

NGU Rapport 92.309

Organiske miljøgifter og  
humusbundne metaller i vann

|   |                   |  |                            |  |
|---|-------------------|--|----------------------------|--|
| Rapport nr. 92.309  |                   | ISSN 0800-3416                                   | Gradering: Åpen            |  |
| Tittel:<br><b>ORGANISKE MILJØGIFTER OG HUMUSBUNDNE METALLER I VANN</b>  |                   |  |                            |  |
| Forfatter:<br>Birger Th. Andreassen   |                   | Oppdragsgiver:<br>Norges geologiske undersøkelse |                            |  |
| Fylke:  |                   | Kommune:   |                            |  |
| Kartbladnavn (M=1:250.000)  |                   | Kartbladnr. og -navn (M=1:50.000)                |                            |  |
| Forekomstens navn og koordinater:   |                   | Sidetall: 27                                     | Pris: 50,-                 |  |
| Feltarbeid utført:  |                   | Rapportdato:<br>22.12.92                         | Prosjektnr.:<br>63.2580.00 | Ansvarlig:<br><i>Kristian Bjerkeli</i> |
| <p><b>Sammendrag:</b></p> <p>Det er gjort en undersøkelse for å avklare mulighetene for å bestemme organiske miljøgifter og humusbundne metaller i vann v.hj.a. Solid Phase Extraction (SPE). Det er utført egne ekstraksjonsforsøk for henholdsvis organiske miljøgifter og humusbundne metaller. Millipores patron Sep-Pak tC18 Environmental er brukt ved ekstraksjonene.</p> <p>Forsøkene med organiske miljøgifter er utført med basis i Environmental Protection Agency's metode 525 og avgrenset til 8 komponenter innen giftgruppen Polysykliske Aromatiske Hydrokarboner (PAH). PAH ble vasket ut av patronen med diklormetan og bestemt v.hj.a. gasskromatografi/ massespektrometri (GC/MS). De av komponentene acenaften, fluoranten, naftalen, antracen, fluoren, fenantren, acenaftylen og pyren som i utgangspunktet var tilstede i prøven, ble alle ekstrahert og utvasket slik at de lot seg bestemme i eluatet fra patronen.</p> <p>Metallinnholdet i ekstrahert humus er belyst ved analyse av prøvene før og etter ekstraksjon. Bestemmelsene er utført v.hj.a. Inductively-Coupled Argon Plasma (ICAP). Innholdet av Al, Fe, Ti, Mn, Cu, Zn, Mg, Ca, Ba og Sr var i de fleste tilfeller markant lavere etter ekstraksjonen.</p> <p>Det går fram av litteraturen at SPE er tatt noe i bruk for bestemmelse av organiske miljøgifter, og i forskning på humus-stoffer og deres egenskaper.</p> <p>Undersøkelsen viser at det bør være mulig å bestemme organiske miljøgifter og humusbundne metaller i vann v.hj.a. SPE, men for å nå fram til hensiktsmessige kvantitative analyseprosedyrer vil videre studier og forsøksarbeid være nødvendig.</p> <p>Som et biprodukt av undersøkelsen er det konstatert at patronen kan avgi betydelige mengder Si, og at metallinnholdet i humusekstrakter kan være sterkt avhengig av lagringstid.</p> |                   |  |                            |  |
| Emneord:  | Vann              |  | Miljøgift                  |  |
| Kation  | Organisk geokjemi |  | Geokjemisk analyse         |  |
| Humus   |                   |  | Fagrapport                 |  |

## INNHOOLD

Side

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1.    | INNLEDNING.....  | 3  |
| 2.    | ORGANISKE MILJØGIFTER OG HUMUS I METALLIONEHOLDIG VANN.... | 3  |
| 3.    | METODER OG OPPGAVEAVGRENSING.....                          | 4  |
| 4.    | EKSPERIMENTELT.....  | 7  |
| 4.1   | ORGANISKE MILJØGIFTER.....                                 | 7  |
| 4.1.1 | UTSTYR, KJEMIKALIER M.M. OG STANDARDER.....                | 7  |
| 4.1.2 | PRØVER.....  | 8  |
| 4.1.3 | FORSØKSKJØRINGER.....                                      | 10 |
| 4.2   | HUMUSBUNDNE METALLER.....                                  | 12 |
| 4.2.1 | UTSTYR, KJEMIKALIER M.M.....                               | 12 |
| 4.2.2 | PRØVER.....  | 12 |
| 4.2.3 | FORSØKSKJØRINGER.....                                      | 14 |
| 5.    | KONKLUSJONER OG DISKUSJON.....                             | 16 |
| 5.1   | PAH .....  | 16 |
| 5.2   | HUMUSBUNDNE METALLER .....                                 | 17 |
| 5.3   | DISKUSJON .....  | 18 |
| 6.    | LITTERATURHENVISNINGER.....                                | 20 |
| 7.    | ANALYSERAPPORTER.....                                      | 21 |

### TABELLER:

|    |   |    |
|----|---|----|
| 1. | Forsøksvis bestemt PAH i vannprøver og standarder v.hj.a. SPE/GC/MS. ....   | 22 |
| 2. | Metallinnhold i blindprøver/ Milli-Q vann bestemt v.hj.a. ICAP før og etter SPE. ....                               | 23 |
| 3. | Metallinnhold i vann/ ekstrakter bestemt v.hj.a.ICAP før og etter SPE. ....   | 24 |
| 4. | Sammenstilling av gamle og nye ICAP-resultater oppnådd på vann- og syre- ekstrakter av humusprøver. 1990/1992. .... | 27 |

## 1. INNLEDNING.

Prosjektet "Organiske miljøgifter og humusbundne metaller i vann" ble godkjent i direktørkollegiet ved NGU den 21.10.91 og arbeidet påbegynt 23.01.92. Jeg begynte med humusdelen som syntest best egnet for innledende forsøk, og som relativt snart kunne forventes å gi resultater.

Bakgrunnen for prosjektet er at det i forbindelse med ionekromatografiske analyser har vært aktuelt å fjerne organisk stoff (humus), fra vann. Dette er gjort ved Solid Phase Extraction, også kalt Liquid - Solid Extraction, forkortet til h.h.v. SPE og LSE. Prosessen tilsvarende sorpsjon-trinnet i omvendt fase (reversed phase) kromatografi. Idèen om bruk av SPE ble hentet fra Johnson 1) som sier: "In order to keep the myriad of organic components of such mixtures away from the analytical column, an extraction cartridge -containing a chemically bound reversed phase (Baker Millipore) - can be used. Nonionic organic materials are retained by the packing in the cartridge that can be thrown away after use. Extraction cartridges of this type are also used during the analysis of soil extracts to protect the analytical column from humus materials." Med NGU's økende engasjement i miljøundersøkelser var det en nærliggende tanke å analysere det ekstraherte og ikke bare kaste patronen. Kanskje ville uttrekket foruten humus inneholde mer eller mindre av de organiske miljøgifter som var tilstede i vannet. Idèen ga også assosiasjoner om nye muligheter når det gjelder uorganiske analyser t.eks. bestemmelse av frie og humusbundne metaller. Ved å knytte operasjonen til prøvetaking i felt kan en minske behovet for transport og kjølelagring av store vannprøver. Kortere tid mellom prøvetaking og påbegynt analyse kan øke analysekvaliteten.

De organiske forbindelsenes natur og ekstraksjonsbetingelsene vil bestemme hvor godt forbindelsene blir ekstrahert. Analytiske og økonomiske forhold vil avgjøre hvilke komponenter som eventuelt skal bestemmes. En må anta at organiske miljøgifter fra ymse stoffkategorier kan bli ekstrahert. Det er umulig på forhånd å vite hva som vil bli et hensiktsmessig og passende utvalg for analyse i et eventuelt opplegg ved NGU. Det er et spørsmål om det vil være aktuelt å analysere på metaller i ekstrahert humus/ organisk stoff og i vannet etter ekstraksjonen, da det er uvisst hvilke, og i hvilken grad, metaller er bundet til ekstraherbare komponenter i humus og følger disse ved ekstraksjonen. Målet burde være et opplegg som gir noe i alle sammenhenger, inklusive IC-prosedyren. Prosjektet berører en svært komplisert materie, og det er ikke tatt sikte på å nå fram til et ferdig opplegg.

## 2. ORGANISKE MILJØGIFTER OG HUMUS I METALLIONEHOLDIG VANN.

Statens forurensningstilsyn (SFT) har definert begrepet miljøgift og utarbeidet en miljøgiftliste. Som ledd i en handlingsplan mot miljøgifter presentert av miljøvernminister Sissel Rønbeck og SFT den 14. okt. 1987, Gravningen 2), er giftene sortert i 4 grupper. De organiske miljøgifter omfatter et bredt spekter av organiske forbindelser. Mange av dem er klorerte hydrokarboner og endel såkalte tjærestoffer. I den 1. av de 4 nevnte grupper er det listet opp gifter som det kreves snarlige tiltak mot. Her finner en bla. stoffgruppene, dioksiner, polyklorerte bifenyler (PCB) og

polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH). Dioksiner er en populær samlebetegnelse på 210 forskjellige, men kjemisk beslektede forbindelser. Disse omfatter 75 polyklorerte dibenzo-p-dioksiner (PCDD) og 135 polyklorerte dibenzo-furaner (PCDF). For det giftigste dioksin, 2,3,7,8-tetraklor-dibenzo-p-dioksin, opereres det med et tolerabelt inntak for mennesker på maks. 35 pg pr. kg kroppsvekt pr. uke, eller altså ved 75 kg kroppsvekt, maks. 2625 pg pr. uke, tilsvarende totalt 0.000 0096 g over et liv på 70 år. Innen stoffgruppen PCB fins det 209 mulige komponenter. Noen av dem har toksikologiske effekter tilsvarende dioksiner. Endel analysepriser ligger i størrelsesorden 10000 - 30 000 kroner. Opplysningene som er basert på publikasjoner av Manø 3), Skåre 4) og Martinsen 5), reflekterer noe av den kjemiske og analytiske kompleksitet som knytter seg til organiske miljøgifter i vann. For å fullstendiggjøre bildet bør en huske at forurensede prøver i praksis vil kunne inneholde komponenter fra flere stoffgrupper. Forbindelsene kan være gifter eller ikke gifter, og de vil være blandet inn i det naturlige vanns sammensetning, der også humus vanligvis er tilstede.

Humus er et relativt resistent nedbrytningsprodukt av døde planter og dyr, dannet ved de fysiske, kjemiske og mikrobiologiske prosesser som finner sted i miljøet der råstoffet har lagt seg. Det ligger i sakens natur, at prosessene neppe kan ende opp i et veldefinert produkt, eller i en kjemisk forbindelse. Det en finner i jord, sedimenter og naturlig vann er da også humus-stoffer eller humus-substanser. Disse inndeles i de tre gruppene humic acid som er løslig i fortynnet base, men faller ut i fortynnet syre, fulvic acid som er løslig i både fortynnet base og syre, og humin som ikke lar seg ekstrahere med base fra hverken jord eller sediment. Humus-substansene er organiske forbindelser med svært kompleks struktur, og de er framdeles langt fra utforsket. Nyere separasjons- og analyse- teknikker bidrar til økt forskningsinnsats for å kaste lys over naturen til disse stoffene. Et eksempel er Krosshavns doktoravhandling 6). For detaljer om humus-substanser vises til Rankama og Sahama 7), Gjessing 8), Christman og Gjessing 9) og Beckett 10). Det skal understrekes at humus-substansene i større eller mindre grad kan binde såvel metallioner som organiske komponenter, inklusive miljøgifter. Gjessing 11) og hans referanser, spesielt avsn. 4, Reactions of humic materials, s.47. Videre vises til Sawhney og Brown 12) og Landrum et.al. 13). Sistnevntes arbeide er også interessant ut fra den synsvinkel at reverse-phase separasjonsteknikken ble nyttet for å utforske bindingen av endel organiske miljøgifter til humus- substanser i vandige løsninger. Fordelingskoeffisienter ble bestemt, idet en ved høy pH lot humuskomponentene med bundne "organic pollutants" gå igjennom kolonnen.

### 3. METODER OG OPPGAVEAVGRENSING.

Separasjon og oppkonsentrering kan gjøres på mange måter. Væske-væske ekstraksjon har vært i bruk lenge. I senere år har kromatografi blitt en viktig metode. Millipores Sep-Pak C18 patroner var valgt og brukt ved rensing av prøver for IC-analyse. Informasjonen om patronene viste at de rommet mulighet for direkte positiv utnyttelse. Spesielt syntes nyheten tC18 som var omtalt i infobrosjyrer fra Waters, å være interessant. Spesialinformasjon

fra Millipore Corporation 14) bekreftet inntrykket, da denne peker på utstrakt og økende bruk av SPE til bl.a. oppkonsentrering av organiske sporkontamineringer i vann. Her skal bare nevnes at tC18 til forskjell fra eldre C18 versjoner, tåler lenger prøvekontakttid, er brukbar over et videre pH område, og er mer egnet i tilknytning til GC og GC/MS. Det framgår også at tC18 imøtekommer kravene i EPA metode 525 15), der sidene 326-327 forøvrig også indikerer at tC18 patroner vil kunne fange opp en rekke klorerte hydrokarboner (inklusive noen klorerte bifenyler), mange pesticider, samt flere forbindelser som faller inn under betegnelsen PAH. På denne bakgrunn fant en å ville basere forsøksarbeidet på bruk av tC18, og når det gjelder organiske miljøgifter, metode 525 og GC/MS. Mot avslutningen av prosjektet ble bruk av SPE i kjemisk analyse for bestemmelse av ekstraherte komponenter ytterligere dokumentert av Tan 16) som har et 20-talls henvisninger på emnet. Hans referanseliste stadfester SPE's popularitet, og at SPE kan nyttes ved bestemmelse av endel klorholdige pesticider. Forøvrig noteres Tans sammenlikning av væske-ekstraksjon og SPE som bør studeres nærmere ved eventuelt senere arbeid og vurderinger.

NGU hadde i forbindelse med undersøkelser av forurenset grunnvann, Misund og Sæther 17), allerede innhentet PAH-holdige vannprøver og fått dem analysert på slike komponenter. Da videre analyseprisene for PAH er vesentlig rimeligere enn de en må forvente for dioksiner og PCB, valgte jeg å avgrense arbeidet med de organiske miljøgifter til PAH innenfor rammen av de komponenter som var funnet i prøve 24-Bh.3-24.05.91 fra Trandum. Det hele endte opp med en blindprøve, to fortyninger av Trandumprøven, samt to syntetisk forurensette vannprøver (standarder).

Det kunne bare være aktuelt å kjøre en modifisert metode 525. Det var tildels umulig å oppfylle alle metodens krav, og noen av dem ønsket en ikke å imøtekomme. T. eks. ble det valgt ikke å sette indre standard til vannprøvene. Metode 525 synes i visse deler alt for tung. Bl.a. er såvel ekstraksjon som eluering lagt opp på klassisk vis med skilletrakter og vaskinger. Utførelsen ble forenklet ved bruk av peristaltisk pumpe og polypropylensprøyter.

PAH-forurensningen Misund og Sæther fant i nevnte Trandumprøve er ca. 100 ganger høyere enn den som maksimalt kan forventes i grunnvann. Det vises til Fresenius, Quentin og Schneider 18) som på s. 552 i boken har veiledende nivåangivelser for PAH i vann. Prøven passer bedere inn i gruppen wastewater. Ellers nevnes at boken i avsnittene 4.2.1.1. og 4.2.1.2, presenterer både tynnskiktkromatografi og HPLC som metoder for PAH. Sterkt forurenset vann fortynges før analyse, og det tilsettes ikke indre standard. Metodene er ikke likeverdige med GC/MS, men de indikerer at skisserte modifikasjoner i metode 525 har hold i kjent analytisk tankegang og praksis.

I spørsmålet om metaller bundet til humus-stoffer som tas opp på Millipores tC18 patroner, var det gitt at analysene burde gjøres v.h.j.a. ICAP. Det kunne tenkes to veier å gå. Opptatte metaller kunne bestemmes direkte eller indirekte. Direkte analyse ville medføre en rekke kompliserende faktorer som ville kreve omfattende forundersøkelser for å finne en brukbar utvaskingsprosedyre. Indirekte bestemmelse med ICAP analyse på vannet før og etter SPE ville raskt kunne gi et innblikk i metallionenes binding til de

organiske komponenter patronen måtte ha fanget opp. Betingelsen for et godt resultat ville først og fremst være at såvel humus- som metall- innholdet i vannet var tilstrekkelig høyt og at humusens evne til opptak av metallioner var god, slik at opptaket ikke ville bli differensen mellom tilnærmet like konsentrasjoner. Indirekte bestemmelse ville være uavhengig av det vannvolum som kjøres igjennom patronen. Erfaring ville vinnes med små vannprøver og bruk av engangsspytter, samtidig som en kunne sikte seg inn på bruk av peristaltisk pumpe. Pumpe ville gi mer bekvemmelige og veldefinerte forhold og særlig være aktuell ved kjøring av større prøvevolum som kunne gi mulighet for variert og gjentatt analyse.

Ved NGU har humusholdig vann og vann- og syre- ekstrakter av humus ofte vært analysert med ICAP. Allerede innsamlede og analyserte prøver med noenlunde høye konsentrasjoner av aktuelle metaller ville være velegnet for undersøkelsen. Dersom prøvene var stabile over tilstrekkelig lang tid, kunne en supplerende analyse av prøve presset igjennom filter + patron være nok til å gi et begrep om patronens opptak av metaller. Å velge ut hensiktsmessige prøver på grunnlag av tidligere analyser lot seg ikke gjøre. Bare noen prøver fra prosjekt 63.2484.21 og prøvene i oppdragene 23/90 og 30/90 var tilgjengelige. Dette var vann- og svovelsyre- uttrekk av humus. Prøvemengdene var små. Noen større prøver ble laget ved sammensetning. For å få naturlig vann med i undersøkelsen, ble det hentet inn 3 vannprøver fra bekker til og fra Haukvannet i Trondheim. Tidligere analyse av vannet forelå ikke. Med utgangspunkt i nevnte prøvemateriale ble arbeidet avgrenset til 15 vannprøver inklusive blindprøver. (Også ekstraktene betegnes som vannprøver). Arbeidet ble fordelt på tre forsøksserier. Som følge av analyseresultater oppnådd i den første, ble en "ekstraundersøkelse" på 7 analyseprøver fra blindprøver/ Milli-Q vann lagt inn i andre forsøksserie.

#### 4. EKSPERIMENTELT.

##### 4.1 ORGANISKE MILJØGIFTER.

###### 4.1.1 UTSTYR, KJEMIKALIER M.M. OG STANDARDER.

###### Utstyr:

Graderte prøveflasker i glass m/PP-foret skrukork. (1000 ml's HNO<sub>3</sub>-flasker fra Merck.)

Prøve -flasker og -kopper i PE eller PP.

Engangssprøyter fra Braun, 2-komp., PP+PE i størrelse 10 og 5 ml.

Hamilton Mikrolitersprøyte m/fast nål, 1081000, 1710 N, 100 µl

Hamilton Mikrolitersprøyte m/fast nål, 81100, 1725 N, 250 µl

Hamilton Mikrolitersprøyte m/fast nål, 81317, 1001 LTN, 1000 µl

Finnpipetter m/Finntip (PP)

Peristaltisk pumpe type, 870202 fra B. Braun Melsungen AG,  
m/ originale pumpe-slanger av silikongummi.

Målekolber, Duran 5 ml, Pyrex 1000 ml, 500 ml o.a., alle m/PE  
propp.

Filtere, MILEX-HA 0,45 µm, SBHA 025 SB, fra Millipore.

Patroner, Sep-Pak tC18 Environmental fra Millipore.

Målesylindre, begerglass m.v. i div. størrelser.

Dramglass

Eksikator m/silicagel

Anm.: Nye engangssprøyter, prøve -flasker og -kopper, filtere og Finntips er ansett som analyserent utstyr, ellers først etter rengjøring, om nødvendig og forsvarlig også med hensiktsmessige organiske løsemidler.

###### Kjemikalier m.m.:

pH-papir pH 6.4 - 8.0 og 0.5 - 5.0

Saltsyre : Merck M. 317 p.a.

Metanol : Merck M. 6011 Pesticid kval.

Aceton : Merck M. 12 Pesticid kval.

Diklormetan: Merck M. 6054 Pesticid kval.

Acenaften : EPA No. 1, 100 µg/ ml i metanol, 5 ml.

Fluoranten : EPA No. 39, 100 µg/ ml i toluen, 5 ml.

Naftalen : EPA No. 55, 100 µg/ ml i metanol, 5 ml.

Antracen : EPA No. 78, 100 µg/ ml i toluen, 5 ml.

Fluoren : EPA No. 80, 100 µg/ ml i toluen, 5 ml.

Fenantren : EPA No. 81, 100 µg/ ml i toluen, 5 ml.

Vann: Milli-Q fra anlegg med bakteriefilter.

Anm.: Diklormetan er lagret i kjølerom, EPA-kjemikaliene i kjøleskap.

###### Standarder:

Det ble laget to multistandarder (MSTD.1 og MSTD.2) Sammensetningen var:



|            | MSTD.1<br>µg/ml | MSTD.2<br>µg/ml |
|------------|-----------------|-----------------|
| Acenaften  | 20              | 10              |
| Fluoranten | 5               | 2.5             |
| Naftalen   | 40              | 20              |
| Antracen   | 5               | 2.5             |
| Fluoren    | 5               | 2.5             |
| Fenantren  | 5               | 2.5             |

MSTD.1 ble laget via følgende overføringer til 5 ml målekolbe og fortynning til merket med aceton.

|            |                      |          |               |
|------------|----------------------|----------|---------------|
| EPA No. 1  | Acenaften i metanol: | 1.000 ml | tilsv. 100 µg |
| EPA No. 39 | Fluoranten i toluen: | 0.250 ml | tilsv. 25 µg  |
| EPA No. 55 | Naftalen i metanol : | 2.000 ml | tilsv. 200 µg |
| EPA No. 78 | Antracen i toluen :  | 0.250 ml | tilsv. 25 µg  |
| EPA No. 80 | Fluoren i toluen :   | 0.250 ml | tilsv. 25 µg  |
| EPA No. 81 | Fenantren i toluen : | 0.250 ml | tilsv. 25 µg  |

Det ble ble brukt Hamiltonsprøyter på 1000 µl og 250 µl. De metanolbaserte løsninger ble tatt ut først. Mellom hvert uttak ble sprøyten skyllet 3 ganger med diklormetan, tørket med 3 pumpinger av luft og "skyllet" med noen mikroliter av den løsning som sto for tur til uttak. For kontroll ble fortynningen gjort via uttak av 1 ml aceton med 1000 µl sprøyten. Ingen feil ble observert.

MSTD.2 ble laget ved 2 gangers fortynning av MSTD.1 med aceton i målekolbe på 5 ml. 2.50 ml av MSTD 1 ble tatt ut med regulerbar 5 ml Finnpipette. For kontroll ble fortynningen gjort via uttak av 2,50 ml aceton med samme pipette. Kontrollen avdekket feil som kunne beregnes til å ligge innenfor ± 4 %.

#### 4.1.2 PRØVER.

Det er i forsøkene benyttet 4 vannprøver:

- A. 1000 ml Milli-Q vann. Blindprøve.
- B. 962,5 ml filtrert Trandumprøve 24-Bh3-24.05.91 fortynnet til 1000 ml ved tilsats av 37.5 ml Milli-Q vann i 1000 ml målekolbe.
- C. 1000 ml Milli-Q vann, syntetisk forurenset til en standard av følgende PAH-innhold:

|            |            |
|------------|------------|
| Acenaften  | 2.000 µg/l |
| Fluoranten | 0.500 "    |
| Naftalen   | 4.000 "    |
| Antracen   | 0.500 "    |
| Fluoren    | 0.500 "    |
| Fenantren  | 0.500 "    |

D. 1000 ml Milli-Q vann, syntetisk forurenset til en standard av følgende PAH-innhold:

|            |       |      |
|------------|-------|------|
| Acenaften  | 1.000 | µg/l |
| Fluoranten | 0.250 | "    |
| Naftalen   | 2.000 | "    |
| Antracenen | 0.250 | "    |
| Fluoren    | 0.250 | "    |
| Fenantren  | 0.250 | "    |

Anmerkninger:

Prøve A ble etter oppmåling i målekolbe overført til 1000 ml's gradert Merck-flaske, og oppbevart på denne i kjølerom inntil kjøring.

Prøve B. Trandumprøven som hadde vært lagret på kjølerom siden 1991 inneholdt betydelige mengder brunt bunnfall av sannsynligvis  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Det var også noe avsetning på glassveggen øverst opp mot halsen på flasken, og endel fløt i vannets overflatehinne. Vannet mellom bunn og overflate var tilsynelatende klart, men svakt gulfarget. Det kjentes ingen lukt da proppen ble tatt av. Pumpslangens sugeende ble ført ned i flasken. Startet pumpa som var innstilt på 3 ml/min. og fylte den tomme slangen med prøve fram til Luer-overgangen som var montert på utløpsenden med tanke på filtertilkopling. Slapp ut 4 - 5 dråper. pH-papir for området 6.4 - 8.0 viste pH 7.0. Monterte filter og plasserte 1000 ml MK under filteret. Prøven ble pumpet over i kolben med nominell hastighet 800 ml/t inntil også slange og filter var tømt. Pumpingen varte i 70 min. Bare få partikler gikk inn på filteret. Merket i kolben ble nådd ved tilsats av 37.5 ml Milli-Q vann, slik at filtrert prøvevolum utgjorde 1000 - 37.5 ml = 962.5 ml. (Gjennomsnittlig pumpehastighet 13.75 ml/min. Nominell 13.33.) Den filtrerte og til 1000 ml fortynnete Trandum-prøve ble som prøve A, overført til gradert Merck-flaske og satt på kjølerom.

Prøvene C og D ble laget umiddelbart før forsøkskjøring ved å sette PAH til hver sin literporsjon Milli-Q vann som var målt opp i målekolbe, overført til gradert Merck-flaske og kjølelagret like lenge. (2 måneder). Tilsatsene var 100 µl multistandard MSTD.1 resp. MSTD.2. Det ble brukt Hamilton-sprøyte.

#### 4.1.3 FORSØKSKJØRINGER

Det er gjort 5 forsøkskjøringer nummerert 1 - 5. Hele prøven, eller del av prøven, ble pumpet igjennom en patron. Angitt pH er bestemt med pH-papir. Kjøringene omfattet:

1. Hele prøve A surgjort med 2 ml 6-M HCl. pH < 2.
2. 508 ml av prøve B. pH 7.
3. 492 ml av prøve B surgjort med 2 ml 6-M HCl. pH < 2.
4. Hele prøve C.
5. Hele prøve D surgjort med 2 ml 6-M HCl.

Hver patron ble gitt samme nummer som kjøringen den var brukt i. Volumene av prøve B i kjøringene nr. 2 og 3 ble fastlagt ved at gjennompumpet væskevolum i 3 ble målt til 504 ml og fratrukket tilsatt syre- og vannvolum, som var 2 ml + 10 ml. Volum på ikke surgjort prøve gjennom patron 2 var dermed  $1000 - 492 = 508$  ml. Det var ingen lukt å merke etter tilsatsen av syre i forbindelse med kjøring nr. 3.

#### UTFØRELSE:

Før en patron kan benyttes til SPE må den være forhåndsvåtet ("pre-wet", "flushed") med organisk løsemiddel og med vann. Prosessen blir her kalt **kondisjonering**. Patronen ble merket med kjørenummer på den røde ringen. (Svart penol). Den ble kondisjonert i passe tid før kjøring, slik at siste trinn kunne gjøres når kjøringen forøvrig var tilrettelagt. Det ble kondisjonert med utgangspunkt i metode 525 pkt. 11.3, men modifisert til konsekvent bruk av 10 ml's engangssprøyter. Det ble brukt én sprøyte for diklormetan, én for metanol og én for Milli-Q vann. Til diklormetan resp. metanol ble sprøyta altså brukt to ganger. Videre ble én sprøyte brukt for utblåsing av diklormetan med luft og én for utblåsing av metanol med luft. Disse sprøytene ble derfor også brukt to ganger. Det ble kondisjonert fram til at metanolen fra siste metanolsprøyte var blåst ut av patronen med luft, slik at bare gjennompressingen av 10 ml vann gjensto. Vannsprøyta ble fylt med vann, patronen koplet på og sprøyta lagt tilside i påvente av kjørestart.

Slangepumpas nominelle hastighet var i utgangspunktet innstilt på 180 ml/t. Det ble lagt opp til kjøring ved at innsugningsenden på klargjort pumpe slang ble ført ned i prøven. Slangen ble lagt i pumpekjeften. Filter ble montert på male Luer-overgang i slangens utløpsende, og pumpa startet. Prøven ble pumpet fram til filterets utløp som ble vendt oppover for greiest å få lufta ut. Stoppet pumpa. Med prøve stående helt ut av filterets utløpsstuss, var det klart for montering av patron og kjørestart.

Kondisjoneringen ble fullført ved at vannet i den klargjorte vannsprøyta ble presset igjennom patronen på en slik måte at istående luft ble drevet ut. Siste dråpe vann ble presset inn i patronen samtidig som sprøyta ble løsnet, slik at patronens innløpsende sto full med vann etter frakopling.

Med vann helt ut i patronens innløpsende og prøve helt ut i filterets utløpsstuss, ble patronen koplet til filteret "vann i vann". Pumpa ble startet, og nominell hastighet straks regulert opp til 470 ml/t som ga reell og foreskrevet hastighet på 500 ml/t. Når kjøringen var slutt etter gjennomskylling av patronen med 10 ml Milli-Q vann og 10 minutters gjennompuming av luft via tørr slange og hastighet 500 ml/t, ble patronen koplet ifra og lagt i merket dramglass. Plastdelen på filteremballasjen ble brukt som lokk.

Patronene fra de 3 første kjøringer ble i sine tillukkede dramglass oppbevart 5 døgn i kjøleskap, før de ble overført til eksikator. Patronene fikk ligge i åpne dramglass med glasshalsen innpå sine respektive lokk. Eksikatorene fikk stå i skap på laboratoriet, dvs. mørkt og ved romtemperatur. Tørkemidlet var silicagel med fuktighetsindikator. Etter 14 døgn i eksikatorene, dvs. 19 døgn etter ekstraksjon, ble dramglassene med patronene tatt ut av eksikatorene, påsatt lokk og overlevert til IKU for omgående utvasking med diklormetan. Dette for at PAH fra patronene kunne oppbevares i løsning inntil alle 5 påtenkte kjøringer var gjort og analysene kunne utføres på komplett serie.

Fem uker etter overleveringen av de 3 første patroner ble kjøring nr. 4 og 5 gjennomført. Patronene fra disse ble omgående lagt i eksikator som ovenfor beskrevet, og overlevert til IKU to døgn senere.

IKU vasket PAH ut av hver enkelt patron, og bestemte absoluttmengdene av den enkelte komponent. Analyserapport 1. Resultatene er satt opp for tolkning i TABELL 1.

## 4.2 HUMUSBUNDNE METALLER.

### 4.2.1 UTSTYR, KJEMIKALIER M.M.

#### Utstyr:

Prøveflasker og prøvekopper i PE eller PP m/skruløkk.  
Engangssprøyter fra Braun, 2-komp., PP + PE.  
Finnpipette m/Finntip (PP)  
Ismatec peristaltisk pumpe, J5615-62, "Mini-pumpe".  
Peristaltisk pumpe type, 870202 fra B. Braun Melsungen AG.  
Pumpeslanger av silikongummi.  
Filtre, MILEX-HA 0,45  $\mu\text{m}$ , SBHA 025 SB, fra Millipore.  
Patroner, Sep-Pak tC18 Environmental fra Millipore.  
pH-meter: ORION 701.

#### Kjemikalier m.m.:

Metanol: P.a. Merck M 6009.  
Vann : Milli-Q.

### 4.2.2 PRØVER.

#### Vannprøver:

Det er i forsøkene benyttet 15 vannprøver, inklusive ekstrakter, nummerert 1 - 15:

1. Tilførselsbekk til Haukvannets nordvestre hjørne på venstre side av Vådanvegen. (Gren til hovedbekken)
2. Tilførselsbekk til Haukvannets nordvestre hjørne på høyre side av Vådanvegen. (Hovedbekken)
3. Haukvannets utløp.
4. Sammensatt prøve av vannekstrakter av humus fra prosjekt 63.2484.21, prøvenummerene 316231, 319451, 319501, 319711 og 319801 med randomnr. 147, 175, 179, 186 resp. 188. (7.00 ml av hvert ekstrakt).
5. Milli-Q vann (blindprøve).
6. Milli-Q vann (blindprøve).
7. Milli-Q vann (blindprøve).
8. Vannekstrakt av humus. Oppdrag 23/90 prøve 10.
9. Vannekstrakt av humus. Oppdrag 23/90 prøve 16.
10. Syreekstrakt av humus. Oppdrag 30/90 prøve 10.
11. Syreekstrakt av humus. Oppdrag 30/90 prøve 15.
12. Sammensatt av hele resterende prøvemengde av prøvene 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 13 og 14 i oppdrag 23/90. pH 5.56.
13. Sammensatt av hele resterende prøvemengde av prøvene 15, 19, 20, 21, 22, 25, og 26 i oppdrag 23/90. pH 5.94.

14. Sammensatt av hele resterende prøvemengde av prøvene 2, 3, 4, 5, 8, 9, 11 og 16 i oppdrag 30/90. pH 6.05.
15. Milli-Q vann (Blindprøve).

Anmerkninger:

Prøvene nr. 1, 2 og 3 ble tatt ved direkte oppfylling av 500-ml's prøveflasker den 2/3-92.

Prøve nr. 10 inneholdt synlige muggkolonier.

Prøvene nr. 12, 13 og 14 ble laget etter at alle ekstraktene i oppdragene 23/90 og 30/90 var frigitt til formålet. (Jfr. kap. 5.2 s. 18). Hele mengden av inngående ekstrakter inklusive eventuelt sediment og mugg ble blandet. Hver av de 3 blandinger ble filtrert ved pumping med MINI-pumpen gjennom Millex-filer. Tilstopping av filteret nødvendiggjorde filterbytte ved framstillingen av prøvene 12 og 14. Det gikk med h.h.v. 4 og 3 filter. pH i de tre prøvene ble målt med pH-meter ved 21 °C, og med resultater som anført.

Analyseprøver:

37 prøver nummerert 101-115, 201-215 og 301-307.

Anmerkninger:

Opplegget med analyse av filtrert vannprøve før og etter passering av patron, ga to **analyseprøver** for hver vannprøve. Analyseprøvene ble betegnet med 3-sifrede nummer. Som første siffer ble valgt 1 for vannprøver som kun hadde passert filter, og 2 for vannprøver som hadde passert både filter og patron. Betegnelsen ble fullført med vannprøvens nummer i tosifret format.

301 -307 er 7 **ekstra** analyseprøver fra blindprøver/ Milli-Q vann, kjørt igjennom filter med påsatt patron, dvs. tilsvarende første siffer 2 ved komplett kjøring. 301 - 303 ble framstilt fra vannprøvene nr. 5, 6 og 7, og representerer en delvis omkjøring av disse. 304 - 307 ble framstilt fra en og samme, men nyuttatt prøve Milli-Q vann.

#### 4.2.3 FORSØKSKJØRINGER.

15 komplette forsøkskjøringer ble utført i tre serier som resulterte i 30 analyseprøver. I andre serie ble det tatt med 7 ekstrakjøringer som ga 7 analyseprøver. Hensikten med ekstrakjøringene var å avklare hvorvidt vannvolum benyttet ved kondisjonering av patronene hadde betydning for den utvasking av Si som ble observert allerede i første serie.

Første serie gikk over de 7 vannprøvene nr. 1 - 7. Den ga analyseprøvene nr. 101 - 107 og nr. 201 - 207.

Andre serie omfattet de 7 vannprøvene nr. 5 - 11, pluss nyuttatt porsjon Milli-Q vann. Den resulterte i 15 analyseprøver nummerert 108-111 og nr. 208-211, samt 7 ekstra analyseprøver nr. 301 - 307.

Tredje serie tellet de 4 vannprøvene nr. 12 - 15. Den ga 8 analyseprøver nummerert 112-115 og 212-215.

Prøvene ble analysert serievis, og resultatene meddelt i analyserapport 2, 3 resp. 4. Analyseresultatene fra alle 3 serier er komprimert og satt opp for tolkning i TABELL 2 og TABELL 3, der analysene fra **andre serie** er lagt inn med **uthevet tekst**.

#### UTFØRELSE:

Patronene ble kondisjonert med basis i SEP-PAK Cartridges Instruction Sheet. For C18-patroner foreskrives ca. 2 ml metanol og ca. 5 ml vann. Det ble brukt 2 - 4 ml metanol, og 5 - 50 ml Milli-Q vann. Det ble nyttet 5-ml sprøyte til metanolen. Til Milli-Q vannet ved kondisjonering, og til kjøring av vannprøver såvel gjennom bare filter som gjennom filter + patron, ble det i første serie brukt 10-ml sprøyte, senere peristaltisk pumpe. Volumene ble regulert noe etter erfaring, behov og tilgjengelig mengde vannprøve. Strømningshastigheten gjennom patronen ble holdt på 3 - 4 ml/min., unntatt i 3. serie der en satset på 1.5 ml/min. I pumpe slangens utløpsende var montert en male Luer overgang, slik at patron eller filter kunne tilkoples som på sprøyte. Analyseprøvene ble tatt imot i prøvekoppper som straks ble påskrudd lokk. Hver serie ble innlevert til analyse så snart den var komplett.

Ved pressing av vannprøve igjennom patronen, var filter montert og hele sprøyte/filter- eller slange/filter- systemet fylt med prøve før patronen ble koplet til filterets utløps-stuss. Dersom analyseprøven via bare filter allerede var produsert, var det ved bruk av peristaltisk pumpe bare å montere patronen, og hvis ikke, montere filter og fylle systemet. Var det benyttet sprøyte, måtte denne fylles opp på nytt. Den ble da fylt maksimalt ved å trekke stemplet lengst mulig forbi 10-ml merket, dvs. til totalt volum ca. 13 ml, og igjen satt inn i filteret. Patronens innhold av Milli-Q vann etter kondisjoneringen ble vasket ut og kastet. Dette ble gjort med ca. 3 ml idet sprøytens stempel ble trykket fram til 10-ml merket, eller når peristaltisk pumpe var i bruk, gjennompumping av 5 ml. Utvaskingen ble sløffet i tilfeller der vannprøven var identisk med Milli-Q vannet som ble brukt til kondisjoneringen.

**Første serie.**

Patronene ble kondisjonert med 2 - 3 ml metanol, og 5 - 6 ml Milli-Q vann fra sprøyte. Det ble brukt sprøyte til framstilling av analyseprøvene. Hver av de to analyseprøver pr. vannprøve var på ca. 10 ml.

**Andre serie.**

Patronene ble kondisjonert med 4 ml metanol. MINI-pumpen ble tatt i bruk med hvit-hvit kodet originalslange. Strømningshastighet var 3.25 ml/min.

Patronene som ble brukt på vannprøvene 5, 6 og 7 for framstilling av analyseprøvene 301, 302 og 303, likeså de for kjøring av vannprøvene nr. 8 - 11, ble sluttkondisjonert med 50 ml Milli-Q vann. De til nyuttatt Milli-Q vann som ga analyseprøvene 304 - 307 med hhv. 5, 10, 25 og 50 ml. Ved produksjon av analyseprøvene 304 - 307 var vannprøve = kondisjoneringsvannet. Analyseprøvene 301 - 307 ble alle på ca. 20 ml (fylt prøvekoppe). Tatt i betraktning at slangen skulle vaskes ut med vannprøve, og både den og filter fylles med prøve før kjøring, var vannprøvene nr. 8 - 11 små. Til forberedelse av kjøring av prøve nr. 8 ble det brukt ca. 4 ml vannprøve, før fylling av slange/filter-systemet. Analyseprøve nr. 108 ble pumpet fram først. Bare 4 ml vannprøve ble brukt til å presse kondisjoneringsvann ut av patronen før analyseprøve nr. 208 ble pumpet over. Hver av de to analyseprøvene var på ca. 5 ml.

For bl.a. å spare vannprøve ble analyseprøvene heretter framstilt i omvendt rekkefølge. Ordinære 5 ml vannprøve ble pumpet for å drive kondisjoneringsvann ut av patronen. Settene ble 209 - 109, 210 - 110 og 211 - 111. Første prøve i hvert sett var på 5 ml og den andre utgjorde resten av vannprøven som ble pumpet over etter at patronen var tatt av.

**Tredje serie.**

Alle pumpinger ble utført med Braunpumpe og Mini-pumpens rød - hvit kodede orginal-slange. Nominell innstilling var 180 ml/t, som ga reell hastighet 1,5 ml/min. Patronenene ble kondisjonert med 2 ml metanol, og ca. 20 ml Milli-Q vann (ca. 15 minutters pumping). Vannprøve nr. 15 ble kjørt først. Den var tappet umiddelbart før kjøring og direkte fra hovedreservoaret for Milli-Q vann. Analyseprøvene ble produsert i rekkefølgen 215 - 115. Utvasking av kondisjoneringsvann bortfalt, og prøvevolumene var begge på ca. 20 ml. De øvrige analyseprøver ble kjørt etter ordinær prosedyre med utvasking av kondisjoneringsvann fra patronen med 5 ml. Rekkefølgen var 212 - 112, 213 - 113 og 214 - 114. Og prøvevolumene i hvert sett 5 resp. 10 ml.



## 5. KONKLUSJONER OG DISKUSJON.

### 5.1 PAH.

IKU eluerte PAH fra hver patron og bestemte absoluttmengden av den enkelte komponent v.h.j.a. GC/MS. I tabell 1 er verdiene regnet om til konsentrasjon i de respektive vannprøver.

Blindprøven (Nr. 1) var surgjort med HCl. Med unntak av antracenen og acenaftylen, ses innslag av komponentene som var tilstede i Trandumprøven.

Trandumprøven var delt i to. Den ene del ble kjørt uten forutgående surgjøring (Nr. 2), og den andre etter tilsats av HCl (Nr. 3). Med unntak av antracenen i kjøring nr. 3, ble alle 8 komponenter gjenfunnet. I forhold til opprinnelig analyse i 1991 kom kjøringene ut slik:

Nr. 2.

acenaften 99 %, fluoranten 29 %, naftalen 17 %, antracenen 12 %, fluoren 82 %, fenantren 11 %, acenaftylen 42 % og pyren 48 %.

Nr. 3.

acenaften 18 %, fluoranten 9 %, naftalen 32 %, antracenen 0%, fluoren 17 %, fenantren 2 %, acenaftylen 71 % og pyren 20 %.

De to syntetisk forurensede vannprøver, standardene C og D, ble kjørt h.h.v. uten forutgående syretilsats (Nr. 4) og etter tilsats av HCl (Nr. 5). Alle de 6 inngående komponenter ble gjenfunnet. I forhold til standardverdi kom kjøringene ut slik:

Nr. 4.

acenaften 102 %, fluoranten 1 %, naftalen 48 %, antracenen 6%, fluoren 344 % og fenantren 19 %.

Nr. 5.

acenaften 67 %, fluoranten 0.6 %, naftalen 59 %, antracenen 5%, fluoren 44 % og fenantren 16 %.

Blindprøven ble tilsatt syre for at eventuell blindverdi iallfall ikke skulle skjules p.g.a for høy pH. På grunnlag av det foreliggende forsøksmateriale er det ikke mulig å fastslå blindverdiens årsak eller syretilsatsens betydning. Innslaget av PAH kan indikere kontaminering fra pumpe­slangen til tross for omhyggelig vasking etter bruk ved filtrering av Trandumprøven. I så fall kan det tenkes at PAH til en viss grad er tatt opp i silikonslangen og senere frigjort ved gjennom­pumping av surt vann. Blindverdiene betyr lite for en vurdering av kjøringene forøvrig. Spørsmålet må vies oppmerksomhet ved eventuelt senere undersøkelser.

Avvik mellom analyseresultatene i forsøkskjøringene (Nr. 2 og 3) og de som ble oppnådd på Trandumprøven i 1991, må tolkes med stor forsiktighet. Prøven har stått lagret i ett år. PAH innholdet kan ha forandret seg. T. eks. kan utfellingene i prøven ha revet mer eller mindre med seg og ført til lavere verdier i vannet. Bare resultatene for naftalen og acenaftylen i Nr. 2 og 3 er forenelig med tanken om et visst pH-avhengig opptak i silikonslangen, og at noe kan undras patronen av den grunn. Naftalenets forhold

underbygges i så måte av Nr. 4 og 5, men forklaringen kan kanskje være at patronen tar disse komponenten bedere opp fra sur prøve. Innslag av positiv feil kan ha forekommet, og er synlig på fluoren i Nr. 4. Resultatet for acenaften i ikke surgjort prøve, Nr. 2 og 4, stemmer svært godt overens med Trandumverdien fra 1991 resp. standardens verdi. Sammenliknende omtale av flere enkeltverdier skal ikke gis her. Det vises til tabell 1 og "gjennvinningsprosentene" ovenfor. Hovedtrenden i kjøringene av såvel Trandumprøven som standardene er lavere verdier enn de konsentrasjoner som tidligere var bestemt resp. de en laget. At trenden også gjelder standardene (Nr.4 og 5) tyder på innslag av andre og langt viktigere faktorer enn den at konsentrasjonene i Trandumprøven kan ha falt med tiden. Antakelig kan ekstraksjonsgrad og/eller utvaskingsgrad være mer eller mindre under 100%. Mange andre faktorer kan også være av betydning for de oppnådde resultater. De maks. 4 % feil i standardverdiene for prøve D som skyltes svikt i pipetteringene kan langt fra forklare de observerte avvik (Nr. 5).

**Konklusjon:** Millipores tC18 Environmental har fra nøytrale og surgjorte vannprøver fanget opp acenaften, fluoranten, naftalen, antracen, fluoren, fenantren, acenaftylen og pyren i en slik grad at de har latt seg vaske ut og analysere med GC/MS. For naftalen og acenaftylen synes gjenfinningsgraden å være størst ved ekstraksjon fra surgjort vann. De øvrige synes å komme best ut fra nøytralt vann, spesielt acenaften som kan ha en gjenfinningsgrad på 100 %.

## 5.2 HUMUSBUNDNE METALLER.

Vannprøvene ble analysert med ICAP før og etter SPE med resultater som vist i tabellene 1 og 2. Nummereringen er forklart i avsnittet anmerkninger på s. 13.

### BLINDPRØVER / MILLI-Q VANN (TABELL 2).

Milli-Q vannet synes å være fritt for samtlige elementer det er analysert på. Det er kun funnet spor av Na i de 4 prøvene og ellers sporinnslag av Ca og Mn i 3 av prøvene. Etter SPE viser analysene et markant innslag av Si i alle 11 prøver, framdeles spor av Na unntatt i 2, Ca og Mn er helt borte i 2 av prøvene og sterkt redusert i den tredje. En ser spor av Al i en prøve. Innslag av K i prøvene fra andre forsøksserie og spor av Li i 3 av dem. Andre elementer ses ikke i noen av prøvene.

### Konklusjon:

Si frigjøres og vaskes ut fra patronen. Bruk av større vannvolum ved kondisjoneringen synes til en viss grad å fjerne Si fra patronen før bruk. Lavere konsentrasjoner etter SPE indikerer opptak av Ca og Mn i patronen.

## VANN / EKSTRAKTER, TABELL 3.

Alle 11 prøver viser et betydelig høyere Si-innhold etter SPE, og tydelig lavere innhold av Al og Fe. Avgivelsen av Si fra patronen tilsvarende fra ca. 100 % av innholdet i prøven før SPE og oppover. Opptaket av Al tilsvarende 12-40 % og av Fe 18-74 %. For Ti som var påvist i bare 5 av prøvene ses et konsentrasjonsfall tilsvarende et opptak på 29-46 %. For Cu og Zn som var tilstede i 8 prøver var opptakene 29-100 % resp. 8-100 %. Mn, Mg, Ca, Ba og Sr synes i hovedtrekkene å bli tatt opp av patronen i størrelsesorden opp til 20, 10, 20, 40 resp. 20 %. Tendensen er noe uklar for Mn og Mg ved de laveste konsentrasjoner. Den er tildels også mindre tydelig for Ca. For Na og K ses ingen klar trend. Det konstateres et visst opptak av P. Andre elementer foreligger i konsentrasjoner som er så lave at deres forhold til patronen ikke gjenspeiles.

Ved sammenlikning av resultatene for analyseprøvene 108, 109, 110 og 111 med ICAP-analysene fra 1990, jfr. TABELL 4, ses et markant fall i konsentrasjon med tiden. Dette viste at anionanalyser på oppdragene 23/90 og 30/90 var uten interesse for vurdering mot de gamle kationbestemmelser, og at nye analyser av filtrert vann var nødvendig for å belyse patronens effekt.

### Konklusjon.

Millipores Sep-Pak tC18 Environmental har i varierende grad tatt opp Al, Fe, Ti, Mn, Cu, Zn, Mg, Ca, Ba og Sr fra bekkevann og ekstrakter av humus. Opptaksprosentens størrelsesorden var, for Al 12-40, Fe 18-74, Ti 29-46, Cu 29-100, Zn 8-100, og for Mn, Mg, Ca, Ba og Sr opp til 20, 10, 20, 40 resp. 20. Patronen avgir betydelige mengder Si. Bruk av større vannvolum ved kondisjoneringen synes til en viss grad å fjerne Si fra patronen før bruk. Metallinnholdet i humusekstrakter kan være sterkt avhengig av lagringstid.

### 5.3 DISKUSJON.

Undersøkelsen representerer et orienterende forsøk på å ta i bruk SPE for bestemmelse av organiske miljøgifter og humusbundne metaller i vann. Arbeidet som utgjør en første tilnærming til problematikken, kan være et grunnlag for videre framstøt på området.

Det var problematisk å finne analysert humusholdig vann som en kunne velge ut egnede prøver fra. Leirsjøen er humusholdig, men pågående anleggsarbeider gjorde det umulig å ta prøve i dennes utløp. Det ble tatt prøver i bekker til og fra Haukvannet, og ellers noen få prøver som var tilgjengelige fra gamle oppdrag. Prøvene var hverken kvalitativt eller kvantitativt ideelle. Forholdet gjenspeiler seg i analyseresultatene som viser at konsentrasjonen av interessante elementer var i minste laget. Ved eventuelt videre arbeid, bør det samarbeides grundig med hydrogeologene både når det gjelder prøvetaking og planlegging av forsøk.

Da en enkel og direkte prosedyre var en viktig del av intensjonen med arbeidet, ble spørsmålet om pH-avhengighet viet liten oppmerksomhet i denne undersøkelsen. Vann og ekstraktprøvene ble

kjørt som de var. pH ble målt i tre sammensatte ekstraktprøver, vannprøvene 12, 13 og 14. Ellers er det grunn til å anta at også pH i de øvrige prøver lå i området ca. 5 - 7. Selvom tC18 kan kjøres ved pH 4 - 7, og pH regulering kompliserer prosedyren, bør en vurdere regulering av pH til  $< 4$  eller  $> 7$  som er de anbefalte pH områder. Humus vil neppe falle ut da vann og syre ekstraheret humus er fulvic acid. Christman og Gjessing 9) s. 4. (En merker seg også at ekstraksjonsgraden ved humusekstraksjon med vann er avhengig av jordsmonnets mineralsammensetning, Gjessing 8) s. 7.) Om en betrakter humusen som kationbytter, må det antas at metalloptaket er størst ved høyere pH, idet tilførsel av  $H^+$  vil fortrenge andre kationer. Tilførsel av t.eks.  $Na^+$  vil ha tilsvarende effekt, men om NaOH tilsettes så høynes også pH. Resonnementet bekreftes av Christman og Gjessing 9), s. 5, der det sies at ved  $pH \geq 5$  er humusstoffene ioniske, mens de ved pH 2 er ikkeioniske. Og videre av s. 229, der det framgår at the "binding capacity" for  $Cu^{++}$  når en maksimumsverdi tilnærmet den teoretiske grensen for "chelating sites" bare ved høy FA konsentrasjon og høy pH (ingen protoniserte posisjoner) og lav ionestyrke. (Merk også ionestyrkeavhengigheten). Dette betyr at lav pH vil gi best opptak i patronen, men at opptatt humus vil holde mindre mengder metallioner. pH-effektene bør studeres.

Det kan være aktuelt å se på spørsmålet om direkte analyse på de metaller som tas opp av patronen sammen med humus/organisk materiale. Som i tilfellet med organiske miljøgifter vil det da være aktuelt å kjøre større vannvolum igjennom patronen. Prosedyren for kondisjonering bør også legges mer opp til den som der ble brukt, dvs. med større volum og utblåsing etter organisk løsemiddel. De små volum som ble bukt denne gangen er historisk avhengig av skrifter knyttet til de patroner som ble brukt i forbindelse med IC. Det er viktig å merke seg at patronen avgir Si og at innholdet av elementer i humusholdige prøver kan være tidsavhengig. Forholdene bør få konsekvenser også for analyse i andre sammenhenger enn i undersøkelser som denne.

Humus var indikert i noen av vannprøvene ved en skittengul - brun farge på patroninnholdet etter SPE. Små prøvevolum gjorde humusopptaket lite egnet for utvasking av metallioner med syre og etterfølgende analyse. Det ble gjort et rent kvalitativt orienterende forsøk på utvasking fra patronen som var benyttet ved produksjon av analyseprøve nr. 208. Ca. 10 ml Milli-Q ble presset gjennom. Ingen forandring skjedde med fargen som var avtagende fra topp til bunn. 1 ml HCl 1 + 1 ble presset igjennom, og etterfulgt av 5 ml Milli-Q vann. (Ved kjøring på ICAP aksepteres maks. 10 vol.% kons. HCl). Fargen lysnet noe og gikk mer i retning av gult. Eluatet syntes fargeløst. Observasjonen tydet på at stoffet satt godt. Metaller kan likevel være vasket ut. Forsøk på å løse ut fargekomponenten med 3.3 ml 90 %-tig acetonitril ga tydelig noe oppløsning og vandring. Ettervasking med vann avfarget delvis patronen.

Arbeidet med PAH ble ikke gjennomført så planmessig og med den flyt som det var ønskelig. Endel utviklet seg ved idèer under veis, og noe som følge av ytre forhold som t.eks. leveringstider på kjemikalier. Det er således tilfeldig at Merckflasker med vann ble kjølelagret i 2 måneder, at tre patroner ble oppbevart 5 døgn i kjøleskap før de ble plassert i eksikator, mens de øvrige ble lagt

direkte i eksikator. Videre også at tidene fra SPE til analyse ble som de ble.

Bemerkningene "ingen lukt" i forbindelse med Trandum- prøven beror på det forhold, at prøven luktet H<sub>2</sub>S da den ble tatt. Denne observasjonen fastslo reduserende forhold i prøven, slik at tilsats av natriumsulfitt for å redusere eventuelt klor som foreskrevet i metode 525, ble funnet unødvendig.

Finnpipetten var egentlig uegnet til uttak av MSTD1 ved framstilling til MSTD2. Hamiltonsprøyte med riktig volum og nållengde ville vært verktøyet.

Opplegget med peristaltisk pumpe fungerte bra. Dersom prosjektet skal videreføres med tanke på å finne hensiktsmessige kvantitative analyseprosedyrer, er det mange detaljer i analysen som må vurderes og gjøres til gjenstand for både litteraturstudier og eksperimentelle undersøkelser.

## 6. LITTERATURHENVISNINGER.

- 1) Edward L. Johnson (ed), Dionex Corporation Sunnyvale, California: Handbook of Ion Chromatography, 1986, s. 219.
- 2) Mona Gravningen:  
Søkelys på 19 miljøgifter, Kjemi 9/87s.12-13.
- 3) Stein Manø:  
Dioksiner - kilder og analysemetoder. Kjemi 8/87 s.24-25.
- 4) Janneche Utne Skåre: Dioksiner - hva vet vi? Kjemi 2/90 s.8.
- 5) Kari Martinsen:  
Hvordan bestemme PCB i miljøprøver? Kjemi 4/90 s. 16 -17.
- 6) Marit Krosshavn, Dr. scient. thesis: A Study of some Chemical Properties of Soil Organic Matter: The Influence of Vegetational Background and Degree of Humification on these Properties, and the Relationship between them. Department of Chemistry, University of Trondheim, AVH. 1992.
- 7) Rankama and Sahama: Geochemistry. The Univ. of Chicago Press, 1950.
- 8) Egil T. Gjessing: Physical and Chemical Characteristics of Aquatic Humus. Ann Arbor Science, 1976.
- 9) R. F. Christman and Egil T. Gjessing: Aquatic and Terrestrial Humic Materials. Ann Arbor Science, 1983
- 10) Ronald Beckett (ed.): Surface and Colloid Chemistry in Natural Waters and Water Treatment. Plenum Press, New York, 1990.

- 11) Jul Låg (Ed.). Geomedical Consequences of Chemical Composition of Freshwater, The Norwegian Academy of Science and Letters, 1987, s. 43 - 59, Egil T. Gjessing:  
The impact of humic substances in fresh water.
- 12) B. L. Sawhney and K. Brown (Editors), Soil Science Society of America, SSSA Special Publication Number 22, 1989:  
Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils.
- 13) Peter F. Landrum, Sheila R. Nihart, Brian J. Eadle and Wayne S. Gardner, Environ. Sci. Technol. 1984, 18, 187 - 192:  
Reverse-Phase Separation Method for Determining Pollutant Binding to Aldrich Humic Acid and Dissolved Organic Carbon of Natural Waters.
- 14) 1991 Millipore Corporation, Printed in U.S.A. 3/91:  
Waters Sep-Pak Trifunktional tC18 Cartridges
- 15) J. W. Eichelberger, T. D. Behymer, W. L. Budde:  
Methode 525. Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography / Mass spectrometry. Revision 2.1 (1988)  
Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268. S. 325 - 356.
- 16) Guan. H. Tan: Comparison of Solvent Extraction and Solid-phase Extraction for the Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Water.  
Analyst, 117, 1992, 1129 - 1132.
- 17) Arve Misund og Ola M. Sæther: Undersøkelse av forurenset grunn og grunnvann ved Trandum militærleir. NGU Rapport 91.228.
- 18) W. Fresenius, K. E. Quentin, W. Schneider (Eds.):  
Water Analysis. A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1988.

## 7. ANALYSERAPPORTER.

1. IKU-rapport nr. 22.1885.44/01/92. Tittel PAH i vann.
2. Intern analyserapport av 6. mar 1992, Oppdrag nr. 36/92
3. Intern analyserapport av 24. mar 1992, Oppdrag nr.41/92
4. Intern analyserapport av 6. apr 1992, Oppdrag nr. 53/92

**TABELLER**

TABELL 1

Forsøksvis bestemt PAH i vannprøver og standarder v.hj.a. SPE/GC/MS. Verdier i ng/l vann.

| PAH↓ Nr.⇒    | 1    | 2    | Trand.91 | 3    | 4    | C    | 5    | D    |
|--------------|------|------|----------|------|------|------|------|------|
| Acenaften    | 7.12 | 258  | 260      | 46.9 | 2040 | 2000 | 673  | 1000 |
| Fluoranten   | 2.46 | 7.06 | 24.6     | 2.13 | 5.53 | 500  | 1.60 | 250  |
| Naftalen     | 325  | 749  | 4380     | 1404 | 1920 | 4000 | 1170 | 2000 |
| Antracen     | -    | 3.05 | 26.0     | -    | 32.1 | 500  | 12.2 | 250  |
| Fluoren      | 4.29 | 101  | 123      | 20.9 | 1720 | 500  | 110  | 250  |
| Fenantren    | 9.91 | 33.3 | 290      | 6.99 | 93.4 | 500  | 40.6 | 250  |
| Acenaftylene | -    | 13.3 | 31.8     | 22.6 |      |      |      |      |
| Pyren        | 2.93 | 7.46 | 15.7     | 3.08 |      |      |      |      |

Nr. = kjøring nr. = patron nr.

Nr.1 representerer vannprøve A (Blindprøve).

Verdiene under Nr.2 og 3 er hver basert på kjørt del av vannprøve B. De er tilbakeregnet til Trandumprøve 24-Bh3-24.05.91 som i tabellen er lagt inn med betegnelsen "Trand.91" og analyseverdier fra 1991, Misund og Sæther 17). Nr.4 og Nr.5 representerer henh.v. C og D som er lagt inn i tabellen med sine repektive standardverdier.

TABELL 2

Metallinnhold i blindprøver/ Milli-Q vann bestemt v.hj.a.  
ICAP før og etter SPE. Resultater fra alle 3 forsøksserier.  
**Andre forsøksserie** uthevet.

M = ppm B = ppb i = < bestemmelsesgrensen.  
Parentes i kolonnen "Andre" angir påviste elementer.

| Pr.nr.     | Si            | Al       | Ca       | Na           | K             | Mn       | Andre         |
|------------|---------------|----------|----------|--------------|---------------|----------|---------------|
| 105        | i             | i        | 52.6B    | 20.6B        | i             | 7.2B     | i             |
| 205        | 5.12M         | 26.1B    | i        | 22.0B        | i             | i        | i             |
| <b>301</b> | <b>0.54M</b>  | <b>i</b> | <b>i</b> | <b>29.3B</b> | <b>679.7B</b> | <b>i</b> | <b>i</b>      |
| 106        | i             | i        | 28.9B    | 15.4B        | i             | 4.1B     | i             |
| 206        | 5.88M         | i        | i        | 11.0B        | i             | i        | i             |
| <b>302</b> | <b>0.52M</b>  | <b>i</b> | <b>i</b> | <b>13.2B</b> | <b>627.7B</b> | <b>i</b> | <b>i</b>      |
| 107        | i             | i        | i        | 14.7B        | i             | i        | i             |
| 207        | 6.16M         | i        | i        | i            | i             | i        | i             |
| <b>303</b> | <b>0.43M</b>  | <b>i</b> | <b>i</b> | <b>14.7B</b> | <b>i</b>      | <b>i</b> | <b>i</b>      |
| <b>304</b> | <b>160.8B</b> | <b>i</b> | <b>i</b> | <b>66.0B</b> | <b>1.81M</b>  | <b>i</b> | <b>i (Li)</b> |
| <b>305</b> | <b>98.6B</b>  | <b>i</b> | <b>i</b> | <b>62.4B</b> | <b>1.38M</b>  | <b>i</b> | <b>i (Li)</b> |
| <b>306</b> | <b>88.0B</b>  | <b>i</b> | <b>i</b> | <b>25.7B</b> | <b>454.3B</b> | <b>i</b> | <b>i</b>      |
| <b>307</b> | <b>91.2B</b>  | <b>i</b> | <b>i</b> | <b>37.4B</b> | <b>645.1B</b> | <b>i</b> | <b>i (Li)</b> |
| 115        | i             | i        | 44.5B    | 11.8B        | i             | 10.3B    | i             |
| 215        | 315.B         | i        | 33.7B    | i            | i             | 4.7B     | i             |

Tabellen er basert på data fra:

- 36/92. ICAP-rap. av 06.03.92. ( Første forsøksserie )
- 41/92. ICAP-rap. av 24.03.92. ( **Andre forsøksserie** )
- 53/92. ICAP-rap. av 24.04.92. ( Tredje forsøksserie )

Analyseprøvene 301, 302 og 303 fra vannprøvene 5, 6 resp. 7. Hver prøve via filter+patron. (Hver patron kondisjonert med 50 ml vann).

Analyseprøvene 304-307 fra ett og samme, men nytt Milli-Q vann uttak. Hver prøve via filter+patron. ( Kondisjonert med 5, 10, 25 resp. 50 ml vann).



TABELL 3

Metallinnhold i vann/ ekstrakter bestemt v.hj.a.ICAP før og etter SPE.

Resultater fra alle 3 forsøksserier. **Andre forsøksserie** uthevet.

M = ppm    B = ppb    i = < bestemmelsesgrensen.  
Parentes i kolonnen "Andre" angir påviste elementer.

Diff. = Konsentrasjonsfall ved passering igjennom patronen.  
%        = Konsentrasjonsfallet i prosent.

Tabellen er basert på data fra:

36/92. ICAP-rap. av 06.03.92. ( Første forsøksserie )  
41/92. ICAP-rap. av 24.03.92. ( **Andre forsøksserie** )  
53/92. ICAP-rap. av 24.04.92. ( Tredje forsøksserie )

Unntak er verdier ved stjernemerkeprøvenummer.

\* = verdier beregnet i sammensatt prøve ut fra tidligere analyser.

\*\* = resultater oppnådd ved analyser utført på ekstraktene i 1990.

Unntaksverdiene er lagt inn for orientering, og de er ikke nyttet i Diff.-beregninger.

Tabellen spenner over to deler, fordelt med del 1, resp. del 2 på de følgende 2 sider.

TABELL 3

1. del. Forklarende tekst på foranstående side.

| Pr.nr. | Si     | Al     | Fe     | Ti     | Mg     | Ca     | Na     | K      |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 101    | 1.58M  | 70.1B  | 109.1B | i      | 1.40M  | 15.02M | 6.24M  | i      |
| 201    | 3.06M  | 41.8B  | 41.7B  | i      | 1.39M  | 15.27M | 6.32M  | i      |
| Diff.: | -1.48M | 28.3B  | 67.4B  |        | 0.01M  | -0.25M | -0.08M |        |
| %      | -94    | 40     | 62     | -      | 1      | -1.7   | -1.3   | -      |
| 102    | 1.16M  | 35.8B  | 100.7B | i      | 1.11M  | 14.22M | 5.48M  | i      |
| 202    | 3.33M  | 26.3B  | 26.0B  | i      | 1.13M  | 14.23M | 5.46M  | i      |
| Diff.: | -2.17M | 9.5B   | 74.7B  |        | -0.02M | -0.01M | 0.02M  |        |
| %      | -187   | 27     | 74     | -      | -2     | -0.1   | 0.4    | -      |
| 103    | 1.22M  | 40.3B  | 62.5B  | i      | 1.16M  | 13.45M | 5.88M  | i      |
| 203    | 4.14M  | 35.5B  | 26.0B  | i      | 1.19M  | 13.54M | 5.89M  | i      |
| Diff.: | -2.92M | 4.8B   | 36.5B  |        | -0.03M | -0.09M | -0.01M |        |
| %      | -239   | 12     | 58     | -      | -3     | -0.7   | -0.2   | -      |
| 104 *  | 357.0B | 1.80M  | 239.1B | 23.4B  | 1.31M  | 2.58M  | 3.56M  | 4.35M  |
| 104    | 381.8B | 1.09M  | 157.9B | i      | 1.23M  | 2.58M  | 3.45M  | 3.03M  |
| 204    | 4.74M  | 667.8B | 111.1B | i      | 1.10M  | 2.31M  | 3.48M  | 3.18M  |
| Diff.: | -4.36M | 422.2B | 46.8B  |        | 0.13M  | 0.27M  | -0.03M | -0.15M |
| %      | -1142  | 39     | 30     | -      | 1      | 10.5   | -0.9   | -5.0   |
| 8 **   | 17.0M  | 243.M  | 30.0M  | 1.05M  | 219.M  | 325.M  | 104.M  | 369.M  |
| 108    | 1.10M  | 13.8M  | 1.84M  | 58.5B  | 14.5M  | 22.1M  | 8.12M  | 27.1M  |
| 208    | 3.29M  | 11.1M  | 1.42M  | 36.7B  | 13.2M  | 19.4M  | 8.16M  | 26.9M  |
| Diff.: | -2.19M | 2.7M   | 0.42M  | 21.8B  | 1.3M   | 2.7M   | -0.04M | 0.2M   |
| %      | -200   | 20     | 23     | 37     | 9      | 12     | -0.5   | 1      |
| 9 **   | 12.2M  | 233.M  | 28.1M  | 875.B  | 209.M  | 308.M  | 101.M  | 375.M  |
| 109    | 335.B  | 6.84M  | 769.B  | 24.5B  | 8.06M  | 12.2M  | 4.63M  | 16.4M  |
| 209    | 3.18M  | 5.10M  | 558.B  | 13.8B  | 7.31M  | 10.4M  | 4.55M  | 16.2M  |
| Diff.: | -2.85M | 1.74M  | 211.B  | 10.7B  | 0.75M  | 1.8M   | 0.08M  | 0.2M   |
| %      | -850   | 25     | 27     | 44     | 9      | 15     | 2      | 1      |
| 10 **  | 15.9M  | 219.M  | 24.8M  | 1.39M  | 190.M  | 285.M  | 106.M  | 327.M  |
| 110    | 997.B  | 11.4M  | 1.58M  | 50.0B  | 11.9M  | 18.3M  | 7.85M  | 23.0M  |
| 210    | 4.02M  | 9.69M  | 1.30M  | 35.6B  | 11.2M  | 16.6M  | 7.87M  | 23.3M  |
| Diff.: | -3.02M | 1.7M   | 0.28M  | 14.4B  | 0.7M   | 1.7M   | -0.02M | -0.3M  |
| %      | -300   | 15     | 18     | 29     | 6      | 9      | -0.3   | -1.3   |
| 11 **  | <150.M | 225.M  | 77.1M  | 3.60M  | 383.M  | 0.17%  | 73.1M  | 499.M  |
| 111    | i      | 227.B  | 91.2B  | i      | 605.B  | 2.79M  | 189.B  | 260.B  |
| 211    | 3.13M  | 151.B  | 60.8B  | i      | 618.B  | 2.72M  | 204.B  | i      |
| Diff.: | -3.13M | 76.B   | 30.4B  | -      | -13.B  | 0.07M  | -15.B  | 260.B  |
| %      | -∞     | 33     | 33     | -      | -2     | 3      | -8     | 100    |
| 112    | 417.B  | 5.95M  | 1.46M  | 41.6B  | 7.85M  | 18.7M  | 4.03M  | 25.4M  |
| 212    | 1.54M  | 4.40M  | 1.08M  | 26.5B  | 6.96M  | 15.7M  | 4.02M  | 25.3M  |
| Diff.: | -1.12M | 1.55M  | 0.38M  | 15.1B  | 0.89M  | 3.0M   | 0.01M  | 0.1M   |
| %      | -269   | 26     | 26     | 36     | 11     | 16     | 0.25   | 0.39   |
| 113    | 85.2B  | 1.70M  | 379.B  | <10.0B | 2.42M  | 5.28M  | 1.35M  | 7.08M  |
| 213    | 771.B  | 1.13M  | 265.B  | <10.0B | 2.16M  | 4.52M  | 1.37M  | 7.32M  |
| Diff.: | -686.B | 0.57M  | 114.B  | -      | 0.26M  | 0.76M  | -0.02M | -0.24M |
| %      | -805   | 34     | 30     | -      | 11     | 14     | -1.5   | 3.4    |
| 114    | 424.B  | 5.47M  | 1.30M  | 38.5B  | 8.12M  | 18.0M  | 4.02M  | 23.7M  |
| 214    | 1.31M  | 3.39M  | 0.92M  | 20.8B  | 7.21M  | 15.0M  | 4.02M  | 23.3M  |
| Diff.: | -0.89M | 2.08M  | 0.38M  | 17.7B  | 0.91M  | 3.0M   | 0.00M  | 0.4M   |
| %      | -210   | 38     | 29     | 46     | 11     | 17     | 0.00   | 1.7    |

(Fortsetter med del 2 på neste side.)

TABELL 3.

2. del. Fortsatt fra 1. del forrige side.

| Pr.nr. | Mn     | P      | Cu    | Zn    | Ba     | Sr    | Andre        |
|--------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|--------------|
| 101    | 34.1B  | i      | i     | i     | 4.0B   | 16.4B | i            |
| 201    | 36.3B  | i      | i     | i     | 3.0B   | 16.8B | i            |
| Diff.: | -2.2B  |        |       |       | 1.0B   | -0.4B |              |
| %      | -6     | -      | -     | -     | 25     | -2    | -            |
| 102    | 13.5B  | i      | i     | i     | 4.6B   | 13.7B | i            |
| 202    | 12.8B  | i      | i     | i     | 4.3B   | 13.7B | i            |
| Diff.: | 0.7B   |        |       |       | 0.3B   | 0.0B  |              |
| %      | 5      | -      | -     | -     | 6      | 0     | -            |
| 103    | 13.4B  | i      | i     | i     | 4.3B   | 14.0B | i            |
| 203    | 14.5B  | i      | i     | i     | 4.3B   | 13.9B | i            |
| Diff.: | -1.1B  |        |       |       | 0.0B   | 0.1B  |              |
| %      | -8     | -      | -     | -     | 0      | 1     | -            |
| 104 *  | 404.6B | 658.0B | 1.7B  | 5.7B  | 9.3B   | 16.1B | i            |
| 104    | 340.2B | 166.6B | 4.1B  | 6.3B  | 4.3B   | 13.3B | i            |
| 204    | 287.8B | 167.4B | i     | i     | 3.0B   | 11.6B | i            |
| Diff.: | 52.4B  | -0.8B  | 4.1B  | 6.3B  | 1.3B   | 1.7B  |              |
| %      | 15     | -0.5   | 100   | 100   | 30     | 13    | -            |
| 8 **   | 60.8M  | -      | 543.B | 1.79M | 811.B  | 2.09M | i (Co,Mo)    |
| 108    | 4.07M  | 2.02M  | 44.7B | 120.B | 41.3B  | 133.B | i (Co,V,B,Y) |
| 208    | 3.56M  | 1.54M  | 27.3B | 103.B | 34.3B  | 117.B | i (Co,V,B,Y) |
| Diff.: | 0.44M  | 0.48M  | 17.4B | 17.B  | 7.0B   | 16.B  |              |
| %      | 11     | 24     | 39    | 14    | 17     | 12    |              |
| 9 **   | 53.3M  | -      | 467.B | 1.79M | 757.B  | 2.00M | i (Mo)       |
| 109    | 35.5B  | 1.78M  | 22.2B | 28.7B | 20.1B  | 72.4B | i (B)        |
| 209    | 38.1B  | 1.39M  | 13.8B | 26.3B | 15.1B  | 61.8B | i (B)        |
| Diff.: | -2.6B  | 0.39M  | 8.4B  | 2.4B  | 5.0B   | 10.6B |              |
| %      | -7     | 22     | 38    | 8     | 25     | 15    |              |
| 10 **  | 56.1M  | -      | 718.B | 1.49M | 705.B  | 1.81M | i (Mo)       |
| 110    | 3.55M  | 1.71M  | 37.7B | 73.2B | 38.6B  | 109.B | i (Co,V,B,Y) |
| 210    | 3.22M  | 1.50M  | 27.5B | 64.0B | 33.2B  | 99.8B | i (Co,V,B,Y) |
| Diff.: | 0.33M  | 0.21M  | 10.2B | 9.2B  | 5.4B   | 9.2B  |              |
| %      | 9      | 12     | 27    | 13    | 14     | 8     |              |
| 11 **  | 240.M  | -      | 4.10M | 7.25M | <12.5M | 14.8M | i            |
| 111    | 400.B  | 439.B  | 5.9B  | 22.7B | 16.8B  | 22.7B | i            |
| 211    | 404.B  | 424.B  | 4.2B  | 5.8B  | 14.8B  | 22.4B | i            |
| Diff.: | -4.B   | 15.B   | 1.7B  | 16.9B | 2.0B   | 0.3B  |              |
| %      | -1     | 3      | 29    | 74    | 12     | 1     |              |
| 112    | 1.27M  | 7.89M  | 22.3B | 124.B | 91.1B  | 124.B | i (V,B)      |
| 212    | 1.04M  | 7.14M  | 12.5B | 73.6B | 67.6B  | 101.B | i (V,B)      |
| Diff.: | 0.23M  | 0.75M  | 9.8B  | 51.B  | 23.5B  | 23.B  |              |
| %      | 18     | 10     | 44    | 41    | 26     | 19    |              |
| 113    | 480.B  | 2.70M  | 5.6B  | 52.4B | 25.5B  | 36.0B | i (V,B)      |
| 213    | 400.B  | 2.54M  | 3.1B  | 38.1B | 16.2B  | 29.9B | i (V,B)      |
| Diff.: | 80.B   | 0.16M  | 2.5B  | 14.3B | 9.3B   | 6.1B  |              |
| %      | 17     | 6      | 45    | 27    | 36     | 17    |              |
| 114    | 2.35M  | 7.44M  | 21.2B | 109.B | 75.9B  | 115.B | i (V,B)      |
| 214    | 1.93M  | 6.69M  | 12.5B | 77.4B | 55.2B  | 92.9B | i (V,B)      |
| Diff.: | 0.42M  | 0.75M  | 8.7B  | 32.B  | 20.7B  | 22.B  |              |
| %      | 18     | 10     | 41    | 29    | 27     | 19    |              |

TABELL 4

Sammenstilling av gamle og nye ICAP-resultater oppnådd på vann- og syre- ekstrakter av humusprøver. 1990/1992.

M = ppm B = ppb i = < bestemmelsesgrensen.  
Parentes i kolonnen "Andre" angir påviste elementer.

| Pr.nr.     | Si           | Al           | Fe           | Ti           | Mg           | Ca           | Na           | K            |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 8 **       | 17.0M        | 243.M        | 30.0M        | 1.05M        | 219.M        | 325.M        | 104.M        | 369.M        |
| <b>108</b> | <b>1.10M</b> | <b>13.8M</b> | <b>1.84M</b> | <b>58.5B</b> | <b>14.5M</b> | <b>22.1M</b> | <b>8.12M</b> | <b>27.1M</b> |
| 9 **       | 12.2M        | 233.M        | 28.1M        | 875.B        | 209.M        | 308.M        | 101.M        | 375.M        |
| <b>109</b> | <b>335.B</b> | <b>6.84M</b> | <b>769.B</b> | <b>24.5B</b> | <b>8.06M</b> | <b>12.2M</b> | <b>4.63M</b> | <b>16.4M</b> |
| 10 **      | 15.9M        | 219.M        | 24.8M        | 1.39M        | 190.M        | 285.M        | 106.M        | 327.M        |
| <b>110</b> | <b>997.B</b> | <b>11.4M</b> | <b>1.58M</b> | <b>50.0B</b> | <b>11.9M</b> | <b>18.3M</b> | <b>7.85M</b> | <b>23.0M</b> |
| 11 **      | <150.M       | 225.M        | 77.1M        | 3.60M        | 383.M        | 0.17%        | 73.1M        | 499.M        |
| <b>111</b> | <b>i</b>     | <b>227.B</b> | <b>91.2B</b> | <b>i</b>     | <b>605.B</b> | <b>2.79M</b> | <b>189.B</b> | <b>260.B</b> |

| Pr.nr.     | Mn           | P            | Cu           | Zn           | Ba           | Sr           | Andre               |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|
| 8 **       | 60.8M        | -            | 543.B        | 1.79M        | 811.B        | 2.09M        | i (Co,Mo)           |
| <b>108</b> | <b>4.07M</b> | <b>2.02M</b> | <b>44.7B</b> | <b>120.B</b> | <b>41.3B</b> | <b>133.B</b> | <b>i (Co,V,B,Y)</b> |
| 9 **       | 53.3M        | -            | 467.B        | 1.79M        | 757.B        | 2.00M        | i (Mo)              |
| <b>109</b> | <b>35.5B</b> | <b>1.78M</b> | <b>22.2B</b> | <b>28.7B</b> | <b>20.1B</b> | <b>72.4B</b> | <b>i (B)</b>        |
| 10 **      | 56.1M        | -            | 718.B        | 1.49M        | 705.B        | 1.81M        | i (Mo)              |
| <b>110</b> | <b>3.55M</b> | <b>1.71M</b> | <b>37.7B</b> | <b>73.2B</b> | <b>38.6B</b> | <b>109.B</b> | <b>i (Co,V,B,Y)</b> |
| 11 **      | 240.M        | -            | 4.10M        | 7.25M        | <12.5M       | 14.8M        | i                   |
| <b>111</b> | <b>400.B</b> | <b>439.B</b> | <b>5.9B</b>  | <b>22.7B</b> | <b>16.8B</b> | <b>22.7B</b> | <b>i</b>            |

\*\* angir at resultatene er fra 1990 og hentet fra analyserapporten for 23/90 og 30/90 (jfr. vannprøveoversikten) via TABELL 3, hvorfra også verdiene for de korresponderende prøver 108 - 111 er tatt.