast mäter variationen inom grupper. Därför är ANOVA testet ensidigt och H_0 förkastas endast då testvariabeln F överstiger tabellvärdet F_u vid en viss signifikansnivå med $c-1$ och $n-c$ frihetsgrader.

Det finns även en annan metod för att bestämma om nollhypotesen ska förkastas eller inte. *P-värdet* är sannolikheten att en testvariabel blir större eller lika med det observerade resultatet, givet att nollhypotesen är sann, dvs. sannolikheten att få ett resultat som är lika med eller extremare än det observerade värdet. P-värdet kallas *den observerade signifikansnivån*. Beslutsregeln för att förkasta H_0 lyder:

Om p-värdet \geq signifikansnivån α , förkasta inte H_0 .

Om p-värdet $<$ signifikansnivån α , förkasta H_0 .

Resultaten från en ANOVA-analys presenteras ofta, och även i den här rapporten, i en summeringstabell. Exempel på en summeringstabell visas i Tabell . I denna tabell visas variationskällorna (inom grupper, mellan grupper och total), antalet frihetsgrader, kvadratsummorna, medelkvadratsummorna (dvs. varianserna) och den beräknade F-variabeln. Dessutom inkluderas p-värdet (dvs. sannolikheten att uppnå ett F-värde större eller lika med den observerade, givet att nollhypotesen är sann) i summeringstabellen från statistiska program som t ex Excel. Denna presentation ger möjlighet att direkt dra slutsatser om nollhypotesen utan att behöva jämföra med tabeller över kritiska värden för F-fördelningen. Om p-värdet är mindre än den valda signifikansnivån, α , så förkastas nollhypotesen.

Tabell B1. Exempel på resultattabell För ANOVA.

Variations- ursprung	Kvadrat- summor	Frihets- grader	Medelkvadrat- summor	F	p-värde	F Kritiskt
Mellan grupper	SSA	c-1	$MSA = \frac{SSA}{c-1}$	$F = \frac{MSA}{MSW}$	P(F>F _u)	F _u
Inom grupper	SSW	n-c	$MSW = \frac{SSW}{n-c}$			
Totalt	SST	n-1	$MST = \frac{SST}{n-1}$			

Tukey-Kramer

Inom ANOVA tittar man på i vilken utsträckning variansen inom varje grupp och variansen mellan grupper bidrar till det totala variansen. Variansanalysen ger svar på om skillnaden mellan olika grupper medelvärden beror på experimentella fel eller behandlingen. Om en behandlingsskillnad hittas vet man att minst ett av medelvärdena i en grupp skiljer sig från de övriga. Nästa steg är att ta reda på vilka av grupperna som avviker. För att ta reda på detta finns det ett flertal olika metoder, men här användes *Tukey-Kramer* metoden, som är en enkel och snabb metod (Levine et al., 2001).

Först beräknas beloppet av skillnaden mellan medelvärdena

$$|\bar{X}_j - \bar{X}_{j'}| \quad \text{där } j \neq j'$$

för alla par av medelvärden. Sedan jämförs dessa skillnader med det kritiska värdet som beräknas enligt:

$$\text{kritisk gräns} = q_u \sqrt{\frac{MSW}{2} \left(\frac{1}{n_j} + \frac{1}{n_{j'}} \right)}$$

där

q_u = det övre kritiska värdet i en *Studentized range* fördelning med c frihetsgrader i täljaren och $n - c$ frihetsgrader i nämnaren (Levine et al., 2001).

n_j = antal observationer i grupp j

$n_{j'}$ = antal observationer i grupp j'

c = antal grupper

MSW = Mean Square Variance Within groups

Om skillnaden mellan två grupper medelvärden är större än det kritiska värdet så är skillnaden mellan medelvärdena signifikant.

t-test

Antag att vi har två oberoende populationer, med varsitt medelvärde (μ) och varsin varians (σ^2), representerade enligt:

Population 1	Population 2
μ_1, σ_1^2	μ_2, σ_2^2

Antag även att ett slumpmässigt stickprov med storlek n_1 respektive n_2 har tagits från population 1 respektive 2, och att de data som samlats in i varje stickprov innehåller någon variabel av intresse (t ex responsen med FFD-sonden).

Testvariabeln som används för att bestämma skillnaden mellan de två populationernas medelvärden baseras på skillnaden mellan stickprovets medelvärden ($\bar{X}_1 - \bar{X}_2$). Denna testvariabel är normalfördelad för tillräckligt stora prover. Testvariabeln för ett *Z-test* för skillnaden mellan två medelvärden är som följer (Davis, 1986):

$$Z = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$$

där

\bar{X}_j = medelvärdet av stickprovet från population $j, j = 1, 2$

μ_j = medelvärdet av population j

σ_j^2 = variansen av population j

n_j = antalet observationer i stickprovet från population j

I de flesta fall vet man inte värdet av den verkliga variansen för någon av populationerna. Den enda information som normalt finns tillgänglig är medelvärdena för stickproven (\bar{X}_1 och \bar{X}_2) och variansen för stickproven (s_1 och s_2). Om man antar att stickproven har dragits slumpmässigt och oberoende av varandra från respektive population, att populationerna är normalfördelade

delade och populationsvarianserna är lika stora ($\sigma_1^2 = \sigma_2^2$), kan man använda ett ”pooled variance” *t*-test för att bestämma om det finns en signifikant skillnad mellan de två populationernas medelvärden (Davis, 1986).

För att testa nollhypotesen (ingen skillnad) för två oberoende populationers medelvärden,

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \text{ eller } \mu_1 - \mu_2 = 0$$

mot den alternativa hypotesen att medelvärdena skiljer sig åt,

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \text{ eller } \mu_1 - \mu_2 \neq 0$$

används testvariabeln *t* för ”pooled variance” *t*-test.

$$t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{s_p^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}}$$

där

$$s_p^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)} = \text{pooled variance}$$

\bar{X}_j = medelvärdet av stickprovet från population *j*, $j = 1, 2$

μ_j = medelvärdet av population *j*

s_j^2 = variansen av population *j*

n_j = antalet observationer i stickprovet från population *j*

Detta test följer *t*-fördelningen med $n_1 + n_2 - 2$ frihetsgrader.

I ett dubbelsidigt test, för en given signifikansnivå, förkastas nollhypotesen om den beräknade testvariabeln *t* överskrider det övre kritiska värdet ($t_{+\alpha}$) från *t*-fördelningen eller understiger det undre kritiska värdet ($t_{-\alpha}$) från *t*-fördelningen. Det vill säga, H_0 förkastas inte då den beräknade testvariabeln *t* ligger inom intervallet $t_{-\alpha} < t < t_{+\alpha}$. Kritiska värden fås från en tabell över *t*-fördelningen (Davis, 1986).

I det här *t*-testet antar vi att stickproven är tagna från normalfördelade populationer med lika stora varianser. I situationer då det inte går att anta att populationerna är normalfördelade är testet robust, dvs. inte känsligt för en viss avvikelse från normalfördelningen, förutsatt att stickprovsstorleken är stor. Om populationernas varianser inte kan antas vara lika stora, eller om vi har bevis för att varianserna inte är lika stora, är det här *t*-testet olämpligt. Då finns ett *t*-test för separata varianser där båda populationernas varianser tas med i beräkningen av testvariabeln *t*. Beräkningarna i *t*-testet för separata varianser är komplicerade, men Excel kan användas för att utföra testet. För att ta reda på vilket av *t*-testen man ska använda kan man först utföra ett *F*-test för att se om de två populationernas varianser skiljer sig åt. Resultatet av ett sådant test kan vara ledande i valet av lämpligt *t*-test (Davis, 1986).

Bilaga 2. Analysresultat, innehållet av alifater och aromater i jordproverna samt beräkning av motsvarande mängd diesel.

	Prov 1A [mg/ kg TS]	Prov 1B [mg/ kg TS]	Prov 1C [mg/ kg TS]	Procentuellt innehåll enl. tidigare analys av diesel [%]	Mängd diesel i jordprov [mg]
SAND 6 000 ppm diesel					
Alifater >C8-C10	57	89	74	3,6	2037
Alifater >C10-C12	370	520	450	20,1	2222
Alifater >C12-C16	890	1300	1100	65,2	1682
Alifater >C16-C35	190	260	230	11,1	2042
S:a TEX	0,4	1,4	1,0		Medelvärde:
PAH >C10-C35	<10	<10	<10		1996

	Prov 2A [mg/ kg TS]	Prov 2B [mg/ kg TS]	Prov 2C [mg/ kg TS]	Procentuellt innehåll enl. tidigare analys av diesel [%]	Mängd diesel i jordprov [mg]
MORÄN 6 000 ppm diesel					
Alifater >C8-C10	130	120	130	3,6	3519
Alifater >C10-C12	730	680	710	20,1	3516
Alifater >C12-C16	1600	1500	1600	65,2	2403
Alifater >C16-C35	350	340	250	11,1	2823
S:a TEX	21	0,8	1,1		Medelvärde:
PAH >C10-C35	<10	<10	<10		3065

	Prov 2A [mg/ kg TS]	Prov 2B [mg/ kg TS]	Prov 2C [mg/ kg TS]	Procentuellt innehåll enl. tidigare analys av diesel [%]	Mängd diesel i jordprov [mg]
SAND 10 000 ppm diesel					
Alifater >C8-C10	110	130	130	3,6	3426
Alifater >C10-C12	580	610	720	20,1	3167
Alifater >C12-C16	1200	1300	1700	65,2	2147
Alifater >C16-C35	280	290	520	11,1	3273
S:a TEX	3,0	4,6	3,8		Medelvärde:
PAH >C10-C35	<10	<10	<10		3003

	Prov 2A [mg/ kg TS]	Prov 2B [mg/ kg TS]	Prov 2C [mg/ kg TS]	Procentuellt innehåll enl. tidigare analys av diesel [%]	Mängd diesel i jordprov [mg]
MORÄN 10 000 ppm diesel					
Alifater >C8-C10	220	220	220	3,6	6111
Alifater >C10-C12	1100	1100	1100	20,1	5473
Alifater >C12-C16	2400	2300	2300	65,2	3579
Alifater >C16-C35	510	510	500	11,1	4565
S:a TEX	4,6	3,1	2,8		Medelvärde:
PAH >C10-C35	<10	<10	<10		4932

Bilaga 3. Analysresultat, innehållet av aromater och alifater i diesel.

Ämne	Koncentration [mg/l diesel]
Alifater	1400
C5-C8	34100
C8-C10	84100
C10-C12	180400
C12-C16	300000
S:a C5-C16	61000
C16-C35	
Aromater	
Bensen	3,3
S:a TEX	403
C8-C10	6200
C10-C35	10
S:a canc PAH	<6
S:a övriga PAH	60

Bilaga 4. ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i sand med 1500, 6000 respektive 10000 ppm diesel (enhet mV).

Nollhypotes: ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna (sand 1500, 6000 respektive 10 000 ppm), dvs. $X_1 = X_2 = X_3$.

Resultat: $F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Sand 1500 ppm	20	152	7,60	20,27
Sand 6000 ppm	20	640	32,00	77,83
Sand 10000 ppm	20	1015	50,75	320,22

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	18725,63	2	9362,82	67,15	1,03E-15	3,16
Inom grupper	7948,15	57	139,44			
Totalt	26673,78	59				

Tukey-Kramer test för sand. Då skillnaden mellan medelvärdena för de olika gruppernas FFD-respons är större än det kritiska värdet, visar det att skillnaden mellan medelvärdena är statistiskt signifikant.

Tukey-Kramer		Medelvärden [mV]	
n =	60	X1 =	7,60
c =	3	X2 =	32,00
n - c =	57	X3 =	50,75
Från tabell : q =	3,406		
		Skillnad	
MSW =	139,44	X1-X2 =	24,40
		X1-X3 =	43,15
Kritiskt värde =	5,19	X2-X3 =	18,75

Bilaga 5. ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i morän med 1500, 6000 respektive 10000 ppm diesel (enhet mV).

Nollhypotes: *ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna (morän 1500, 6000 respektive 10 000 ppm), dvs. $X_1 = X_2 = X_3$.*

Resultat: *$F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.*

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Morän 1500 ppm	20	61	3,05	7,88
Morän 6000 ppm	20	195	9,75	18,26
Morän 10000 ppm	20	307	15,35	72,32

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	1516,93	2	758,47	23,11	4,47E-08	3,16
Inom grupper	1870,85	57	32,82			
Totalt	3387,78	59				

Tukey-Kramer test för morän. Då skillnaden mellan medelvärdena för de olika gruppernas FFD-respons är större än det kritiska värdet, visar det att skillnaden mellan medelvärdena är statistiskt signifikant.

Tukey-Kramer		Medelvärden [mV]	
n =	60	X1 =	3,05
c =	3	X2 =	9,75
n - c =	57	X3 =	15,35
Från tabell : q =	3,406		
		Skillnad	
MSW =	32,82	X1-X2 =	6,70
		X1-X3 =	12,30
Kritiskt värde =	2,52	X2-X3 =	5,60

Bilaga 6. ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i sand och morän med 1500 ppm diesel (enhet mV).

Visar att medelvärdet av responsen för sanden vid 1500 ppm diesel är större än medelvärdet för moränen vid 1500 ppm.

Nollhypotes: ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna (sand resp. morän), dvs. $X_1 = X_2$.

Resultat: $F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Sand 1500 ppm	20	152	7,6	20,27
Morän 1500 ppm	20	61	3,05	7,88

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	207,03	1	207,03	14,71	0,000459	4,10
Inom grupper	534,95	38	14,08			
Totalt	741,98	39				

ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i sand och morän med 6000 ppm diesel (enhet mV).
 Visar att medelvärdet av responsen för sanden vid 6000 ppm diesel är större än medelvärdet för moränen vid 6000 ppm.

Nollhypotes: ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna (sand resp. morän), dvs. $X_1 = X_2$.

Resultat: $F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Sand 6000 ppm	20	640	32,00	77,83
Morän 6000 ppm	20	195	9,75	18,26

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	4950,63	1	4950,63	103,04	2,25E-12	4,10
Inom grupper	1825,75	38	48,05			
Totalt	6776,37	39				

Forts. Bilaga 6.

*ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i sand och morän med 10000 ppm diesel (enhet mV).
Visar att medelvärdet av responsen för sanden vid 10000 ppm diesel är större än medelvärdet
för moränen vid 10000 ppm.*

*Nollhypotes: ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna
(sand resp. morän), dvs. $X_1 = X_2$.*

*Resultat: $F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.*

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Sand 10000 ppm	20	1015	50,75	320,22
Morän 10000 ppm	20	307	15,35	72,32

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	12531,6	1	12531,60	63,85	1,17E-09	4,10
Inom grupper	7458,3	38	196,27			
Totalt	19989,9	39				

Bilaga 7. ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i sand och finsand med 1500 ppm diesel (enhet mV).

Jämför medelvärdena och visar att medelvärdet är större för sanden vid 1500 ppm.

Nollhypotes: ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna (sand resp. finsand), dvs. $X_1 = X_2$.

Resultat: $F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Sand 1500 ppm	20	123	6,15	8,41
Finsand 1500 ppm	20	70	3,50	15,21

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	70,23	1	70,2	5,95	0,0195	4,10
Inom grupper	448,75	38	11,8			
Totalt	518,98	39				

ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i sand och finsand med 6000 ppm diesel (enhet mV).
 Jämför medelvärdena och visar att medelvärdet är större för sanden vid 1500 ppm.

Nollhypotes: ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna (sand resp. finsand), dvs. $X_1 = X_2$.

Resultat: $F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Sand 6000 ppm	20	698	34,9	93,29
Finsand 6000 ppm	20	492	24,6	28,88

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	1060,9	1	1060,90	17,37	0,000171	4,10
Inom grupper	2321,4	38	61,09			
Totalt	3382,3	39				

Forts. Bilaga 7.

ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i sand och finsand med 10000 ppm diesel (enhet mV). Jämför medelvärdena och visar att medelvärdet är större för sanden vid 1500 ppm.

Nollhypotes: ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna (sand resp. finsand), dvs. $X_1 = X_2$.

*Resultat: $F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.*

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Sand 10000 ppm	20	1278	63,90	368,49
Finsand 10000 ppm	20	928	46,40	71,20

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	3062,5	1	3062,50	13,93	0,000619	4,10
Inom grupper	8354,2	38	219,85			
Totalt	11416,7	39				

Bilaga 8. ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i sand med vattenhalt 3% och 11% samt 1500 ppm diesel (enhet mV).

Jämför medelvärdena och visar att medelvärdet är större vid 11% vatten.

Nollhypotes: ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna (sand 3% resp. sand 11%), dvs. $X_1 = X_2$.

Resultat: $F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Sand 1500 ppm 3%	20	64	3,2	15,85
Sand 1500 ppm 11%	20	127	6,35	15,42

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	99,23	1	99,23	6,35	0,0161	4,10
Inom grupper	594,15	38	15,64			
Totalt	693,38	39				

ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i sand med vattenhalt 3% och 11% samt 10000 ppm diesel (enhet mV). Jämför medelvärdena och visar att medelvärdet är större vid 11% vatten.

Nollhypotes: ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna (sand 3% resp. sand 11%), dvs. $X_1 = X_2$.

Resultat: $F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Sand 10000 ppm 3%	20	1171	58,55	72,85
Sand 10000 ppm 11%	20	1335	66,75	223,48

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	672,4	1	672,40	4,54	0,0397	4,10
Inom grupper	5630,3	38	148,17			
Totalt	6302,7	39				

Forts. Bilaga 8.

ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i morän med vattenhalt 3% och 11% samt 1500 ppm diesel (enhet mV). Jämför medelvärdena och visar att medelvärdet är större vid 11% vatten.

Nollhypotes: ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna (morän 3% resp. morän 11%), dvs. $X_1 = X_2$.

*Resultat: $F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.*

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Morän 1500 ppm 3%	20	6	0,30	99,23
Morän 1500 ppm 11%	20	290	14,50	70,39

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	2016,4	1	2016,40	23,78	0,0000195	4,10
Inom grupper	3222,8	38	84,81			
Totalt	5239,2	39				

ANOVA (en faktor) för FFD-responsen i morän med vattenhalt 3% och 11% samt 10000 ppm diesel (enhet mV). Jämför medelvärdena och visar att medelvärdet är större vid 11% vatten.

Nollhypotes: ingen skillnad i medelvärdet för FFD-responsen mellan de olika grupperna (morän 3% resp. morän 11%), dvs. $X_1 = X_2$.

*Resultat: $F > F_{krit}$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.
 $p < \alpha = 0,05$ dvs. förkasta nollhypotesen på 5% signifikansnivå.*

SAMMANFATTNING

Grupper	Antal	Summa	Medelvärde	Varians
Morän 10000 ppm 3%	20	31	1,55	17,50
Morän 10000 ppm 11%	20	1169	58,45	514,70

ANOVA

Variationsursprung	KvS	fg	MKv	F	p-värde	F-krit
Mellan grupper	32376,1	1	32376,10	121,67	2,09E-13	4,10
Inom grupper	10111,9	38	266,10			
Totalt	42488	39				



Statens geotekniska institut
Swedish Geotechnical Institute

SE-581 93 Linköping, Sweden

Tel: 013-20 18 00, Int + 46 13 201800

Fax: 013-20 19 14, Int + 46 13 201914

E-mail: sgi@swedgeo.se Internet: www.swedgeo.se